

Evaluación del Grafeno Modificado Químicamente para Separación de Emulsiones
mediante Dinámica Molecular.

Claudia Alejandra Cajicá Trillos

Trabajo de Grado para optar al título de Química

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias

Codirector

Leonardo Muñoz Rugeles

Doctor en Ciencias

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A Dios.

Por todas sus bendiciones.

A mi abuela.

Por apoyarme hasta su último día.

Su fe y amor me motivaron.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular, la Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Química por permitirme acceder a una universidad de calidad.

Al centro de super cómputo de la Universidad Industrial de Santander, por permitirme hacer uso de sus recursos computacionales para la realización de este proyecto.

Al profesor Enrique Mejía Ospino, por la confianza brindada y su apoyo incondicional.

A Leonardo Muñoz Rugeles, por su guía, dedicación y motivación.

Al doctor Jorge Martín del Campo y a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por los recursos brindados al proyecto: Proyecto de Investigación Regular con código LANCAD-UNAM-DGTIC-270..

A mi Familia, por siempre creer en mi y motivarme a continuar, en especial a mi mamá y mis hermanos. A Mis compañeros, Daniela, Andrea, Maria Fernanda, Vanessa, Marlon y Juan Camilo que me acompañaron durante mi formación y me regalaron los mejores recuerdos.

A Brayan Arenas por todo el amor, la paciencia y la motivación. A su familia por su apoyo incondicional y acogimiento.

Tabla de Contenido

Introducción	16
1 Objetivos	19
1.1 Objetivo general	19
1.2 Objetivos específicos	19
2 Marco teórico	20
2.1 Emulsiones	20
2.1.1 Emulsiones directas e inversas	20
2.1.2 Emulsiones convencionales vs. Pickering	20
2.2 Tensión Interfacial y Superficial	23
2.2.1 Perspectiva macroscópica	23
2.2.2 Perspectiva microscópica	24
2.3 Ángulo de contacto	25
2.4 Grafeno y óxido de grafeno	26
2.5 Simulaciones de Dinámica Molecular	29
2.5.1 Campo de fuerzas	30
3 Metodología	35
3.1 Modelos moleculares y campos de fuerza	35
3.1.1 Modelo de asfalteno	35
3.1.2 Modelo de óxido de grafeno	36
3.1.3 Modelo de óxido de grafeno reducido	38
3.1.4 Modelo del agua	39

3.1.5	Modelo del aceite	39
3.2	Condiciones de simulación	40
3.2.1	Validación de los parámetros	40
3.2.2	Ángulo de contacto	40
3.2.3	Tensión interfacial	41
4	Análisis de resultados y discusión	44
4.1	Validación de los parámetros	44
4.2	Ángulo de contacto	47
4.2.1	Óxido de grafeno reducido	48
4.2.2	Óxido de grafeno	51
4.3	Tensión interfacial	54
4.3.1	Agua/tolueno	54
4.3.2	Agua/VO-79/tolueno	56
4.3.3	Agua/GO/tolueno	58
4.3.4	Agua/rGO/tolueno	62
4.3.5	Agua/GO/VO-79/tolueno	64
4.3.6	Agua/rGO/VO-79/tolueno	68
4.4	Perfiles de densidad	70
4.4.1	Agua/VO-79/tolueno	71
4.4.2	Agua/GO/tolueno	71
4.4.3	Agua/rGO/tolueno	73
4.4.4	Agua/GO/VO-79/tolueno	73
4.4.5	Agua/rGO/VO-79/tolueno	74

SEPARACIÓN DE EMULSIONES CON MATERIALES GRAFÉNICOS	6
---	----------

5 Conclusiones	76
-----------------------	-----------

6 Recomendaciones	77
--------------------------	-----------

Referencias Bibliográficas	78
-----------------------------------	-----------

Apéndice	86
-----------------	-----------

Lista de Tablas

Tabla 1	Tipos de átomos de carbono en la hoja GO.	37
Tabla 2	Tipos de átomos de oxígeno en la hoja GO.	37
Tabla 3	Tipos de átomos de hidrógeno en la hoja GO.	37

Lista de Figuras

Figura 1	Representación esquemática de las emulsiones (a) directas e (b) inversas estabilizadas por un emulsionante.	21
Figura 2	Tipos de surfactantes típicos: La cabeza hidrófila puede ser iónica, anfotérica o no iónica.	22
Figura 3	Dispersabilidad de una partícula coloidal en la fase acuosa según su ángulo de contacto con el agua.	23
Figura 4	Representación esquemática de la interfase entre líquido-vapor.	24
Figura 5	Representación esquemática del ángulo de contacto formado entre una superficie y una gota de agua.	25
Figura 6	(a) Monocapa de grafeno, la presencia de dobles enlaces en resonancia permite el apilamiento. (b) Apilamiento entre capas de grafeno.	27
Figura 7	Oxidación del grafeno para obtención del óxido de grafeno.	29
Figura 8	Interacciones enlazantes: contribución del estiramiento del enlace, flexión de ángulos, torsiones de diedros y ángulos impropios.	31
Figura 9	Potencial de Lennard-Jones para interacciones de dos átomos.	33
Figura 10	Estructura molecular y tipos de átomos del modelo de asfalteno, VO-79. .	36
Figura 11	Modelo de una hoja de óxido de grafeno e identificación de los grupos oxidados.	37
Figura 12	Estructura molecular y tipos de átomos del grafeno saturado en los bordes.	38
Figura 13	Estructura molecular y tipos de átomos del tolueno.	39
Figura 14	Representaciones esquemáticas de los tipos de sistemas generados para las simulaciones.	42

Figura 15	Energía potencial en función del tiempo para el GO de relación C/O de (a) 2.0, (b) 2.5 y (c) rGO de dimensiones 2x2 nm ²	44
Figura 16	Energía potencial en función del tiempo para el GO de relación C/O de (a) 2.0, (b) 2.5 y (c) rGO de dimensiones 2x3 nm ²	45
Figura 17	Energía potencial en el tiempo de la molécula de tolueno.	46
Figura 18	Energía potencial en el tiempo de la molécula de VO-79.	46
Figura 19	Temperatura en el tiempo de las moléculas en la etapa NVT.	47
Figura 20	Deposición de la gota de agua (azul) sobre el rGO a través del tiempo: (a) configuración inicial (t=0 ns), (b) deposición de la gota (t=0.1 ns) y (c) configuración final del sistema (t=10 ns).	49
Figura 21	Perfil de densidad de masa de la gota sobre la superficie del rGO.	49
Figura 22	Contorno de la gota (a) izquierda y (b) derecha del sistema agua/rGO y sus respectivas regresiones y rectas tangentes.	50
Figura 23	Deposición de la gota de agua (azul) sobre el GO de relación C/O 2.0 a través del tiempo: (a) configuración inicial (t=0 ns), (b) y (c) deposición de la gota (t=0.1 y 1 ns) y (d) configuración final del sistema (t=10 ns).	51
Figura 25	Perfil de densidad de masa de la gota sobre la superficie de GO con relación C/O: (a) 2.0 y (b) 2.5	52
Figura 24	Deposición de la gota de agua (azul) sobre el GO de relación C/O 2.5 a través del tiempo: (a) configuración inicial (t=0 ns), (b) y (c) deposición de la gota (t=0.1 y 1 ns) y (d) configuración final del sistema (t=10 ns).	52
Figura 26	Ángulos de contacto del rGO, GO con relación C/O de 2.0 y 2.5 con la gota de agua.	53

Figura 27	Energía potencial en función del tiempo del sistema agua/tolueno en las etapas de equilibrio NVT y NPT.	54
Figura 28	Temperatura en función del tiempo del sistema agua/tolueno en las etapas de equilibrio NVT y NPT.	55
Figura 29	Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/tolueno usando el campo de fuerza OPLS-AA y modelo del agua SPC (línea roja), y valor experimental reportado (línea azul punteada).	55
Figura 30	Configuración (a) inicial (t=0 ns) y (b) final (t=38 ns) del sistema agua/VO-79/tolueno.	56
Figura 31	Configuración final (t=38 ns) del VO-79 en la interfase agua/VO-79/tolueno.	57
Figura 32	Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/VO-79/tolueno con 8, 16 y 20 moléculas de VO-79.	58
Figura 33	Configuración (a) inicial (t=0 ns) y (b) final (t=38 ns) del sistema agua/GO/tolueno.	59
Figura 34	Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/GO/tolueno con 2, 6 y 10 hojas de GO de dimensiones 2x2 nm ² y relación C/O de 2.0. . .	59
Figura 35	Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/GO/tolueno con 2, 6 y 10 hojas GO de dimensiones 2x2 nm ² y relación C/O de 2.5. . . .	60
Figura 36	Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/GO/tolueno con 2, 6 y 10 hojas GO de dimensiones 2x3 nm ² y relación C/O de 2.0. . . .	61
Figura 37	Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/GO/tolueno con 2, 6 y 10 hojas GO de dimensiones 2x3 nm ² y relación C/O de 2.5. . . .	61
Figura 38	Configuración (a) inicial (t=0 ns) y (b) final (t=38 ns) del sistema agua/rGO/tolueno.	62

Figura 39	Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/rGO/tolueno con 2, 6 y 10 hojas rGO de dimensiones 2x2 nm ²	63
Figura 40	Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/GO/tolueno con 2, 6 y 10 hojas rGO de dimensiones 2x3 nm ²	63
Figura 41	Tensión interfacial en función del tiempo de los sistemas agua y tolueno en presencia de 16 moléculas de VO-79 y 2 hojas de GO con relación C/O 2.0.	64
Figura 42	Tensión interfacial en función del tiempo de los sistemas agua y tolueno en presencia de 16 moléculas de VO-79 y 2 hojas de GO con relación C/O 2.5.	65
Figura 43	Simulación del sistema agua/2 GO2x3-2.5/16 VO-79/tolueno: (a) caja de simulación de la configuración final de la simulación (t=38 ns), (b) interacciones entre el VO-79 y el borde del GO, (c) y (d) interacciones del VO-79 y el plano del GO.	67
Figura 44	Simulación del sistema agua/2 rGO2x3/16 VO-79/tolueno: (a) adsorción del VO-79 en láminas de rGO y (b) rompimiento de la película protectora.	69
Figura 45	Simulación del sistema agua/2 rGO2x3/16 VO-79/tolueno: (a) caja de simulación de la configuración final de la simulación (t=38 ns), (b) interacciones entre el VO-79 y el rGO formando una película en la interfase.	69
Figura 46	Tensión interfacial en función del tiempo de los sistemas agua y tolueno en presencia y ausencia de 16 moléculas de VO-79 y 2 hojas de rGO	70
Figura 47	Perfil de densidad de masa del sistema agua/VO-79/tolueno: agua/16 VO-79/tolueno.	71
Figura 48	Perfil de densidad de masa de sistemas agua/GO/tolueno: agua/2 GO2x2-2.0/tolueno (izquierda) y agua/2 GO2x2-2.5/tolueno (derecha).	72
Figura 49	Perfil de densidad de masa de sistemas agua/rGO/tolueno.	73

- Figura 50 Perfil de densidad de masa de sistemas agua/2 GO 2x3-2.0/16 VO-79/tolueno. 74
- Figura 51 Perfil de densidad de masa de sistemas agua/2 GO 2x3-2.5/16 VO-79/tolueno. 74
- Figura 52 Perfil de densidad de masa del sistema agua/2 rGO 2x3/16 VO-79/tolueno. 75

Lista de Apéndice

Apéndice A. Ángulo de contacto	86
Apéndice B. Tensión interfacial	87
Apéndice C. Perfiles de densidad	90
Apéndice D. Parámetros de las moléculas	92

Resumen

Título: Evaluación del Grafeno Modificado Químicamente para Separación de Emulsiones mediante Dinámica Molecular.*

Autor: Claudia Alejandra Cajicá Trillos [†].

Palabras claves: Dinámica molecular (MD), demulsificación, óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO), violantrona-79 (VO-/79) .

Descripción: Investigaciones experimentales y computacionales han demostrado que los materiales basados en grafeno pueden utilizarse como agentes demulsificantes. Sin embargo, su mecanismo de demulsificación continúa en investigación. En este trabajo se utilizó dinámica molecular para evaluar el efecto del GO y rGO en la tensión interfacial de emulsiones de agua y aceite estabilizadas por un modelo de asfaleno (VO-79). Las simulaciones realizadas permitieron observar a nivel atómico la adsorción del VO-79 en las láminas de GO y la formación de una película binaria (VO-79+GO). Luego de la adsorción, la tensión interfacial del sistema aumentó, lo que favorece la desestabilización de la emulsión. En el caso del rGO, se observó que las láminas desplazan a las moléculas de VO-79, rompiendo la película protectora interfacial y eventualmente desestabilizando la emulsión. Estos cálculos permitieron plantear un mecanismo de demulsificación. Por otra parte, se evaluó la mojabilidad de los materiales usando dinámica molecular realizando mediciones del ángulo de contacto de una gota de agua cilíndrica depositada en una lámina de grafeno y de GO con relaciones C/O de 2.0 y 2.5 soportadas en una lámina de grafeno. De estos resultados se encontró que la hidrofilicidad del GO disminuye a medida que la relación C/O del material aumenta.

*Trabajo de grado

[†]Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Dr. Enrique Mejía Ospino. Codirector: Dr. Leonardo Muñoz Rugeles

Abstract

Title: Evaluation of chemically modified graphene for demulsification of emulsions by molecular dynamics.[‡]

Author: Claudia Alejandra Cajicá Trillos [§].

Keywords: Molecular dynamics (MD), demulsification, graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO), violanthrone-79 (VO-79).

Description: Experimental and computational research has shown that graphene-based materials can be used as demulsifying agents. However, the demulsification mechanism remains under investigation. In this work, molecular dynamics was developed to evaluate the effect of GO and rGO on the interfacial tension of water and oil emulsions stabilized by an asphaltene model (VO-79). The simulations allowed us to observe at the atomic level the adsorption of VO-79 on the GO sheets and the formation of a binary film (VO-79 + GO). After adsorption, the interfacial tension in that system increased, this stimulates destabilization of emulsion. In the case of rGO, it was observed that the sheets displace the VO-79 molecules, breaking the protective film at the interface and eventually destabilizing the emulsion. On the other hand, the wettability of the materials was evaluated using molecular dynamics performing measurements of the contact angle of a cylindrical drop of water deposited in a graphene sheet and GO sheet with C/O ratio 2.0 and 2.5 supported on a graphene sheet. These results shown that the hydrophilicity of GO decreases as the C/O ratio of the material increases.

[‡]Bachelor thesis

[§]Faculty of Science. School of Chemical. Director: Dr. Enrique Mejía Ospino. Co-director: Dr. Leonardo Muñoz Rugeles.

Introducción

El petróleo es una de las fuentes de energía más importantes, por esta razón se sigue incursionando en la implementación y desarrollo de técnicas novedosas que permitan mejorar la producción de esta materia prima. En países en vía de desarrollo como Colombia, los procesos de producción de crudo pesado consisten en su mayoría en la inyección de agua en el yacimiento, que usualmente va acompañada de sustancias químicas que permiten desplazar el crudo residual presente en la roca. Una consecuencia de estos procesos es la formación de emulsiones estables de agua y aceite, lo cual puede ocasionar problemas económicos y ambientales, ya que dichas emulsiones deben ser separadas para la recuperación del crudo y descontaminación de los efluentes (Kokal y Aramco, 2005). En el año 2019 se generaron 335.992 toneladas de aguas contaminadas con mezclas y emulsiones de hidrocarburo y agua en Colombia, representando el 52.5 % de los residuos peligrosos totales producidos anualmente en el país y se atribuyen a la producción, transporte y procesos de refinación (IDEAM, 2019). Además de la producción del petróleo, otras industrias se suman para producir estos contaminantes, como la fabricación de maquinaria y equipos, la industria de hierro y acero, la industria alimentaria, etc (Velasquez, 2017) (IDEAM, 2017).

Actualmente son varios los métodos para separación de estas dos fases a nivel industrial, en los que se destacan el uso de separadores API, flotación por aire disuelto (DAF), la acidificación y coagulación. Sin embargo, estos procesos requieren una gran demanda de energía, tiempo y la adición de químicos que pueden conducir a la formación de contaminantes secundarios para lograr romper las emulsiones, además estas técnicas presentan baja eficiencia y poca selectividad (L. K. Wang, Hung, y Shammash, 2006). Los investigadores continúan en la búsqueda de materiales que sean escalables a nivel industrial y que mejoren los procesos de

separación ya existentes (Othman y cols., 2018). Dentro de los materiales más prometedores, se destacan los materiales a base de carbono, especialmente materiales grafénicos, debido a que estos poseen alta estabilidad química y térmica, alta resistencia mecánica, se pueden obtener a gran escala y a partir de estos diseñar nuevos materiales con mejores propiedades a través de la funcionalización química (Noamani, Niroomand, Rastgar, y Sadrzadeh, 2019). La estructura bidimensional les confiere propiedades interfaciales excepcionales, por lo cual, los convierte en potenciales candidatos como agentes demulsificantes en sistemas de emulsiones de agua y aceite.

La mayoría de las investigaciones enfocadas en la obtención y evaluación de nuevos materiales requieren la implementación de herramientas computacionales, que buscan predecir el efecto del material en un sistema determinado y a su vez evaluar su efectividad. En este sentido, la dinámica molecular ofrece una metodología muy precisa, rápida y de bajo costo para estudiar el comportamiento físico de un sinnúmero de sistemas moleculares. En este estudio, la dinámica molecular permitió calcular el ángulo de contacto de los materiales grafénicos con el solvente polar, observando que el GO es un material hidrófilo y su dispersabilidad en el agua aumenta cuando la presencia de grupos oxigenados en su estructura aumenta. Adicionalmente, se estudió el comportamiento de los materiales grafénicos en sistemas compuestos de agua y tolueno; en el caso de los sistemas con GO se observó la actividad interfacial, su ubicación paralela a la interfase y cambios en la tensión interfacial al aumentar el número de hojas. En los sistemas con grafeno se observó la afinidad del grafeno a la fase apolar (tolueno) y durante la simulación mostró una posición perpendicular a la interfase debido a la afinidad de sus bordes con la fase polar (agua). Así mismo, se utilizó un modelo de asfalto tipo continental conocido como violantrona-79 (VO-79), los resultados mostraron

las nanoaglomeraciones de los asfaltenos y la actividad interfacial de los mismos, además se evidenció que la disminución de la tensión interfacial en este sistema es independiente de la cantidad de moléculas de VO-79. Finalmente, se analizaron los sistemas agua/tolueno en presencia de VO79 y material grafénico para su evaluación como *agentes demulsificantes*, los resultados proporcionaron información sobre las interacciones entre el VO-79 con el GO y grafeno.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Evaluar el óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido como agente demulsificantes para separación de emulsiones aceite/agua usando dinámica molecular.

1.2. Objetivos específicos

- * Establecer la topología de la estructura molecular del GO, rGO, surfactante VO-79 y los solventes agua y tolueno.
- * Identificar los parámetros de campo de fuerza OPLS-AA para las moléculas GO, rGO, surfactante VO-79 y los solventes agua y tolueno.
- * Evaluar la estabilidad de los parámetros asignados a las estructuras construidas de GO, rGO, surfactante VO-79 y los solventes agua y tolueno.
- * Calcular la humectabilidad del GO y rGO.
- * Calcular la tensión interfacial del sistema tolueno/agua y del sistema tolueno/VO-79/agua en presencia del GO y rGO.
- * Analizar los datos obtenidos por dinámica molecular para evaluar el GO y rGO como demulsificantes de emulsiones tolueno/agua.

2. Marco teórico

2.1. Emulsiones

Las emulsiones son sistemas dispersos de líquidos inmiscibles, por ejemplo, el aceite y el agua. Las emulsiones son inestables termodinámicamente pero en presencia de un *emulsio-nante* son capaces de formar sistemas dispersos cinéticamente estables (Tadros, 2016).

2.1.1. Emulsiones directas e inversas

Para definir el tipo de emulsión de acuerdo a sus propiedades de fase es necesario conocer la fase dispersa y la fase continua (figura 1) (Chang, 2016) :

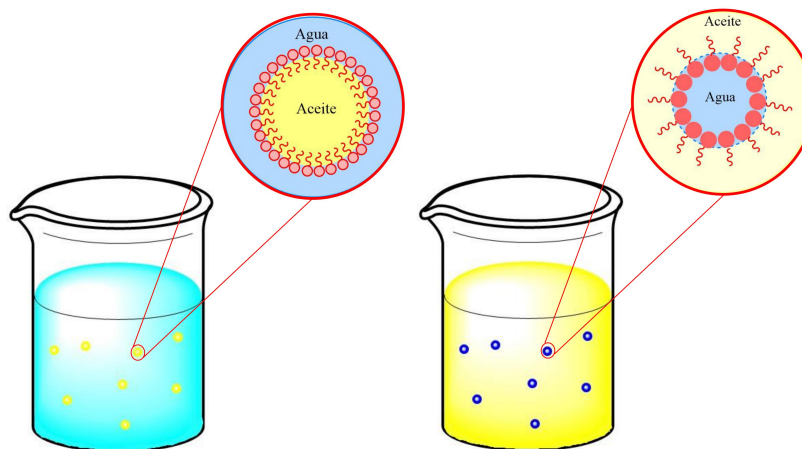
- ✓ **Emulsión directa:** Oil-in-water (O/W), la fase dispersa es el aceite y la fase continua es el agua
- ✓ **Emulsión inversa:** Water-in-oil (W/O), la fase dispersa es el agua y la fase continua es el aceite

En algunos casos, el tipo de emulsión que se forme depende de las fracciones de volumen de las mezclas inmiscibles; es decir, si el volumen de agua es mayor que el volumen del aceite el tipo de emulsión que puede formarse es o/w, si el volumen de aceite es mayor que el del agua se formarían emulsiones w/o. Aunque, este no es el único factor determinante, también es dependiente del tipo de emulsionante, temperatura, salinidad, pH, entre otros (Belhaj y cols., 2020).

2.1.2. Emulsiones convencionales vs. Pickering

Los emulsionantes permiten que las dispersiones o/w o w/o sean estables debido a que crean una barrera energética que impide la degradación de las dispersiones. Por esta razón, es

Figura 1: Representación esquemática de las emulsiones (a) directas e (b) inversas estabilizadas por un emulsionante.

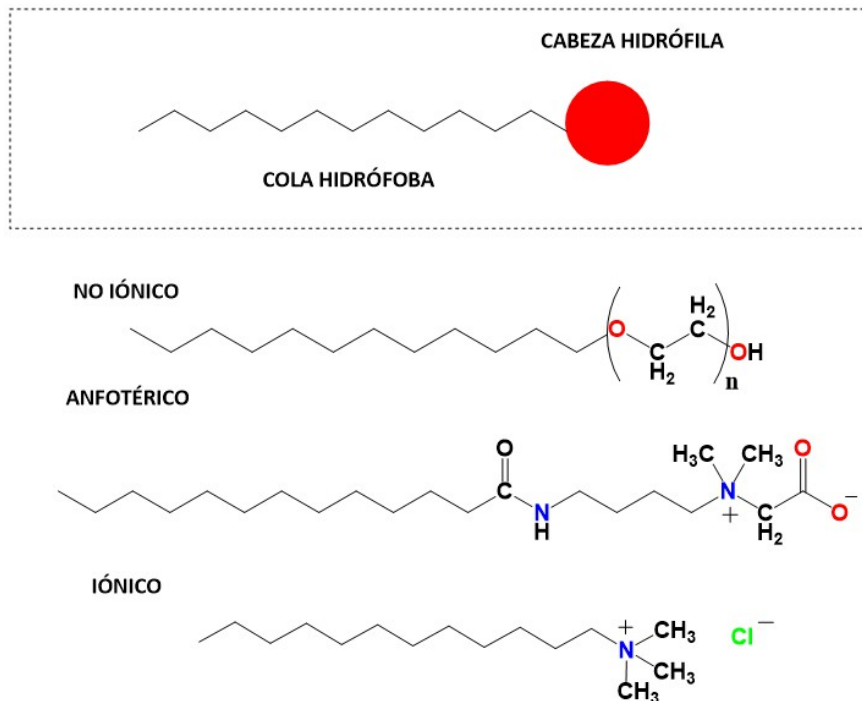


importante conocer la naturaleza del emulsionante. Hasta 1907 solo se conocía como emulsionantes a los surfactantes moleculares. Estudios realizados por Ramsden y Spencer Pickering (Pickering, 1907) mostraron la posibilidad de que los sólidos pueden actuar como emulsionantes, Bernard Binks corroboró que existen partículas coloidales que actúan como tensoactivos y poseen características diferentes a las emulsiones convencionales conocidas actualmente como **emulsiones Pickering** (Binks, 2002) (Jiang, Sheng, y Ngai, 2020) (Hunter y Armes, 2020).

En el caso de las emulsiones convencionales, los emulsificantes o tensoactivos presentan una estructura molecular conocida como 'cabeza-cola' (figura 2), la cabeza representa la parte hidrófila de la molécula y la cola la parte hidrófoba. Para este tipo de tensoactivos un factor importante denominado **HLB** (*Balance Hidrofílico-Lípofílico*) determina la dispersabilidad del surfactante y el tipo de emulsión que puede formar, los valores de este factor oscilan entre 0 - 20, para valores bajos la dispersabilidad del emulsionante es mayor en la fase lipofílica y tienden a formar emulsiones inversas (w/o) mientras que los emulsionantes

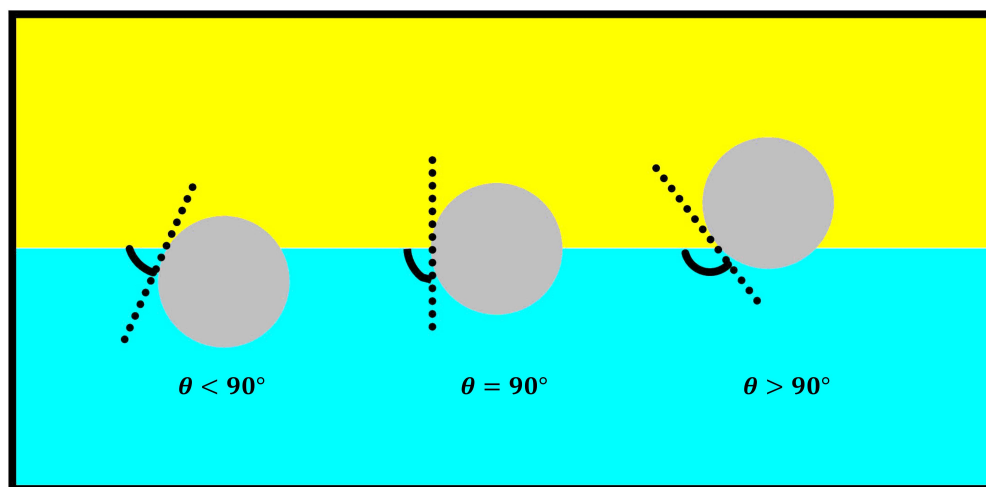
hidrófilos tienden a formar emulsiones directas (o/w) (Miller, 2015).

Figura 2: Tipos de surfactantes típicos: La cabeza hidrófila puede ser iónica, anfotérica o no iónica.



Para las emulsiones Pickering, el factor que determina la dispersabilidad de las partículas coloidales es el ángulo de contacto (Binks, 2002), por lo tanto, si la partícula que actuará como emulsionante es preferentemente mojado ($\theta \leq 90^\circ$) por la fase acuosa, entonces la emulsión que se formará es del tipo o/w, por el contrario, si el sólido se humedece más con la fase lipofílica las emulsiones formadas serán w/o (figura 3) (Tadros, 2016).

Figura 3: Dispersabilidad de una partícula coloidal en la fase acuosa según su ángulo de contacto con el agua.



2.2. Tensión Interfacial y Superficial

Para el estudio detallado de las emulsiones es necesario introducir el concepto de tensión interfacial (IFT o γ). La tensión interfacial tiene gran importancia en el estudio de la fisicoquímica coloidal debido a su relación con las emulsiones, la adsorción interfacial de componentes tensoactivos, fenómenos capilares, etc.

2.2.1. Perspectiva macroscópica

La tensión interfacial se manifiesta cuando dos fases inmiscibles se encuentran en contacto e indica el trabajo necesario para aumentar el área en la interfase (ecuación 1) o el exceso de energía libre en la interfase por unidad de área (ecuación 2) (Marchand, Weijs, Snoeijer, y Andreotti, 2011) y se relaciona con la estabilidad de las emulsiones. Una disminución de la tensión interfacial conduce a una mayor estabilidad de las gotas emulsionadas y un aumento en la tensión se puede atribuir al rompimiento de estas.

$$\delta W = \gamma \cdot \delta A \quad (1)$$

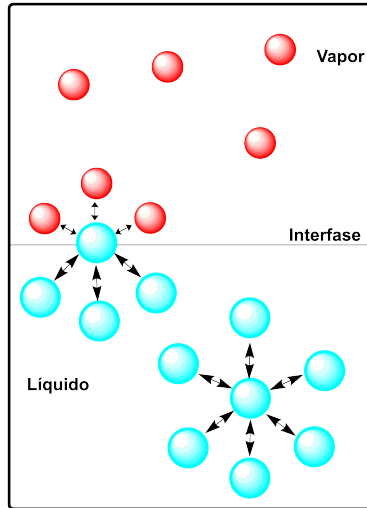
$$\gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{T,P,N} \quad (2)$$

En la ecuación 1, δW es el trabajo infinitesimal realizado y δA es la variación del área superficial o interfacial, en la ecuación 2, δG es el cambio en la energía libre de Gibbs.

2.2.2. Perspectiva microscópica

En general, la tensión interfacial surge por el desequilibrio de fuerzas intermoleculares en la interfase, como se observa en la figura 4. La asimetría de las fuerzas provoca una disminución del área interfacial y una fuerza por unidad de longitud paralela a la interfase (Bergese y Colombo, 2014) (Berry, 1971) (Durand, 2021).

Figura 4: Representación esquemática de la interfase entre líquido-vapor.



A nivel microscópico es posible expresar la tensión interfacial en términos de las componentes del tensor de estrés normal y tangencial a la interfase mediante la siguiente expresión

derivada de la teoría propuesta por Kirkwood-Buff (3) (Berry, 1971).

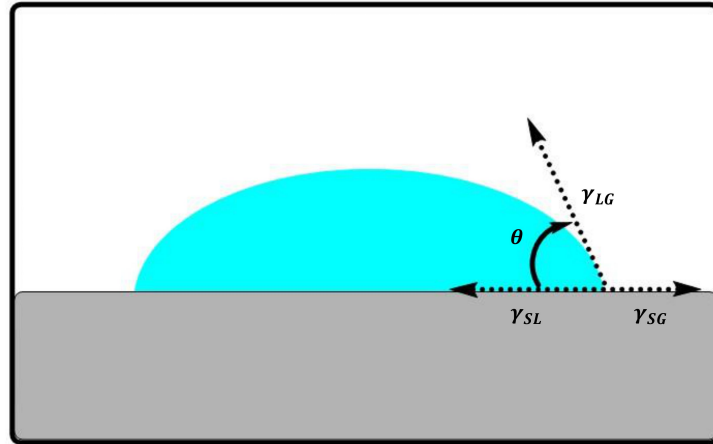
$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} (P_n - P_t(Z)) dZ \quad (3)$$

P_n es la componente de estrés normal a la interfase y P_t la componente tangencial a la interfase.

2.3. Ángulo de contacto

Para determinar la dispersabilidad de las partículas es importante estudiar su afinidad con la fase de interés mediante la medida de ángulo de contacto.

Figura 5: Representación esquemática del ángulo de contacto formado entre una superficie y una gota de agua.



En la figura 5, la interfase en la que coexisten la fase líquida, sólida y gas se denomina *línea de contacto trifásica* y en el equilibrio mecánico el ángulo de contacto se relaciona con las fuerzas de tensión interfacial sólido-líquido (γ_{SL}), líquido-gas (γ_{LG}) y sólido-gas (γ_{SG}) mediante la ecuación de Thomas Young (ecuación 4) (Hebbar, Isloor, y Ismail, 2017):

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad (4)$$

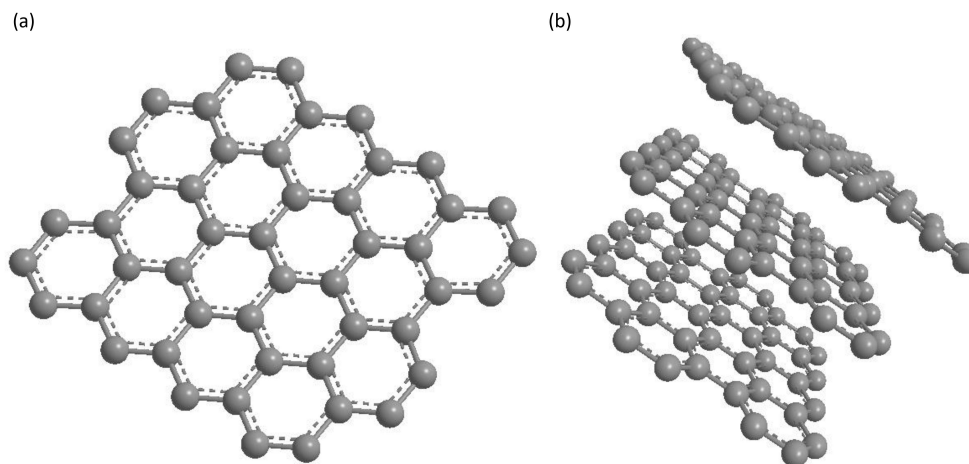
Si el ángulo de contacto del material con el agua es menor de 90° la superficie es hidrofílica, si el ángulo de contacto es igual o mayor de 90° la superficie es hidrofóbica (James y Dale, 2011). El ángulo de contacto puede ser medido para otros líquidos polares o apolares; por ejemplo, si el material entra en contacto con una gota de un aceite y el ángulo es menor de 90° se considera un material oleofílico.

2.4. Grafeno y óxido de grafeno

Uno de los materiales que actualmente se encuentra en estudio por sus prometedoras propiedades es el grafeno, el cual es uno de los alótropos del carbono junto con el diamante y los fullerenos. La estructura química de este compuesto se describe como una monocapa bidimensional de carbonos con hibridación sp^2 , en el que cada átomo de carbono se encuentra enlazado covalentemente a otros tres átomos de carbono con una longitud de enlace de 0,142 nm formando una estructura trigonal planar (propia de la hibridación sp^2) de anillos hexagonales (figura 6). Cada red o monocapa de grafeno se encuentra parcialmente llena de orbitales- π (Penkov, 2020)

El apilamiento de estas redes es debido a las interacciones de van der Waals de los carbonos entre los planos adyacentes y el conjunto de varias de estas capas constituye el grafito (más de 10 capas de grafeno). La distancia entre las redes es de 0,345 nm (Pierson, s.f.) (Rao, Upadhyay, y Das, 2015). A pesar del que grafito está compuesto de hojuelas de grafeno, sus propiedades son diferentes, por esa razón, es importante definir en qué forma se encuentra el grafeno (Penkov, 2020).

Figura 6: (a) Monocapa de grafeno, la presencia de dobles enlaces en resonancia permite el apilamiento. (b) Apilamiento entre capas de grafeno.

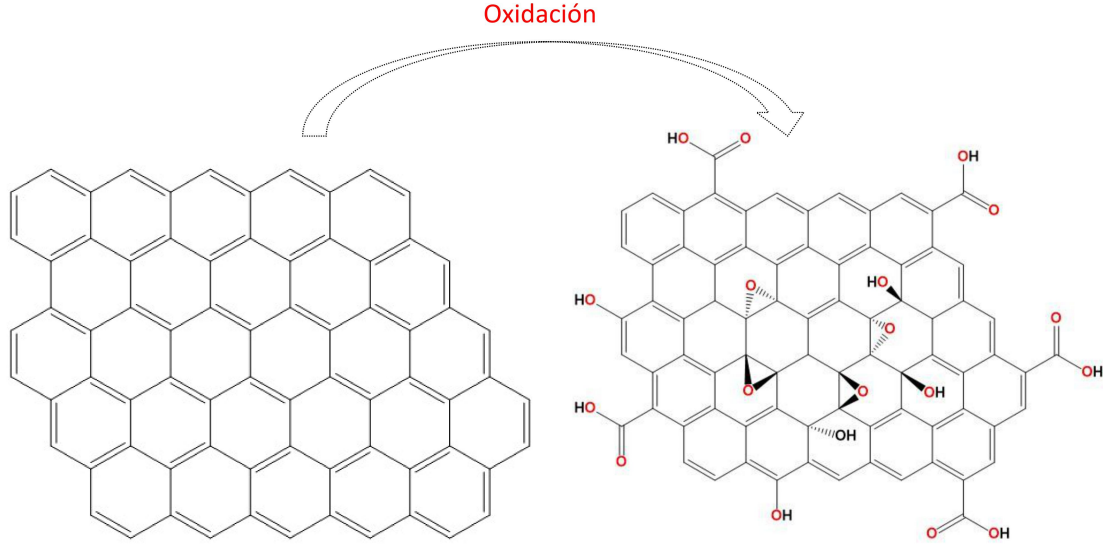


En este material de naturaleza hidrófoba, una de las propiedades más importantes es la alta movilidad electrónica asociada a los electrones- π , además es un material con alta resistencia mecánica, estabilidad química y conductividad térmica, y debido a su espesor atómico presenta una transparencia óptica mayor del 97% (Zhen y Zhu, 2017). Estas propiedades fundamentales del grafeno permiten una gran versatilidad para aplicaciones de almacenamiento de energía y remediación ambientales como adsorción, desionización capacitiva para desalación de agua, catálisis y sensores para detección de contaminantes (Takai, Tsujimura, Kang, y Inagaki, 2020). El grafeno presenta una alta reactividad en los carbonos de los bordes de las hojuelas que permite la funcionalización para ampliar sus aplicaciones, en especial en la remediación ambiental (Bano y cols., 2020) (Yousefi, Lu, Elimelech, y Tufenkji, 2019).

El óxido de grafeno inicialmente llamó la atención de los investigadores por tener pro-

propiedades físicas adecuadas para la obtención de grafeno a gran escala. A diferencia de la composición de las láminas de grafeno, no está compuesto únicamente de carbonos de hibridación sp^2 sino que además se encuentran presentes carbonos sp^3 . Por esta razón, las láminas de óxido de grafeno (GO) no son perfectamente planas y esto se atribuye a la presencia de los grupos funcionales que contienen oxígenos. Los GO sintetizados presentan una variedad de composición debido a su gran dependencia al grafito de partida, el tiempo y condiciones de oxidación, por lo tanto, su composición general es del tipo $C_xH_yO_z$ (Ray, s.f.) (Stewart y Mkhoyan, 2012) (Brisebois y Siaj, 2020). Por esta razón, la estructura química precisa del GO ha sido puesta en juicio en los últimos años, pero una de las estructuras más populares y que coincide con las observaciones experimentales es el modelo propuesto por Anton Lerf y Jacek Klinowski (más conocido como el modelo Lerf-Klinowski) en 1998 (Lerf, He, Forster, y Klinowski, 1998) (He, Riedl, Lerf, y Klinowski, 1996). Esta propuesta considera la presencia de grupos epóxidos (1,2-éteres) e hidroxilos (alcoholes terciarios) distribuidos en los planos basales, dobles enlaces conjugados dentro de la red y grupos carboxílicos en los bordes (figura 7).

La primera propiedad que se evidencia por la presencia de oxígenos en las hojas de GO es la afinidad por el agua, ampliando las aplicaciones de este derivado del grafeno en el campo de remediación de aguas contaminadas (Evans, 2014). Otras propiedades que le confieren son la anfifilicidad, adsorbibilidad y las posibles funcionalizaciones que se pueden llevar a cabo (incluyendo la reducción del óxido de grafeno).

Figura 7: Oxidación del grafeno para obtención del óxido de grafeno.

2.5. Simulaciones de Dinámica Molecular

La simulación mediante dinámica molecular (DM) es una herramienta computacional útil para observar la interacción entre átomos y moléculas en un sistema, está fundamentado en la mecánica clásica debido a que el movimiento de los átomos se modela a partir de la segunda ley de Newton (5) (Yamashita, 2018).

$$F_i = m_i \cdot \frac{d^2 r_i}{dt^2} = -\nabla E_p \quad (5)$$

En la ecuación 5, F es la fuerza del i -ésimo átomo, m es la masa, $\frac{d^2 r_i}{dt^2}$ es la aceleración del i -ésimo átomo y E_p es la energía potencial.

Para un sistema de muchas partículas se implementa la mecánica estadística logrando así la conversión de información microscópica a términos macroscópicos, para esto es nece-

sario identificar el tipo de sistema termodinámico (o ensamble) en cuestión. Las ecuaciones se resuelven en pequeños pasos de tiempo para calcular las fuerzas que actúan sobre las partículas y precisar sus nuevas posiciones y velocidades, esto permite encontrar la posición de cada átomo del sistema en función del tiempo y hace posible observar el comportamiento de las partículas a nivel atómico, comprender y predecir las propiedades macroscópicas de un material (Allen y Tildesley, 2017) (Braun y cols., 2019) (Zheng, Alhossary, Kwoh, y Mu, 2018) (Hollingsworth y Dror, 2018).

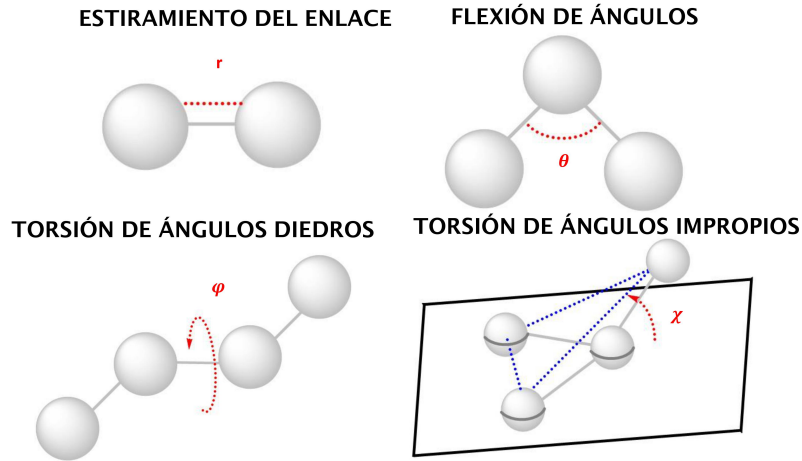
Los pasos para las simulaciones de DM son los siguientes:

1. Definir un estado inicial, hace referencia a las posiciones y velocidades de los átomos al inicio de la simulación.
2. Definir los potenciales y parámetros de interacción de los átomos (Campo de fuerza).
3. Establecer las condiciones del sistema (Temperatura, presión, densidad, tiempo, paso de tiempo de integración, condiciones de frontera y volumen).
4. Integración de las ecuaciones de movimiento:
 - * Relajación o minimización del sistema.
 - * Equilibrio del sistema.
 - * Etapa de producción (tiempo en el que se recolectan los datos de interés).

2.5.1. Campo de fuerzas

El campo de fuerza es un conjunto de funciones matemáticas y parámetros que permiten determinar la energía de un sistema a partir de sus coordenadas espaciales, considerando las

Figura 8: Interacciones enlazantes: contribución del estiramiento del enlace, flexión de ángulos, torsiones de diedros y ángulos impropios.



interacciones enlazantes y no enlazantes (ecuación 6). Actualmente, existen muchas expresiones que describen las interacciones entre átomos (algunas más complejas que otras) que son capaces de reproducir de manera aproximada el comportamiento y las propiedades de las partículas (González, 2011) (Braun y cols., 2019).

$$E_{Total} = \sum E_{enlazantes} + \sum E_{no-enlazantes} \quad (6)$$

En el caso de las interacciones enlazantes se considera la energía asociada a enlaces, ángulos, torsiones propias e impropias (ecuación 7)

$$E_{enlazantes} = \sum E_{enlace} + \sum E_{ángulo} + \sum E_{torsión} + \sum E_{impropia} \quad (7)$$

Para las interacciones no enlazantes se incluyen las interacciones electrostáticas y de

van der Waals. En las interacciones electrostáticas se utiliza el potencial de Coulomb, en el caso de las interacciones de van der Waals es posible modelarlas a partir del potencial de Lennard-Jones (LJ).

$$E_{no-enlazantes} = \sum E_{Coulomb} + \sum E_{LJ} \quad (8)$$

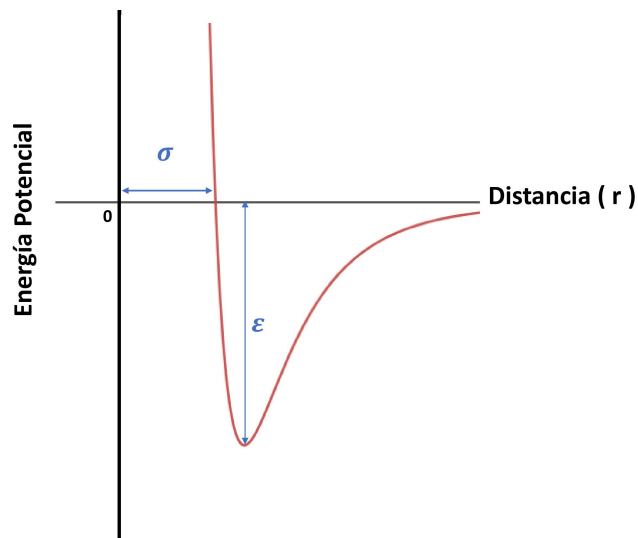
$$E_{Coulomb} = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r} \quad (9)$$

$$E_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (10)$$

En ambas ecuaciones (9 y 10), r es la distancia de separación entre las partículas, en el potencial q_1 y q_2 son las cargas de las partículas y k es la constante de Coulomb, en la ecuación 10, σ y ϵ son parámetros determinados por ajuste a las propiedades de las partículas, donde σ está asociado a la distancia donde la fuerza de atracción y repulsión entre los átomos se encuentran balanceadas y ϵ se determina a partir de la profundidad del pozo del potencial (figura 9).

Algunos tipos de campos de fuerzas usados son AMBER, CHARMM, GROMOS, ECEPP y OPLS-AA, en cada uno de estos tipos la forma de la función del potencial para cada tipo de interacción y parámetros pueden variar. Para el interés de este documento se describirá el campo de fuerza OPLS-AA.

3.5.1.1. Campo de fuerza OPLS-AA

Figura 9: Potencial de Lennard-Jones para interacciones de dos átomos.

El campo de fuerza de potenciales optimizados para simulaciones líquidas (*OPLS*, por sus siglas en inglés) fue desarrollado en 1988 por los investigadores William L. Jorgensen y Julian Tirado-Rives (W. Jorgensen y Tirado-Rives, 1988). Las funciones potenciales del campo de fuerza original denominado *OPLS-UA* (United Atom) considera átomos parcialmente unidos, es decir, los átomos de hidrógeno unidos a los carbonos alifáticos se encuentran de forma implícita, por el contrario, el modelo *OPLS-AA* (All Atoms) considera todos los átomos de forma explícita, lo que permite la ampliación de las aplicaciones, una mayor distribución de carga y estimación de la energía torsional (W. L. Jorgensen, Maxwell, y Tirado-Rives, 1996).

En el campo de fuerza *OPLS-AA* las expresiones matemáticas que describen los potenciales de interacciones de enlaces (ecuación 11), ángulos (ecuación 12) y torsiones impropias (ecuación 14) es el potencial armónico de segundo orden y para la energía asociada a los diedros la expresión matemática se denomina *opls* (Watkins y Jorgensen, 2001) y tiene la forma de la ecuación 13 :

$$E_{enlace} = K_r (r - r_0)^2 \quad (11)$$

$$E_{ángulo} = K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (12)$$

$$E_{diedro} = \frac{1}{2}K_1[1 + \cos(\phi)] + \frac{1}{2}K_2[1 - \cos(2\phi)] + \frac{1}{2}K_3[1 + \cos(3\phi)] + \frac{1}{2}K_4[1 - \cos(4\phi)] \quad (13)$$

$$E_{impropio} = K_\chi (\chi - \chi_0)^2 \quad (14)$$

Los parámetros son las constantes de fuerza y los valores de equilibrio de las funciones. En las ecuaciones 11, 12 y 14 K es una constante de fuerza, r es la longitud de enlace y r_0 la distancia de enlace de equilibrio, θ es el ángulo y θ_0 es el valor de equilibrio del ángulo, χ es el ángulo impropio y χ_0 es su valor de equilibrio y en la ecuación 13 K_1 , K_2 , K_3 y K_4 son constantes de fuerzas y ϕ es el ángulo diedro. Por último, para las interacciones no enlazantes se usan los potenciales de Coulomb (ecuación 9) y Lennard-Jones (ecuación 10) (Watkins y Jorgensen, 2001).

3. Metodología

3.1. Modelos moleculares y campos de fuerza

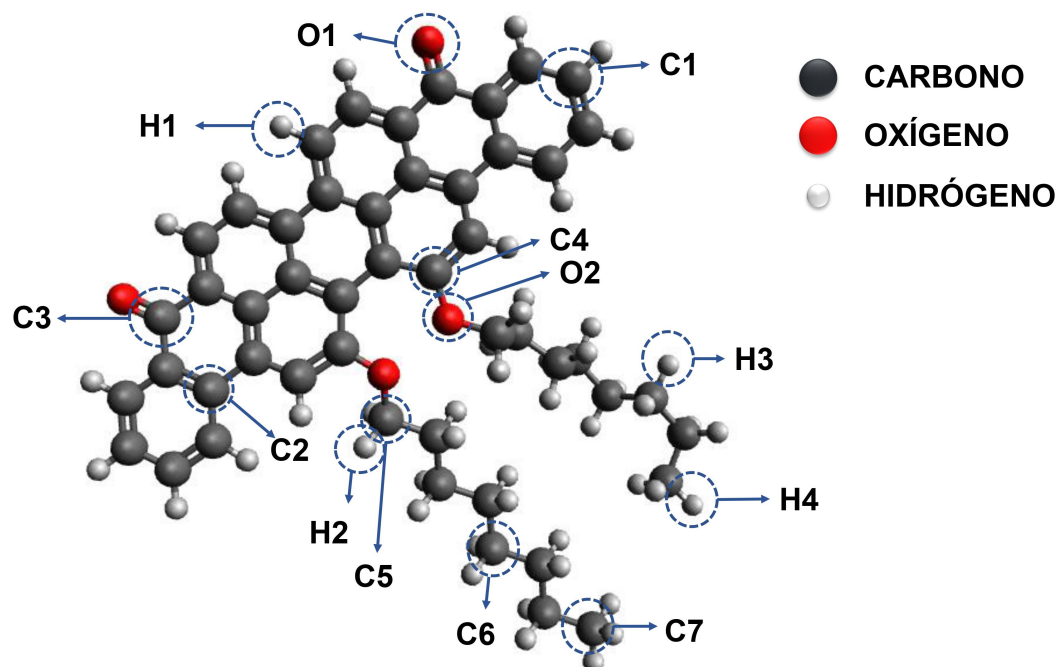
Para el estudio de los modelos moleculares es importante determinar los parámetros que definen su topología, por lo tanto, es necesario definir las interacciones enlazantes (tensiones, flexiones y torsiones) y las interacciones no enlazantes (interacciones de Coulomb y Van der Waals), para las moléculas de asfalto, tolueno, óxido de grafeno y grafeno se utilizó el campo de fuerza OPLS-AA y para las moléculas de agua se utilizó el modelo rígido SPC (Single point Charge):

3.1.1. Modelo de asfalto

Para la representación de asfaltos se utilizó un modelo continental, violantrona-79 ($C_{50}H_{48}O_4$). Su estructura molecular contiene un núcleo poliaromático y dos cadenas alifáticas, en el borde del núcleo poliaromático están presentes 2 grupos carbonilos y además 2 grupos éter que unen el núcleo y las cadenas laterales (figura 10) (Sjöblom, Simon, y Xu, 2015). La molécula de VO-79 presenta 13 tipos de átomos diferentes: del núcleo poliaromático 4 carbonos ($C1$, $C2$, $C3$ y $C4$), 1 hidrógeno ($H1$) y 1 oxígeno ($O1$); de la cadena alifática 1 oxígeno ($O2$) que une el núcleo y las cadenas, 3 carbonos ($C5$, $C6$ y $C7$) y 3 tipos de hidrógenos ($H2$, $H3$ y $H4$).

Una vez determinados los tipos de átomos, se utilizó la herramienta *TOPOTOOLS* del software *VMD* (*Visual Molecular Dynamics*) (Humphrey, Dalke, y Schulten, 1996) y el campo de fuerza OPLS-AA para asignar los parámetros de cada interacción.

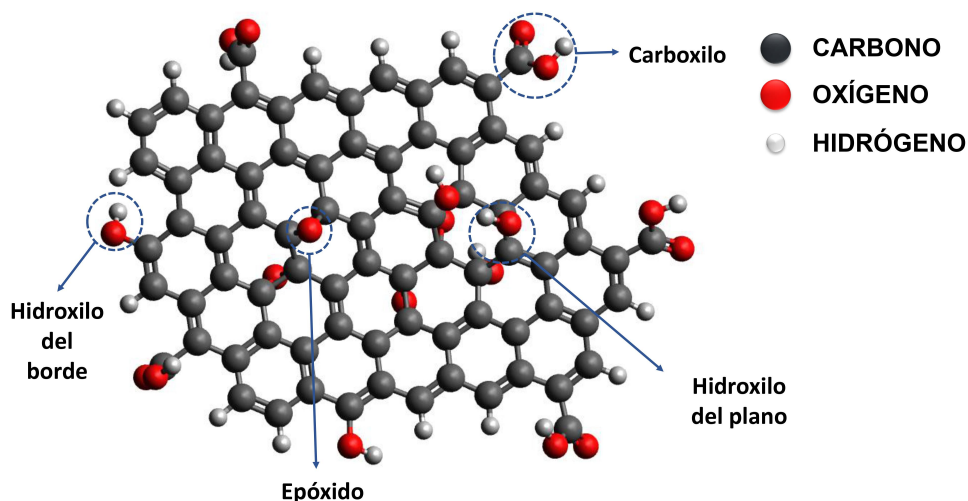
Figura 10: Estructura molecular y tipos de átomos del modelo de asfalteno, VO-79.



3.1.2. Modelo de óxido de grafeno

En el caso del GO se utilizó el script *Make-Graphitics* (Sinclair y Coveney, 2019) (Sinclair, 2019) para crear seis hojuelas de tres diferentes tamaños y dos grados de oxidación basado en el modelo de Lerf- Kilnowski.

Para el estudio de la tensión interfacial, se generaron las hojas de GO con una relación C/O de 2.0 y 2.5, y de tamaños de hoja de $2 \times 2 \text{ nm}^2$ y $3 \times 2 \text{ nm}^2$. Los grupos funcionales presentes en este modelo se muestran en la figura 11, en la estructura molecular están presentes 15 tipos de átomos: 6 tipos de carbonos, 5 oxígenos y 4 hidrógenos (tabla 1, 2 y 3).

Figura 11: Modelo de una hoja de óxido de grafeno e identificación de los grupos oxidados.**Tabla 1:** Tipos de átomos de carbono en la hoja GO.

Tipo de átomo	C1 ₁	C1 ₂	C3 ₁	C3 ₂	C8	C11
Especificación	C-H	C(<i>sp</i> ²)-C(<i>sp</i> ²)	C- <i>epoxi</i>	C-OH(<i>basal</i>)	C-C(<i>carbox.</i>)	C(<i>carbox.</i>)

Tabla 2: Tipos de átomos de oxígeno en la hoja GO.

Tipo de átomo	O4	O6	O7	O9	O10
Especificación	O-H(<i>basal</i>)	O(<i>epoxi</i>)	O-H(<i>borde</i>)	O=(<i>carbox.</i>)	O-H(<i>carbox.</i>)

Tabla 3: Tipos de átomos de hidrógeno en la hoja GO.

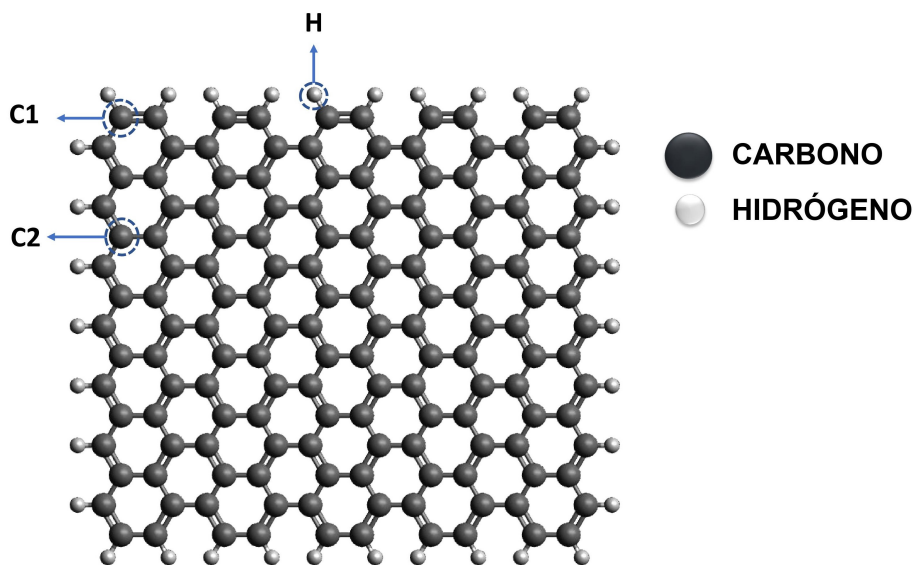
Tipo de átomo	H2	H5 ₁	H5 ₂	H5 ₃
Especificación	H-C	H-O(<i>basal</i>)	H-O(<i>borde</i>)	H-O(<i>carbox.</i>)

Para la determinación del ángulo de contacto se generaron dos cintas de tamaño $40 \times 2 \text{ nm}^2$ de GO (una con relación C/O=2.0 y otra de 2.5), es decir, una hoja sin bordes; y así, hacer uso de las condiciones de frontera periódicas en la simulación de humectabilidad para simular una hoja infinita. Por lo tanto, esta cinta presenta solo dos grupos funcionales oxigenados del plano basal: epóxido e hidroxilo basal.

3.1.3. Modelo de óxido de grafeno reducido

Para el modelo de óxido de grafeno reducido se utilizó el script *Make-Graphitics* (Sinclair y Coveney, 2019) y se crearon dos hojas de grafeno saturado en los bordes con hidrógenos, de tamaño $2 \times 2 \text{ nm}^2$ y $2 \times 3 \text{ nm}^2$. Este modelo consta de 3 tipos de átomos: 2 tipos de carbonos sp^2 y 1 de hidrógeno (figura 12).

Figura 12: Estructura molecular y tipos de átomos del grafeno saturado en los bordes.



Para la determinación del ángulo de contacto del grafeno se generó una cinta de tamaño $40 \times 2 \text{ nm}^2$ con las mismas condiciones de las de GO.

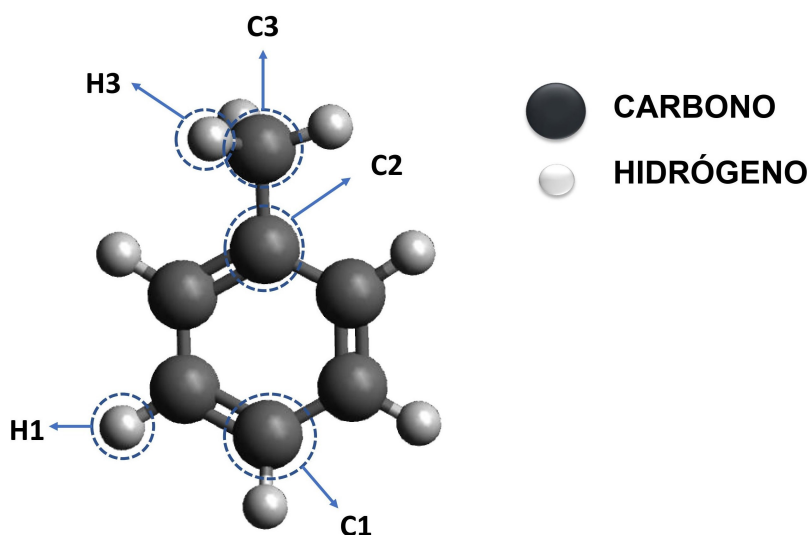
3.1.4. Modelo del agua

Para el modelo del agua se utilizó el modelo de carga puntual simple (SPC, *simple point-charge*) junto con el algoritmo *SHAKE* para mantener las moléculas rígidas, es decir, sin grados de libertad internos, lo que permite menor costo computacional en las simulaciones de dinámica molecular (Berendsen, Postma, van Gunsteren, y Hermans, 1981) (Mark y Nilsson, 2001).

3.1.5. Modelo del aceite

El modelo de aceite elegido es de estructura aromática, el tolueno, debido a que es un hidrocarburo representativo del petróleo.

Figura 13: Estructura molecular y tipos de átomos del tolueno.



Presenta 3 tipos de carbono: C1 son los carbonos sp^2 del anillo, C2 es el carbono del anillo unido al grupo metilo y C3 los carbonos sp^3 del metilo; además presenta 2 tipos de hidrógeno: H1 son los hidrógenos unidos a los C1 y H3 los pertenecientes al metilo (figura 13).

3.2. Condiciones de simulación

Para el empaquetamiento de las simulaciones se usó el software *Packmol* que permitió ensamblar los sistemas moleculares en una caja de simulación. (Martinez, Andrade, Birgin, y Martínez, 2009). Para el desarrollo de las simulaciones de DM se usó el software LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (Plimpton, 1995), con condiciones periódicas de frontera en las tres direcciones. Todas las simulaciones se realizaron a una temperatura constante de 293.15 K haciendo uso del termostato de Nosé-Hoover.

Los cálculos de ángulo de contacto se realizaron en la supercomputadora Miztli de la Universidad Nacional Autónoma de México utilizando 32 procesadores en paralelo. Los cálculos de tensión interfacial se llevaron a cabo en la supercomputadora GUANE 1 de la Universidad Industrial de Santander haciendo uso de 16 procesadores acoplados a una unidad de procesamiento gráfico (gpu).

3.2.1. Validación de los parámetros

Para la validación de los parámetros enlazantes y no enlazantes de los modelos moleculares se realizaron simulaciones en fase gas de cada molécula en etapas de equilibrio NVT en un tiempo de 0.5 ns a 1 ns y se observó la evolución temporal de la energía potencial y la temperatura promedio de las moléculas.

3.2.2. Ángulo de contacto

Para los cálculos de mojabilidad de las hojas de óxido de grafeno se emplearon dos láminas: la cinta de GO 40x2 nm^2 en estudio y una lámina de grafeno de la misma dimensión que funciona como sustrato en el sistema, por otro lado, se escogió una geometría cilíndrica para

la gota de agua, debido a que, permite eliminar el efecto de la línea de tensión líquido-vapor (Scocchi, Sergi, D'Angelo, y Ortona, 2011).

Se llevó a cabo la simulación con una etapa de equilibrio NVT durante 10 ns y se observó la evolución temporal de la energía potencial y temperatura durante los primeros 5 ns. Se obtuvo el perfil de densidad de masa de las moléculas de agua, a partir del cálculo del promedio espacial en el plano XZ (plano perpendicular al eje de la gota cilíndrica) durante los últimos 5 ns de simulación, encontrando el valor de la densidad con una resolución de 1 Å². Para el cálculo de ángulo de contacto del grafeno se utilizó solo una lámina de grafeno y se realizó el mismo procedimiento del GO.

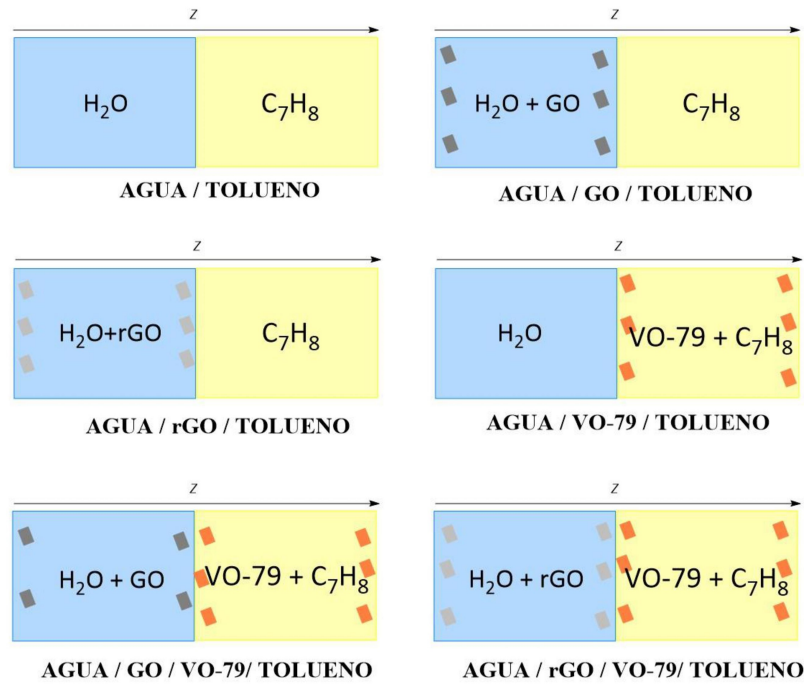
3.2.3. Tensión interfacial

Para las simulaciones de tensión interfacial se construyeron un total de 25 sistemas: 1 sistema de agua/tolueno (sistema de referencia), 12 de agua/GO/tolueno, 6 de agua/rGO/tolueno, 3 de agua/VO-79/tolueno y finalmente 2 sistemas en los que se observó las interacciones entre GO y VO-79 en la interfase (agua/GO/VO-79/tolueno) y un último sistema que permitió observar la interacción del grafeno y VO-79 (agua/rGO/VO-79/tolueno).

Para la configuración inicial de los sistemas se utilizaron 4181 moléculas de agua en una caja de 5x5x5 nm³ y seguidamente, se expandió en la dirección *Z* a una longitud de 10 nm y se utilizaron 708 moléculas de tolueno para llenar la caja, para los sistemas agua/GO/tolueno, el GO se agregó dentro de la fase del agua y se ubicaron cerca de cada interfase, para cada tipo de hoja se utilizaron 1, 3 y 5 hojas en cada interfase (para esto, fue necesario aumentar la longitud en dirección *Z* de la caja de simulación), esto mismo se realizó para las hojas de

grafeno; en el caso de los sistemas agua/VO-79/tolueno, se agregaron 8, 16 y 20 moléculas de asfalto en la fase de tolueno. Por último, se tomaron las hojas de GO de dimensiones $3 \times 2 \text{ nm}^2$ de C/O 2.0 y 2.5 para analizar el efecto de la agregación de GO en emulsiones estables con el modelo de asfalto, VO-79 (sistema agua/GO/VO-79/tolueno) (figura 14).

Figura 14: Representaciones esquemáticas de los tipos de sistemas generados para las simulaciones.



En cada sistema se realizó una minimización inicial de la energía, seguido de etapas de equilibrio en el ensamble canónico (NVT) y el ensamble isotérmico-isobárico (NPT). Por último, para la etapa de producción se utilizó un ensamble isobárico-isotérmico con área interfacial constante (área en el plano xy).

$$\gamma = \frac{1}{2}L_z \left(P_{z_z} - \frac{P_{x_x} + P_{y_y}}{2} \right) \quad (15)$$

En la etapa de producción se utilizó la ecuación 15 para calcular la tensión interfacial

del sistema (γ) , siendo L_z la longitud de la caja en el eje Z , P_{z_z} es la componente normal del tensor de presión, P_{x_x} y P_{y_y} las componentes tangenciales del tensor de presión.

4. Análisis de resultados y discusión

4.1. Validación de los parámetros

Luego de la obtención de las hojas de GO y rGO de dimensiones $2 \times 2 \text{ nm}^2$ y $2 \times 3 \text{ nm}^2$, se realizó una minimización geométrica de sus estructuras y durante 0.5 ns se realizaron simulaciones en un ensamble canónico (NVT) a una temperatura constante de 293.15 K. Para este tiempo de simulación las estructuras escogidas alcanzaron el equilibrio termodinámico. Además, las curvas de energía potencial en función de tiempo mostraron convergencia hacia un valor mínimo y constante (figuras 15 y 16).

Figura 15: Energía potencial en función del tiempo para el GO de relación C/O de (a) 2.0, (b) 2.5 y (c) rGO de dimensiones $2 \times 2 \text{ nm}^2$.

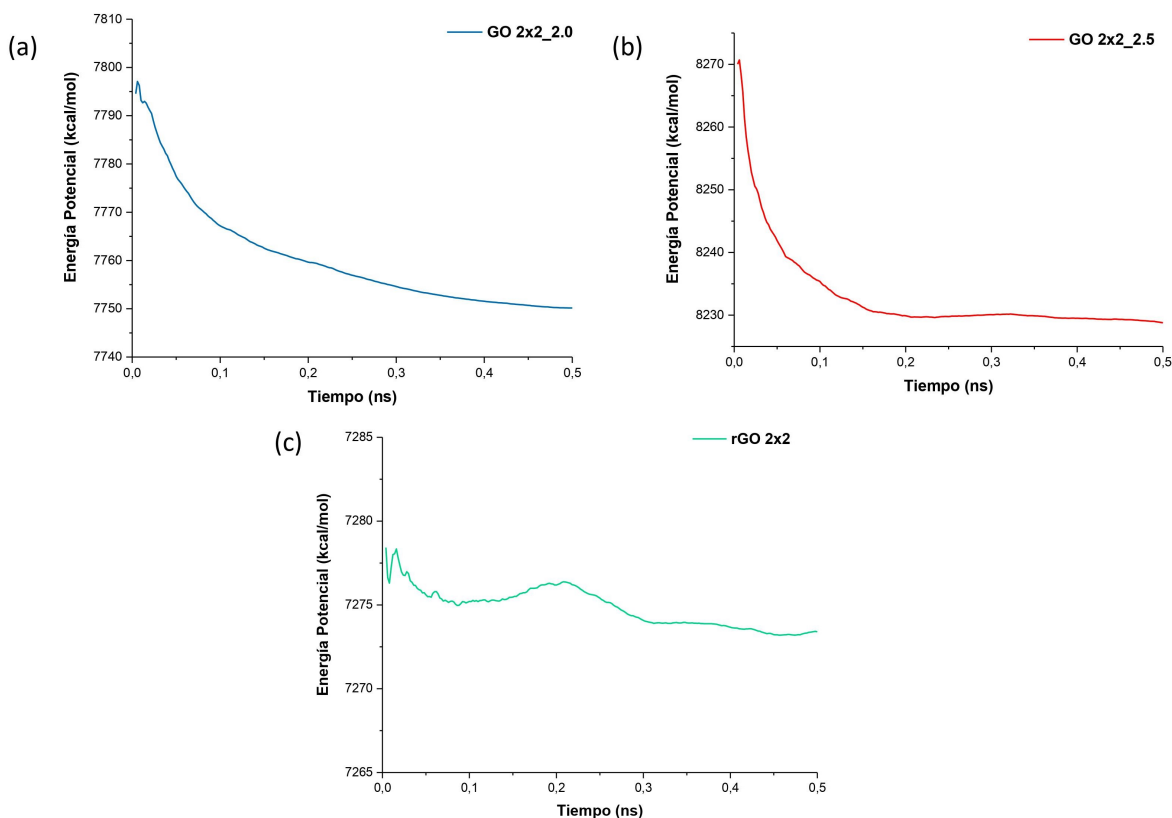
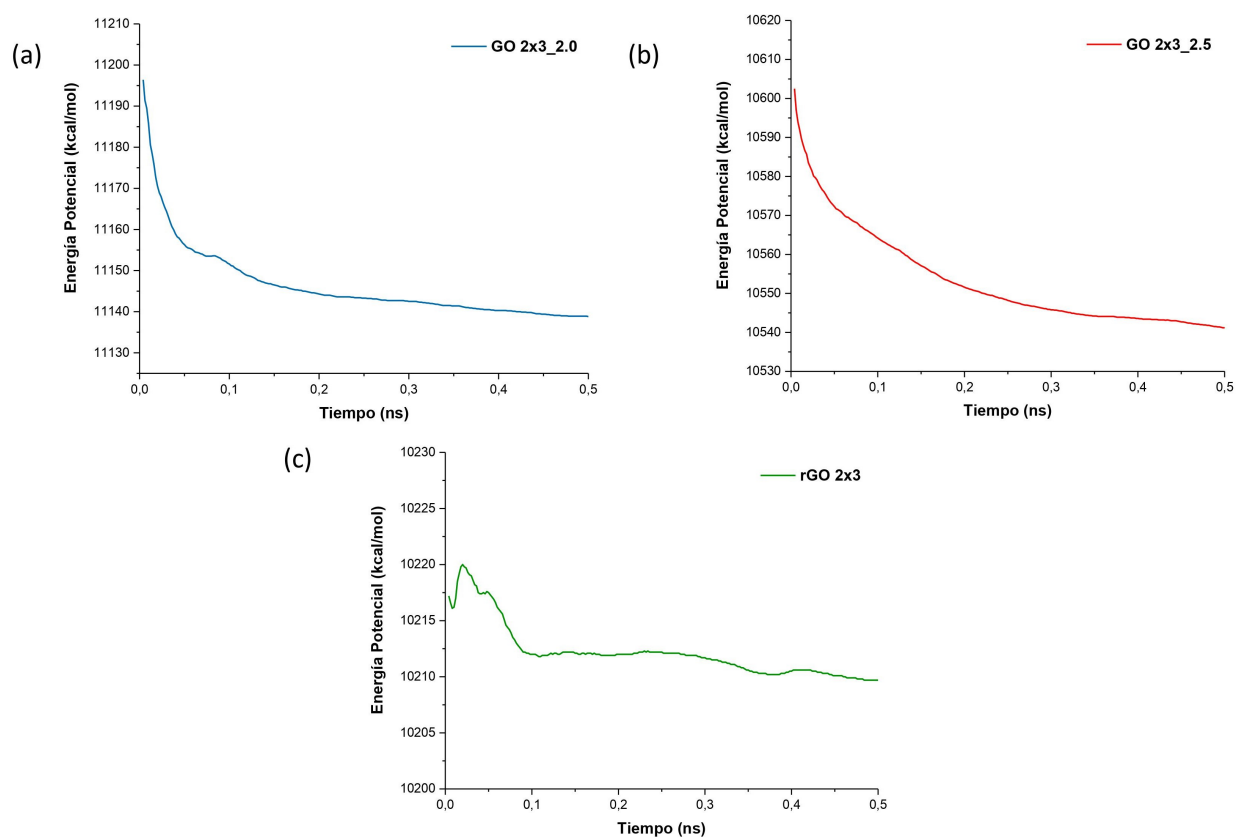
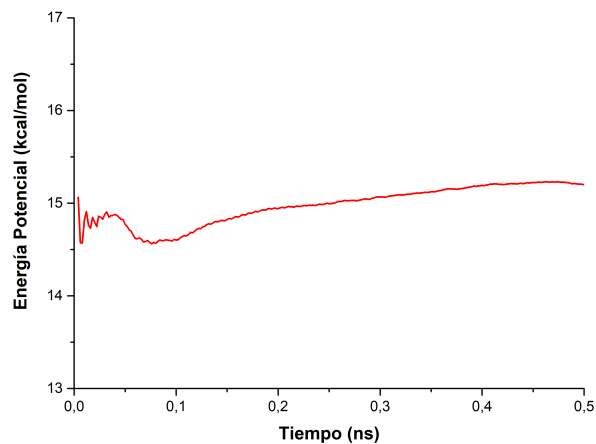
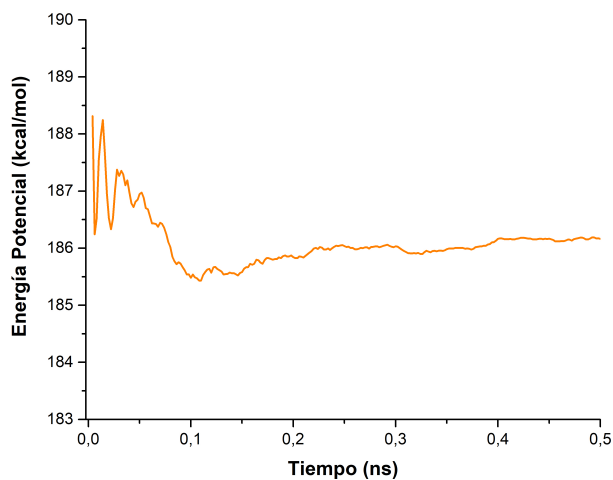


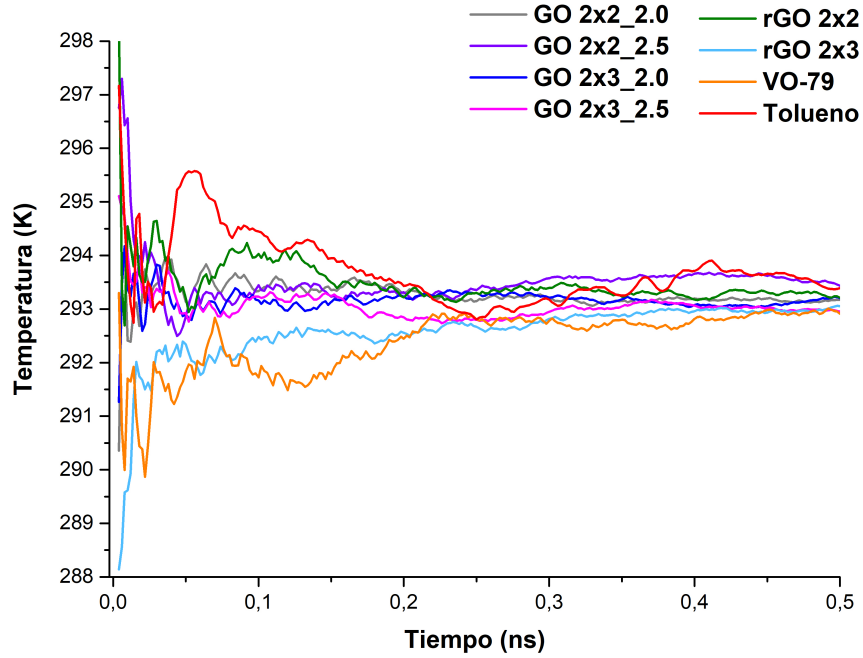
Figura 16: Energía potencial en función del tiempo para el GO de relación C/O de (a) 2.0, (b) 2.5 y (c) rGO de dimensiones 2x3 nm²..



Para la validación de los parámetros asignados a las moléculas de VO-79 y tolueno se realizó el mismo procedimiento. Se observó la estabilidad de la energía potencial durante el tiempo de simulación (figuras 17 y 18).

Figura 17: Energía potencial en el tiempo de la molécula de tolueno.**Figura 18:** Energía potencial en el tiempo de la molécula de VO-79.

Otra variable que permitió observar la estabilidad de las moléculas fue la evolución de la temperatura durante el tiempo de simulación (figura 19).

Figura 19: Temperatura en el tiempo de las moléculas en la etapa NVT.

4.2. Ángulo de contacto

Los cálculos de mojabilidad se fundamentan en la ecuación Young (ecuación 4). Debido a que estos sistemas se encuentran en escala atómica, la ecuación de Young se modifica de la siguiente manera (Werder, Walther, Jaffe, Halicioglu, y Koumoutsakos, 2003):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta + \frac{\tau}{r_B} \quad (16)$$

En la ecuación 16, τ es la línea de tensión con el ángulo de contacto θ y r_B es el radio de la base de la gota. La relación que existe entre el ángulo de contacto microscópico θ y el macroscópico θ_∞ está dada por:

$$\cos \theta = \cos \theta_\infty - \frac{\tau}{\gamma_{LG} r_B} \quad (17)$$

El tercer término de la ecuación 17 muestra la distorsión entre el ángulo de contacto macroscópico y microscópico del sistema. Una forma de eliminar este término, es realizar una aproximación cuasi-bidimensional del sistema, por esta razón se empleó una gota con geometría cilíndrica, de manera que la curvatura de r_B es igual a 0 y esta distorsión se hace despreciable (Scocchi y cols., 2011).

La obtención del perfil de densidad de masa se obtuvo una vez que el sistema se encontraba en el equilibrio termodinámico, observando la energía y temperatura del sistema en función del tiempo en un ensamble canónico NVT.

4.2.1. Óxido de grafeno reducido

A partir del perfil de densidad de masa de la gota de agua sobre la superficie de rGO (figura 21) se calculó el ángulo de contacto siguiendo la metodología hecha por Wei y colaboradores (Wei, Lv, y Xu, 2014). Se tomaron diferentes planos XY (diferentes alturas) y se ajustó su perfil de densidad de masa a una función tangencial hiperbólica, desde la cual se obtuvieron los valores de X a los cuales la densidad disminuye a la mitad de su valor de bulbo para cada plano. Estos puntos permitieron ajustar la interfase líquido-vapor a una esfera perfecta. El ángulo de contacto corresponde al ángulo entre la abscisa y la recta tangente al punto de contacto de las tres fases. Se obtuvo que el ángulo de contacto entre el rGO y la gota de agua es en promedio de $67.45 (\pm 0.55)^\circ$.

Figura 20: Deposición de la gota de agua (azul) sobre el rGO a través del tiempo: (a) configuración inicial ($t=0$ ns), (b) deposición de la gota ($t=0.1$ ns) y (c) configuración final del sistema ($t=10$ ns).

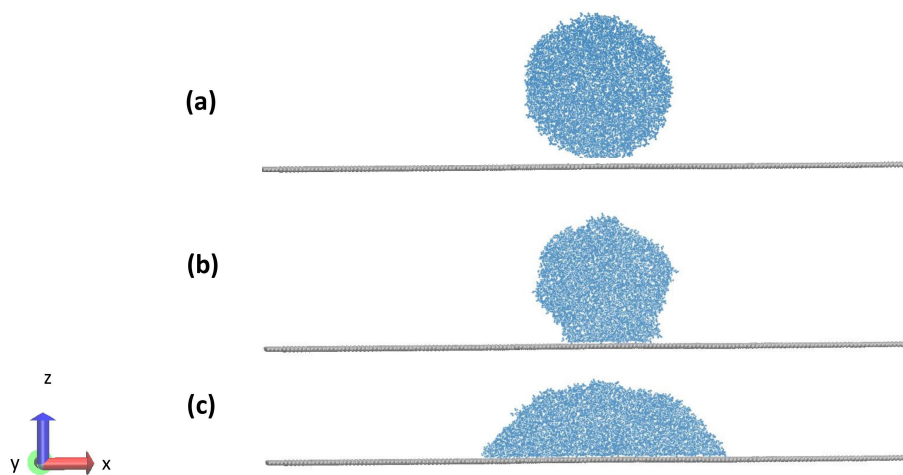


Figura 21: Perfil de densidad de masa de la gota sobre la superficie del rGO.

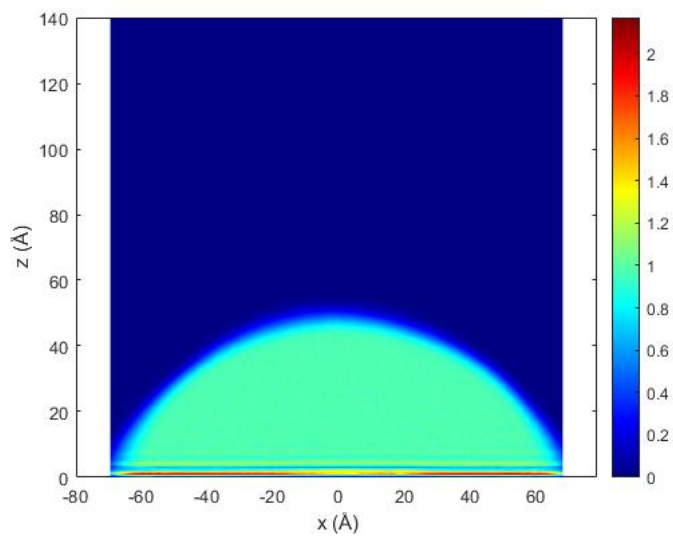
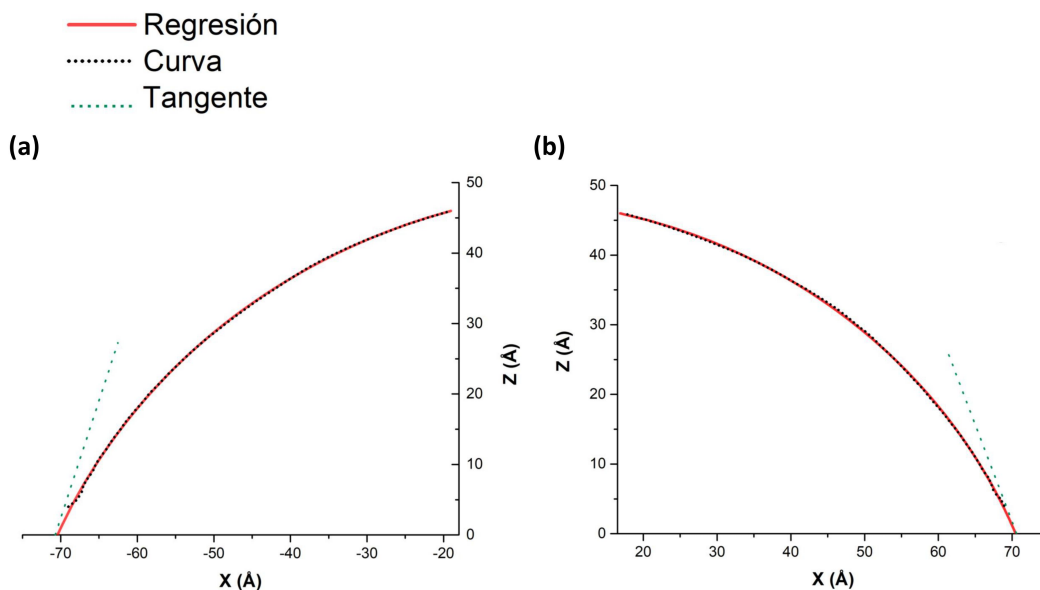
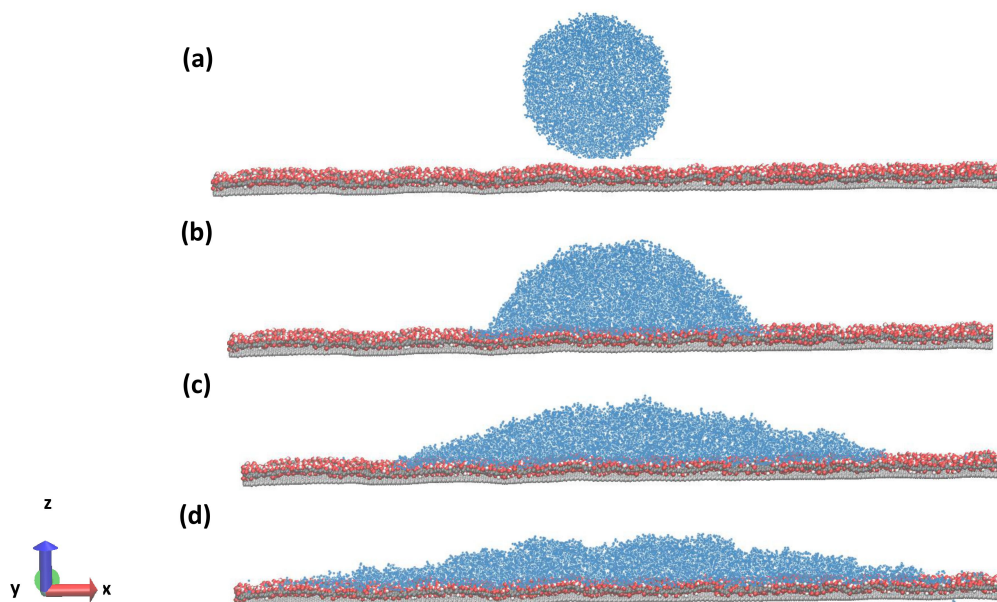


Figura 22: Contorno de la gota (a) izquierda y (b) derecha del sistema agua/rGO y sus respectivas regresiones y rectas tangentes.



Algunos autores han reportado valores de ángulo de contacto entre agua y grafeno más altos. Wang y colaboradores, reportaron un ángulo de contacto entre 95 y 100° usando un campo de fuerza empírico y el modelo del agua SPC/E (Taherian, Marcon, Van Der Vegt, y Leroy, 2013). Otra investigación usando dinámica molecular cuántica demuestra que el ángulo de contacto entre una monocapa de grafeno y el agua es de 87° , por lo tanto, describe al grafeno como un material débilmente hidrofílico (Li y Zeng, 2012). Por otra parte, resultados experimentales han reportado que el agua con rGO forma un ángulo de contacto de 127° (S. Wang, Zhang, Abidi, y Cabrales, 2009). La comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los reportes de investigaciones previas resaltan la estrecha relación con las condiciones de la simulación: el ángulo de contacto es sensible al campo de fuerza y los modelos usados para la dinámica.

Figura 23: Deposición de la gota de agua (azul) sobre el GO de relación C/O 2.0 a través del tiempo: (a) configuración inicial ($t=0$ ns), (b) y (c) deposición de la gota ($t=0.1$ y 1 ns) y (d) configuración final del sistema ($t=10$ ns).



4.2.2. Óxido de grafeno

Para los cálculos del ángulo de contacto entre la superficie de GO con relación C/O=2.0 y 2.5 se realizó el mismo procedimiento del caso anterior. Como se observa en las figuras 23 y 26 la gota de agua se esparce en toda la superficie del GO debido a la presencia de los grupos funcionales oxigenados, que le confieren una alta hidrofiliidad.

Figura 25: Perfil de densidad de masa de la gota sobre la superficie de GO con relación C/O: (a) 2.0 y (b) 2.5

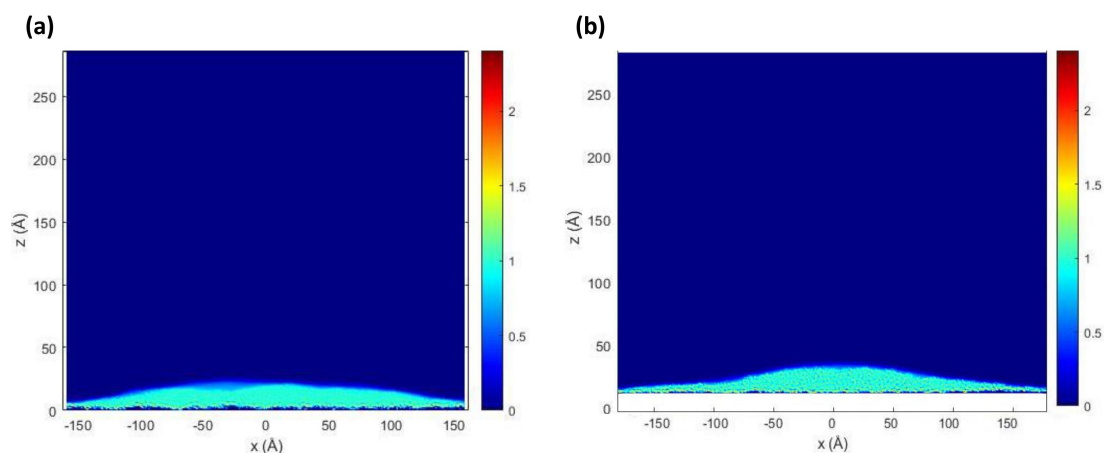
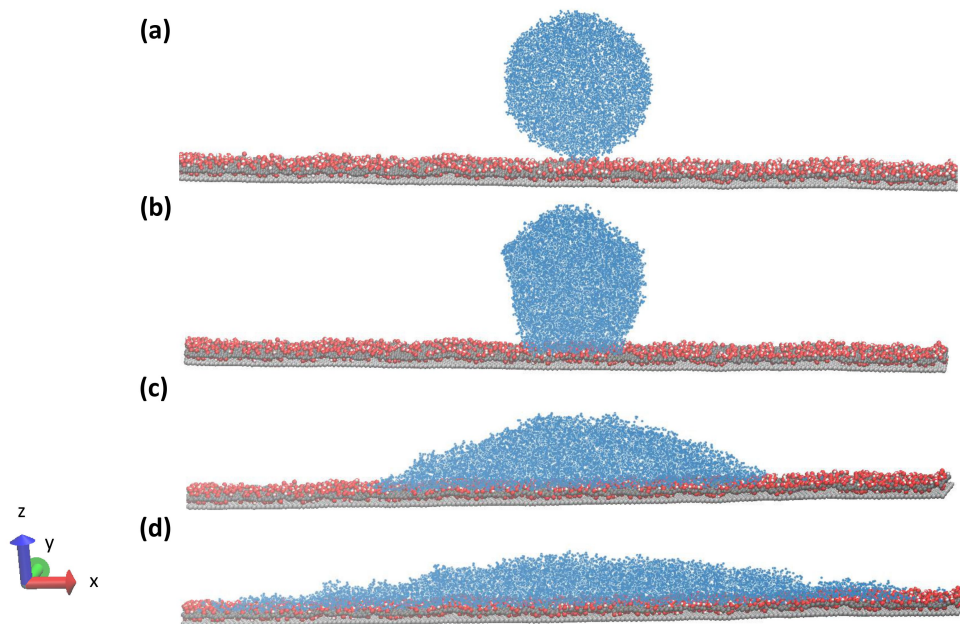


Figura 24: Deposición de la gota de agua (azul) sobre el GO de relación C/O 2.5 a través del tiempo: (a) configuración inicial ($t=0$ ns), (b) y (c) deposición de la gota ($t=0.1$ y 1 ns) y (d) configuración final del sistema ($t=10$ ns).

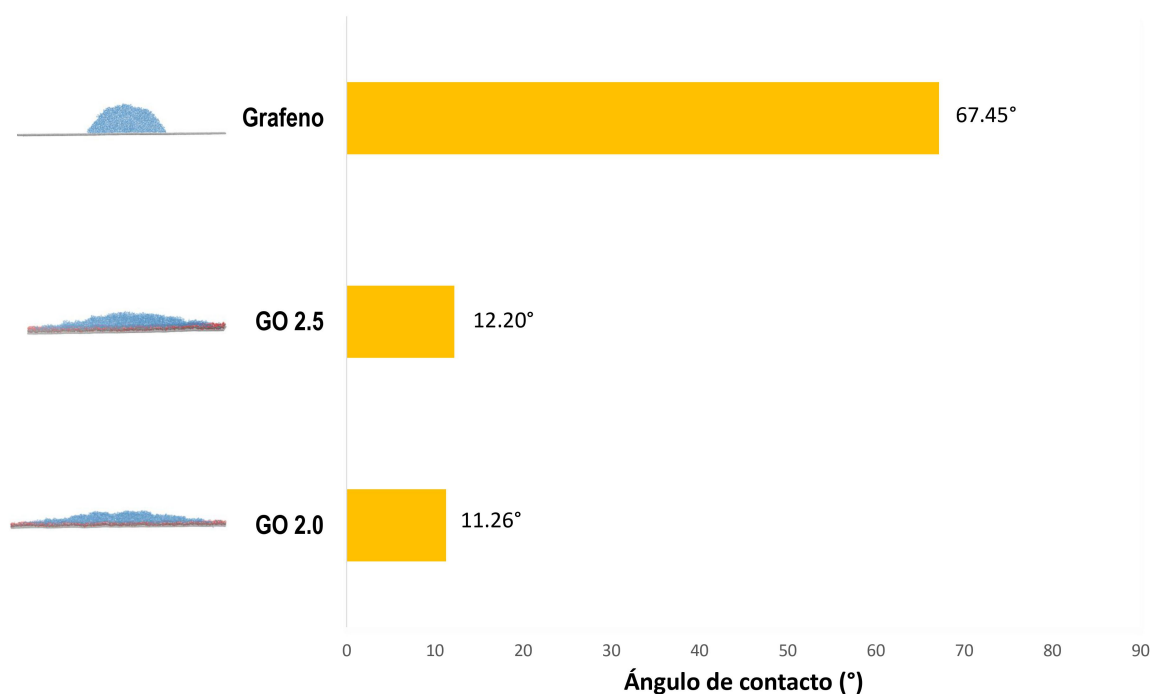


Del cálculo del ángulo de contacto entre la gota de agua y el GO con relación C/O=2.0

se obtuvo un valor de $11.26 (\pm 1.07)^\circ$. En el caso del ángulo de contacto promedio con la superficie de GO con relación $C/O=2.5$ fue de $12.20 (\pm 3.94)^\circ$. Para estos dos sistemas se observa una asimetría de la gota de agua, que se atribuye a que la superficie del GO no es uniforme, lo que genera distorsiones en los extremos de la gota.

Estos resultados demuestran que la hidrofiliidad del material grafénico aumenta con la presencia de grupos funcionales oxigenados, lo cual es consistente con los resultados reportados en otros estudios (Wei y cols., 2014). La siguiente figura muestra un resumen gráfico de los resultados obtenidos en esta sección.

Figura 26: Ángulos de contacto del rGO, GO con relación C/O de 2.0 y 2.5 con la gota de agua.

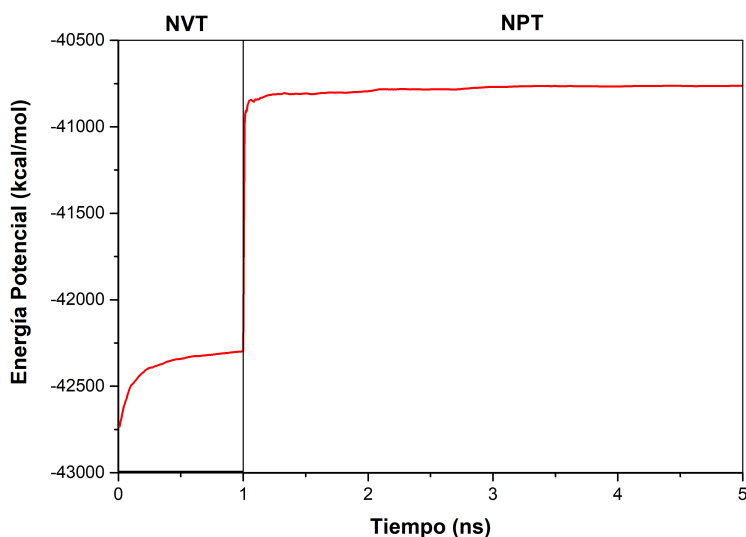


4.3. Tensión interfacial

4.3.1. Agua/tolueno

Los ensambles termodinámicos *NVT* y *NPT* permitieron que el sistema agua/tolueno, tomado como punto de referencia, lograra el equilibrio (figuras 27 y 28), para posteriormente recolectar los datos de tensión interfacial en función del tiempo.

Figura 27: Energía potencial en función del tiempo del sistema agua/tolueno en las etapas de equilibrio *NVT* y *NPT*.



En la *etapa de producción* de este sistema se calculó una tensión interfacial promedio, cuyo valor fue 36.69 ± 0.03 mN/m. Este resultado es consistente con investigaciones realizadas a nivel experimental que han reportado valores de tensión de 36.40 mN/m (figura 29) (Kunieda y cols., 2010). Por lo tanto, el valor de tensión interfacial obtenido con los modelos propuestos tiene una diferencia porcentual respecto al valor experimental de 0.80%, lo cual refleja una excelente predicción de la tensión interfacial de este sistema.

Figura 28: Temperatura en función del tiempo del sistema agua/tolueno en las etapas de equilibrio NVT y NPT.

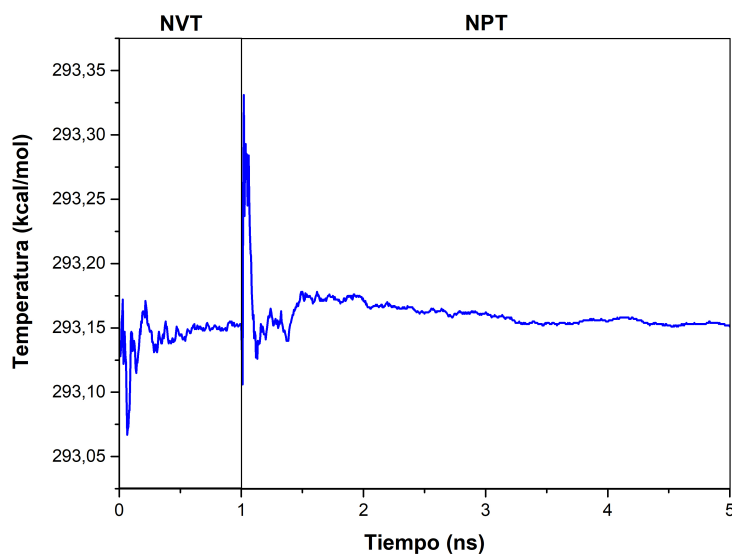
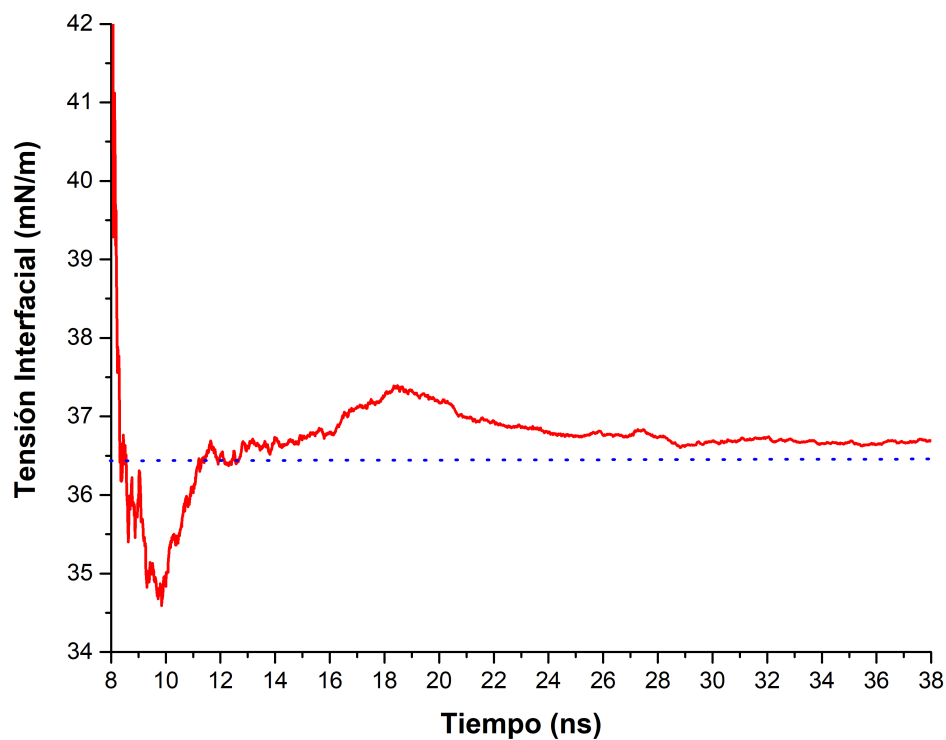


Figura 29: Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/tolueno usando el campo de fuerza OPLS-AA y modelo del agua SPC (línea roja), y valor experimental reportado (línea azul punteada).



4.3.2. Agua/VO-79/tolueno

Para este sistema, el surfactante molecular empleado fue el modelo de asfalteno violantrona-79 (VO-79). En la configuración inicial del sistema, las moléculas de VO-79 se ubicaron de forma paralela y cerca a la interfase (figura 30). Durante la simulación, se observó la formación de dímeros y trímeros de moléculas de VO-79, debido a las interacciones $\pi - \pi$ del núcleo poliaromático (figura 31); además se observó la migración de algunas de estas moléculas a la interfase, formando una película protectora en forma de vallas perpendiculares a la interfase (figura 30 (b) y figura 31), lo cual es consistente con los estudios realizados previamente por Liu y colaboradores (Liu, Zhao, y Ren, 2015).

Figura 30: Configuración (a) inicial ($t=0$ ns) y (b) final ($t=38$ ns) del sistema agua/VO-79/tolueno.

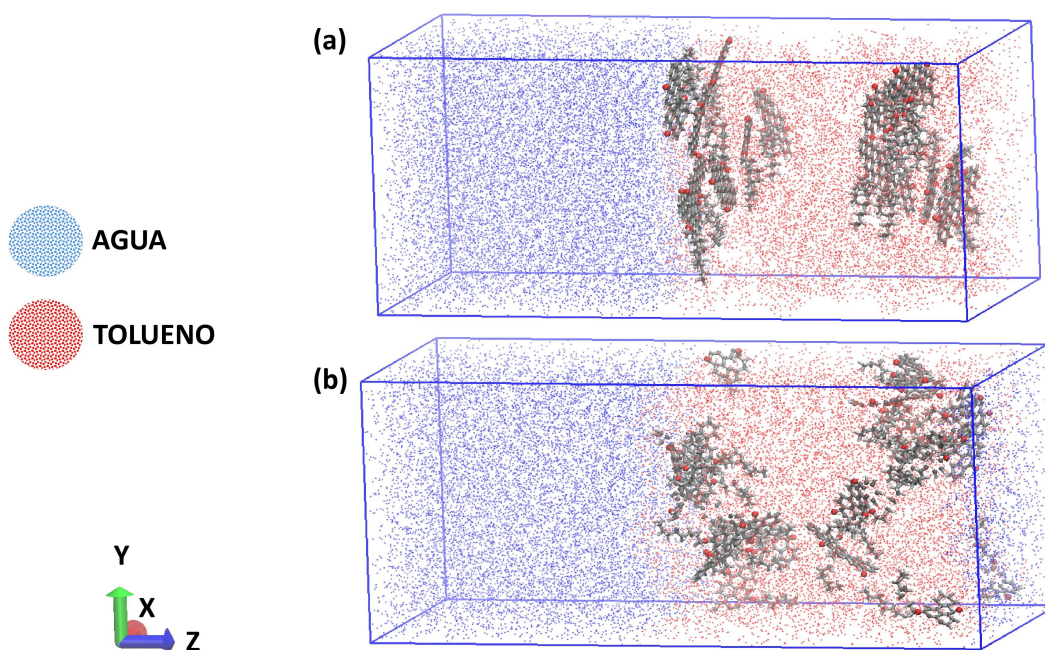
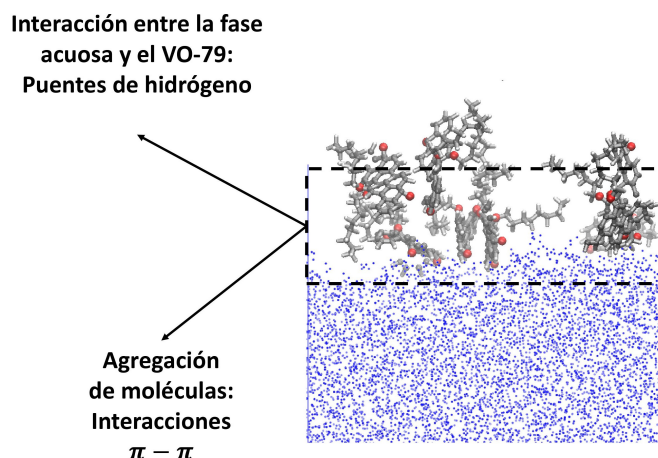
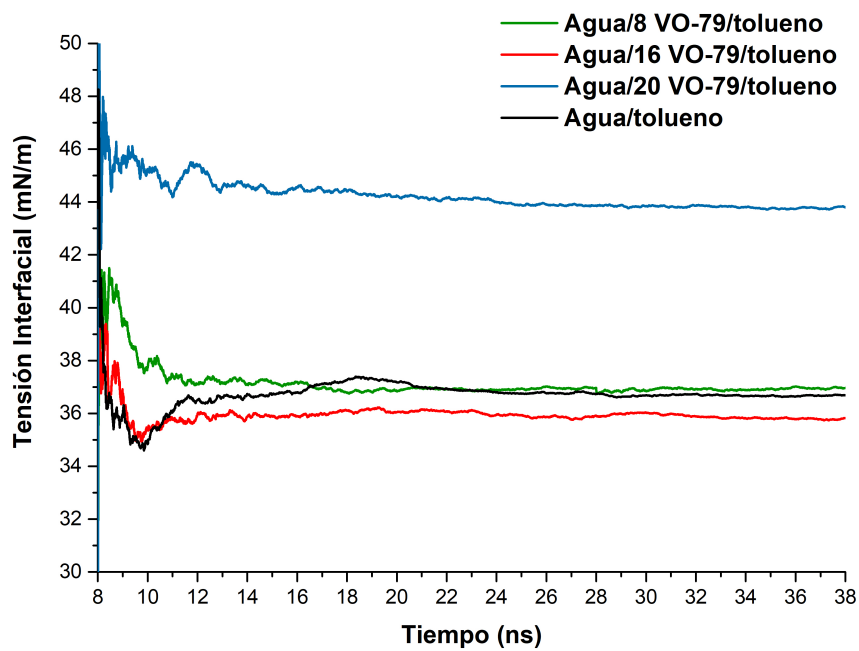


Figura 31: Configuración final ($t=38$ ns) del VO-79 en la interfase agua/VO-79/tolueno.



Para este sistema se evaluó el efecto de la tensión interfacial en función del número de moléculas de VO-79 (8 , 16 y 20 moléculas). Al igual que para el sistema agua/tolueno, se estableció un tiempo de simulación de 8 ns para que el sistema se encontrara en el equilibrio termodinámico (3 ns para el ensamble NVT y 5 en el ensamble NPT, ver Apéndice B). Como se observa en la figura 32, se obtuvo una disminución en la tensión interfacial de los sistemas agua/tolueno en presencia de 8 y 16 moléculas de VO-79 (36.94 ± 0.04 mN/m y 35.80 ± 0.02 mN/m, respectivamente), lo cual refleja el comportamiento surfactante del VO-79 para la formación de emulsiones. Al aumentar el número de moléculas a 20 no se observó una disminución de la tensión, en este caso la tensión aumentó hasta 43.77 ± 0.03 mN/m. El trabajo de Jian y colaboradores muestra que la disminución en la tensión es independiente al número de moléculas de VO-79 presentes en el sistema, pero sí muestra una fuerte dependencia a la presión y la temperatura del sistema (Jian, Liu, Zeng, y Tang, 2018).

Figura 32: Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/VO-79/tolueno con 8, 16 y 20 moléculas de VO-79.



4.3.3. Agua/GO/tolueno

Para el sistema agua/tolueno en presencia del GO se realizó el mismo procedimiento del sistema agua/VO-79/tolueno. Las hojas de GO se ubicaron en la fase del agua de forma paralela y cerca a la interfase. Transcurrida la simulación, se evidenció la migración de las hojas de GO a la interfase manteniéndose de forma paralela, corroborando que el GO tiene actividad interfacial (figura 33).

Se evaluó la influencia de las dimensiones, relación C/O y número de hojas de GO en la interfase agua/tolueno por medio del cálculo de la tensión interfacial. Los resultados se muestran a continuación.

Figura 33: Configuración (a) inicial ($t=0$ ns) y (b) final ($t=38$ ns) del sistema agua/GO/tolueno.

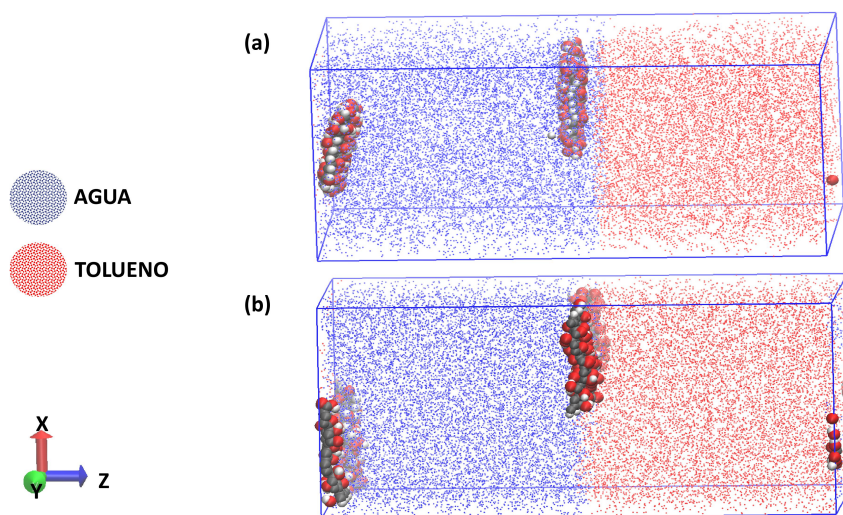
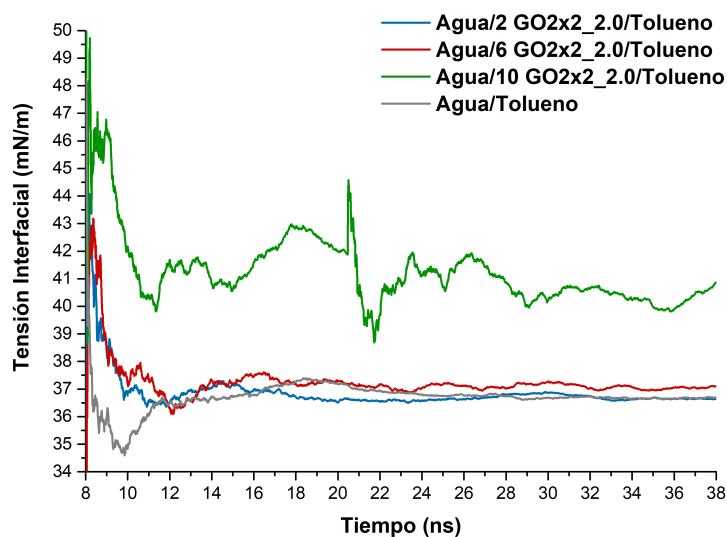


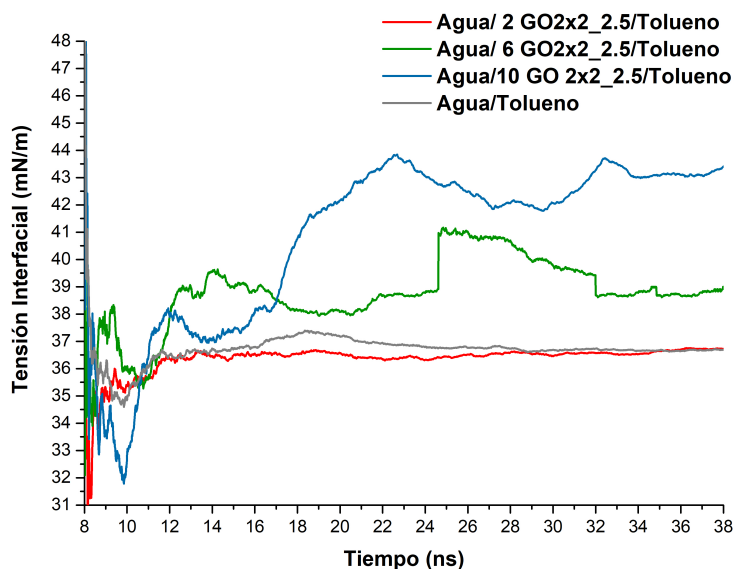
Figura 34: Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/GO/tolueno con 2, 6 y 10 hojas de GO de dimensiones 2×2 nm² y relación C/O de 2.0.



En el sistema de 2 hojas de GO con relación C/O=2.0 y dimensiones 2×2 nm² (agua/2 GO2x2_2.0/tolueno) se observó una pequeña disminución de la tensión interfacial a 36.65

± 0.02 mN/m. Al aumentar el número de hojas a 6 se observó un cambio en la tensión a 37.04 ± 0.04 mN/m y para el sistema con 10 hojas se alcanza a ver una tendencia a un valor aproximado de 41 mN/m. Sin embargo, debido a la complejidad de este sistema es necesario realizar una etapa de producción más grande para que el sistema logre una mayor estabilización (figura 34).

Figura 35: Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/GO/tolueno con 2, 6 y 10 hojas GO de dimensiones 2×2 nm² y relación C/O de 2.5.



Para el sistema de 2 hojas de GO con relación C/O=2.5 y dimensiones 2×2 nm² (agua/2 GO2x2_2.5/tolueno), al igual que el sistema anterior, se observó una pequeña disminución de la tensión a 36.66 ± 0.07 mN/m, al aumentar el número de hojas a 6 y 10 hojas se evidenció la complejidad de los sistemas para estabilizarse en la etapa de producción. Además, se puede observar que la tensión interfacial calculada es muy sensible a condiciones iniciales, por esta razón ocurrieron saltos grandes en las curvas de color verde de la figura 35 (agua/6 GO2x2_2.5/tolueno) a 25 nanosegundos.

Figura 36: Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/GO/tolueno con 2, 6 y 10 hojas GO de dimensiones $2 \times 3 \text{ nm}^2$ y relación C/O de 2.0.

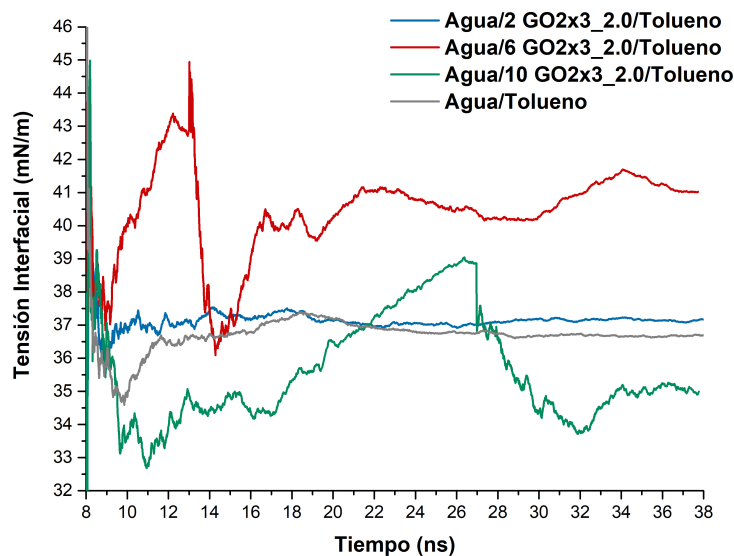
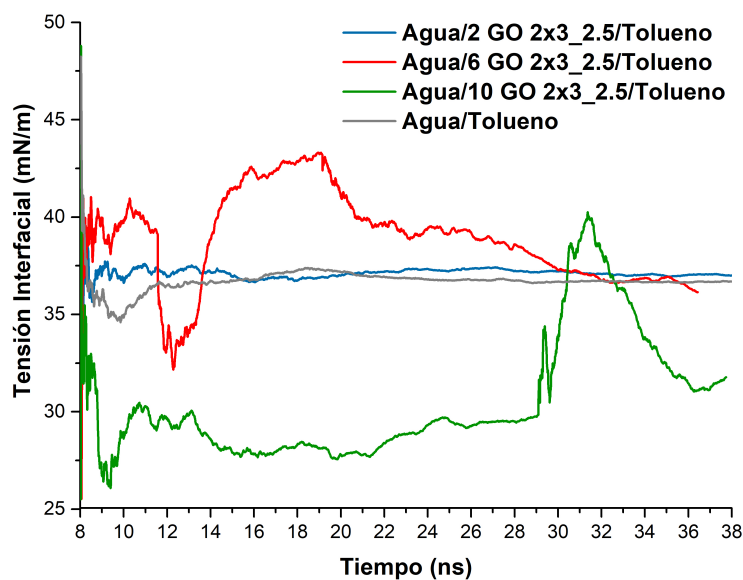


Figura 37: Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/GO/tolueno con 2, 6 y 10 hojas GO de dimensiones $2 \times 3 \text{ nm}^2$ y relación C/O de 2.5.



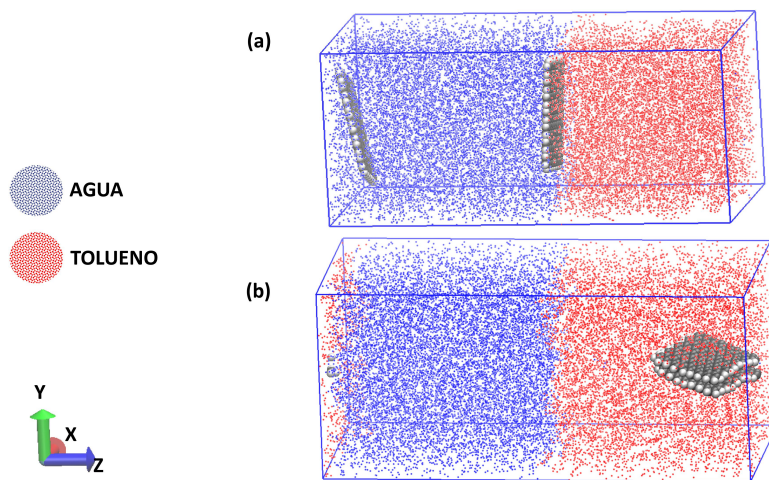
Para los sistemas de GO de dimensiones $2 \times 3 \text{ nm}^2$ con relación C/O=2.0 (figura 36) y

C/O=2.5 (figura 37) se evidenciaron disminuciones en la tensión interfacial en presencia de 2 hojas a $37.15 (\pm 0.04)$ mN/m y $37.02 (\pm 0.03)$ mN/m, respectivamente. Por otra parte, al aumentar el número de hojas se observa que es necesario más tiempo de simulación debido a las razones previamente mencionadas.

4.3.4. Agua/rGO/tolueno

Aunque el ángulo de contacto calculado en este estudio indicara que el rGO es un material débilmente hidrofílico, las dinámicas de las simulaciones del sistema agua/rGO/tolueno permitieron observar su afinidad con la fase oleosa, hecho consistente con las observaciones experimentales reportadas en la literatura (Konios, Stylianakis, Stratakis, y Kymakis, 2014). Además se observa un apilamiento entre las hojas de rGO debido a las interacciones de van der Waals y una configuración perpendicular a la interfase, atribuida a la presencia de hidrógenos en los bordes de las hojas de rGO (figura 38)

Figura 38: Configuración (a) inicial ($t=0$ ns) y (b) final ($t=38$ ns) del sistema agua/rGO/tolueno.



Se evaluó la influencia del rGO sobre la tensión interfacial del sistema. Al igual que en

los sistemas anteriores, se estudió el rGO con dos dimensiones distintas de 2×2 y 2×3 nm² (figuras 39 y 40)

Figura 39: Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/rGO/tolueno con 2, 6 y 10 hojas rGO de dimensiones 2×2 nm².

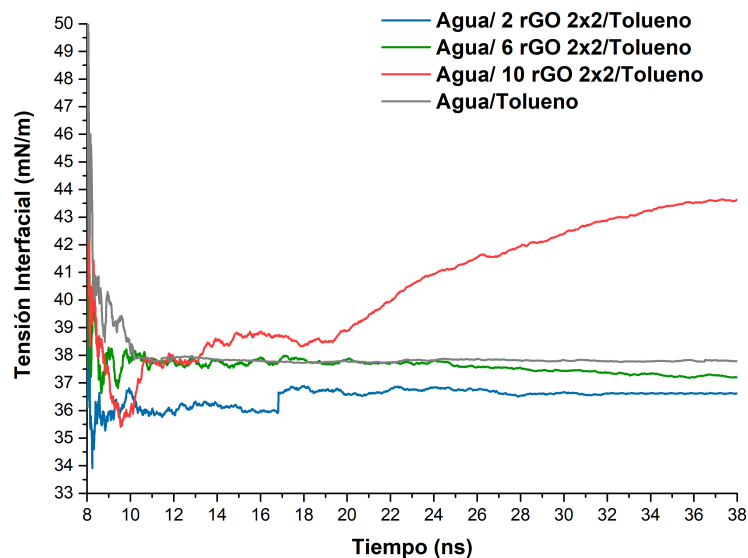
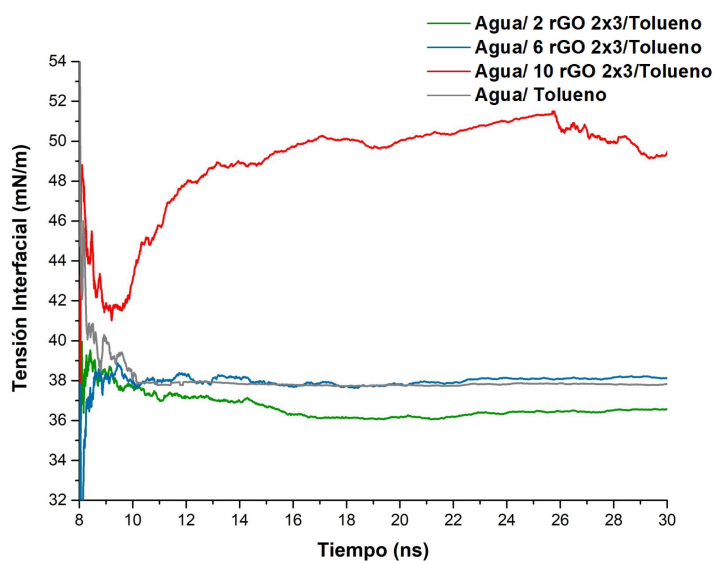


Figura 40: Tensión interfacial en función del tiempo del sistema agua/GO/tolueno con 2, 6 y 10 hojas rGO de dimensiones 2×3 nm².



Con los resultados obtenidos de este sistema, es posible concluir que el grafeno con hidrógenos en los bordes es altamente hidrófobo y las interacciones $\pi - \pi$ entre las hojas las mantienen apiladas (figura 38).

4.3.5. Agua/GO/VO-79/tolueno

De los sistemas agua/GO/VO-79/tolueno se evaluaron los cambios de la tensión interfacial y se compararon con los obtenidos en los sistemas agua/tolueno y agua/16 VO-79/tolueno, debido a que el sistema agua/VO-79/tolueno con 16 moléculas de VO-79 se escogió como la representación de una emulsión estable. Para las configuraciones del agua/GO/VO-79/tolueno se utilizaron únicamente las hojas de GO de dimensiones $2 \times 3 \text{ nm}^2$ con relación C/O de 2.0 y 2.5 y se adicionaron 2 hojas de GO al sistema, ya que como se mostró previamente, aumentar el número de hojas requiere un mayor costo computacional.

Figura 41: Tensión interfacial en función del tiempo de los sistemas agua y tolueno en presencia de 16 moléculas de VO-79 y 2 hojas de GO con relación C/O 2.0.

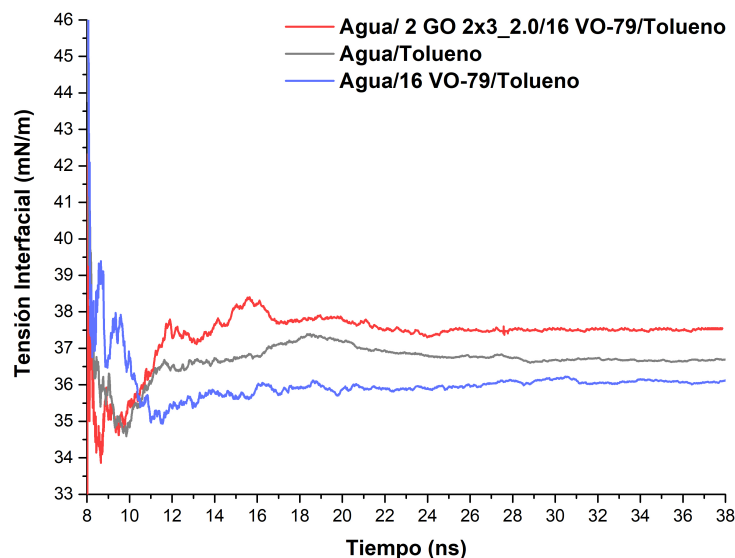
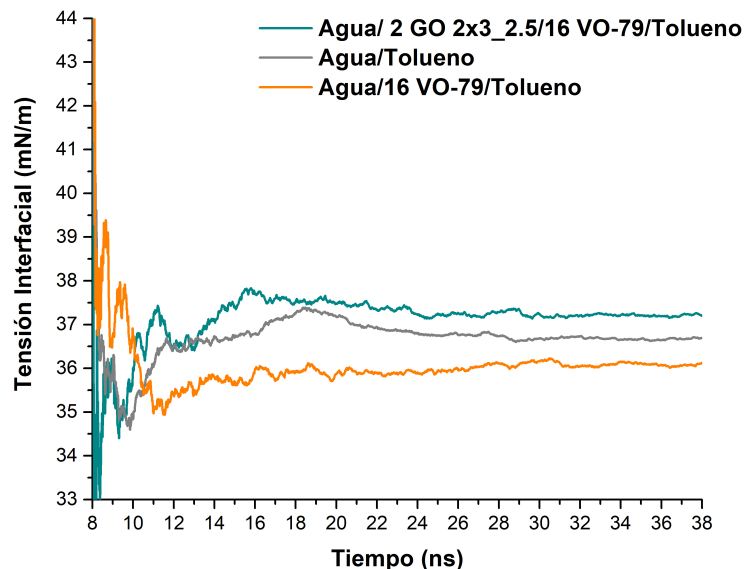


Figura 42: Tensión interfacial en función del tiempo de los sistemas agua y tolueno en presencia de 16 moléculas de VO-79 y 2 hojas de GO con relación C/O 2.5.



Como se observa en los resultados, la tensión interfacial de la emulsión (agua/16 VO-79/tolueno) aumentó en presencia de las hojas de GO, en el caso del GO con relación C/O de 2.0 aumentó de 35.80 hasta 37.52 y en GO relación C/O de 2.5 su aumento fue hasta 37.21 mN/m (figuras 41 y 42, respectivamente).

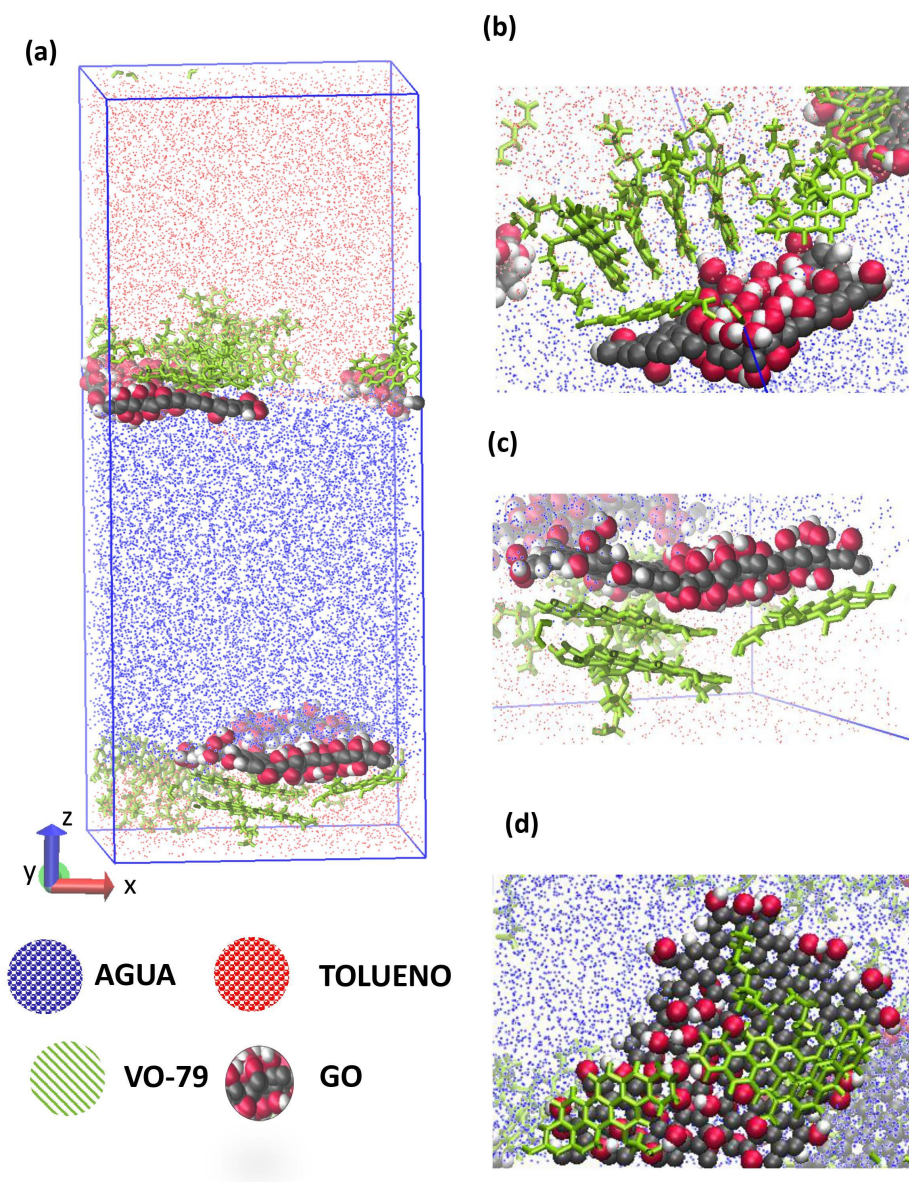
Como se observa en la figura 31 algunas moléculas de VO-79 adoptan una configuración tipo valla y otras se encuentran en el seno de la fase del tolueno en forma de dímeros. Cuando al sistema se incluyen las hojas de GO, se observa que todas las hojas se encuentran en la interfase (figura 43), lo cual puede conducir a un posible uso de las hojas de GO como removedoras de asfaltenos con estructuras similares a las del modelo VO-79.

De la figura 43 (b), (c) y (d) se aprecia el tipo de interacciones que existen entre el VO-79 y las hojas de GO; las moléculas de VO-79 se encuentran formando un tetrámero y al mismo

tiempo interaccionan con los bordes de las hojas del GO formando puentes de hidrógenos entre el grupo carboxilo (-COOH) y el grupo carbonilo (C=O) presente en el VO-79. Por otro lado, en (c) y (d) se observa al VO-79 interactuando con el plano del GO de forma paralela, esto debido a interacciones $\pi - \pi$ entre el núcleo poliaromático del VO-79 y las regiones sin oxidar del GO.

Las interacciones $\pi - \pi$ entre asfaltenos y hojas de GO han sido discutidas. Liu y colaboradores, proponen que en estas interacciones el GO actúa como donador π y los asfaltenos como aceptores, lo cual permite la adsorción de asfaltenos en las hojas de GO. Además, esta adsorción es más fuerte debido a interacciones del tipo $n - \pi^*$. Comparando lo reportado por Liu y colaboradores y los resultados obtenidos en esta investigación es posible afirmar que las hojas de GO en el sistema agua/GO/VO-79/tolueno actúan como material adsorbente del VO-79 en la interfase (Liu, Li, y cols., 2015). Por otra parte, Lan y colaboradores han indicado que al agregar láminas de GO, estas se desplazan hasta la interfase y durante la interacción con la película protectora de la emulsión se forma una segunda capa, lo cual denominan como capa binaria.

Figura 43: Simulación del sistema agua/2 GO2x3-2.5/16 VO-79/tolueno: (a) caja de simulación de la configuración final de la simulación ($t=38$ ns), (b) interacciones entre el VO-79 y el borde del GO, (c) y (d) interacciones del VO-79 y el plano del GO.



El mecanismo de demulsificación propuesto por este trabajo indica que debido a las interacciones de las hojas de GO presentes en la capa binaria, puede conducir a una adhesión entre las gotas y posteriormente la floculación y coalescencia de las gotas (Lan, Zeng, y

Tang, 2019). Otro mecanismo propuesto por Fang y colaboradores, explica que al agregarse el GO al sistema, este es capaz de destruir la capa protectora y sustituirla, para finalmente desplazar las gotas a la interfase agua/aceite e inducir la floculación por la colisión con otras hojas de GO ubicadas en la interfase (Fang y cols., 2016). Los resultados obtenidos en esta investigación, confirman el mecanismo propuesto por Lan y colaboradores, debido a que las láminas de GO y las moléculas de VO-79 se mantienen en la interfase creando la película binaria. Adicionalmente, los resultados de tensión interfacial muestran que la presencia de láminas de GO aumentan la tensión, y en la mayoría de los casos, este aumento puede favorecer la desestabilización de la emulsión.

4.3.6. Agua/rGO/VO-79/tolueno

Algunos estudios han reportado, que un aumento en la relación C/O en las láminas de GO (reducción del GO) aumenta la eficiencia de demulsificación (H. Wang y cols., 2016). Para este caso, se utilizó como modelo de rGO una hoja de grafeno con hidrógenos en los bordes (completa ausencia de grupos funcionales oxigenados). Como se observa en el caso del sistema agua/rGO/tolueno, este material es altamente hidrofóbico. Por lo tanto, en el sistema agua/rGO/VO-79/tolueno cuando se agregaron las láminas de rGO a la fase acuosa se observó la migración rápida de las hojas de grafeno (o rGO) a la fase oleosa. Luego de adsorberse en la interfase e interactuar con la película protectora, se observa un desplazamiento de las moléculas de VO-79 que se encontraban en la interfase, figura 44. Esto puede sugerir que la afinidad del rGO con la fase oleosa provoca un rompimiento de la película formada por moléculas de VO-79, que puede inducir a la desestabilización de las gotas.

Figura 44: Simulación del sistema agua/2 rGO2x3/16 VO-79/tolueno: (a) adsorción del VO-79 en láminas de rGO y (b) rompimiento de la película protectora.

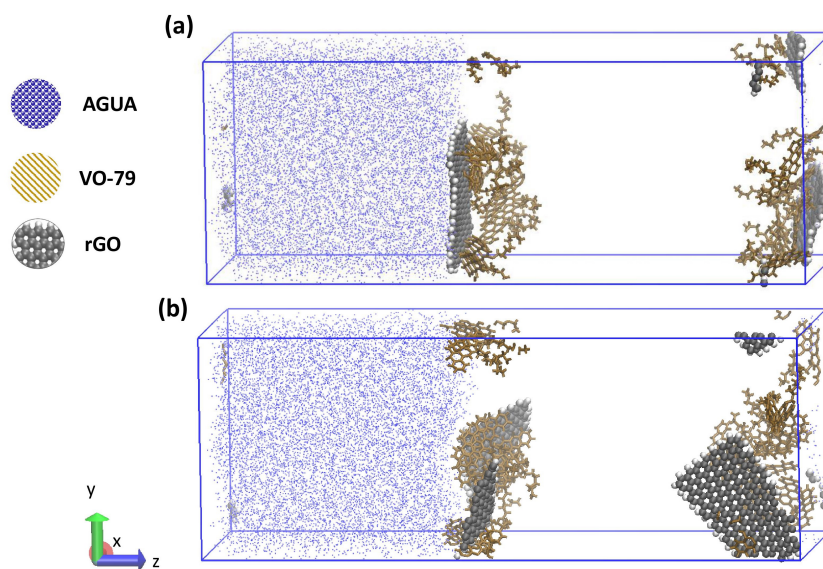
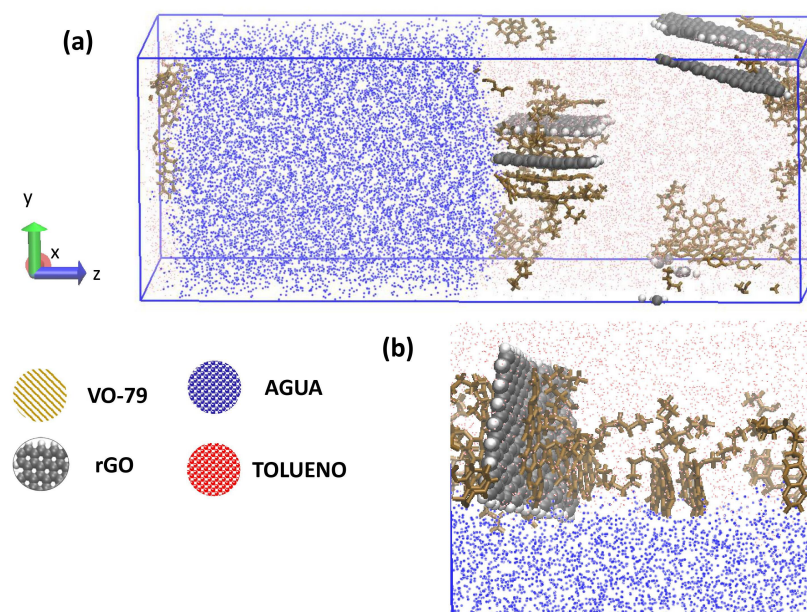
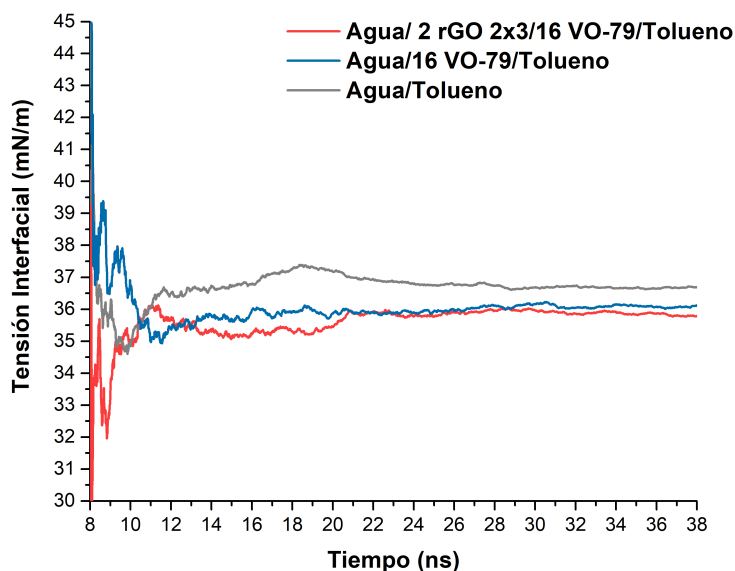


Figura 45: Simulación del sistema agua/2 rGO2x3/16 VO-79/tolueno: (a) caja de simulación de la configuración final de la simulación ($t=38$ ns), (b) interacciones entre el VO-79 y el rGO formando una película en la interfase.



Por otra parte, al final de la simulación se observó que las interacciones $\pi - \pi$ entre las láminas de rGO y VO-79 forman una nueva película interfacial perpendicular a la interfase (figura 45).

Figura 46: Tensión interfacial en función del tiempo de los sistemas agua y tolueno en presencia y ausencia de 16 moléculas de VO-79 y 2 hojas de rGO



Del cálculo de la tensión interfacial de este sistema no se observó cambio en la tensión cuando se adicionaron las dos hojas de rGO (figura 46).

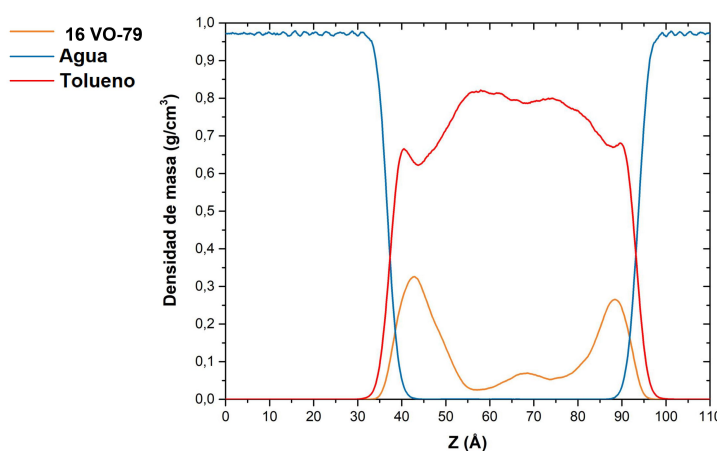
4.4. Perfiles de densidad

Los perfiles de densidad de los sistemas evaluados anteriormente, permiten conocer la distribución de masa a lo largo de la dirección Z de los componentes individuales (agua, tolueno, VO-79, GO y rGO). Se realizó el promedio de la densidad de masa de cada molécula en los últimos 5 ns de la simulación.

4.4.1. Agua/VO-79/tolueno

En estos sistemas, se observa que la mayor parte de las moléculas de VO-79 se encuentran cerca a la interfase, y algunos se encuentran en la fase oleosa (figura 47).

Figura 47: Perfil de densidad de masa del sistema agua/VO-79/tolueno: agua/16 VO-79/tolueno.



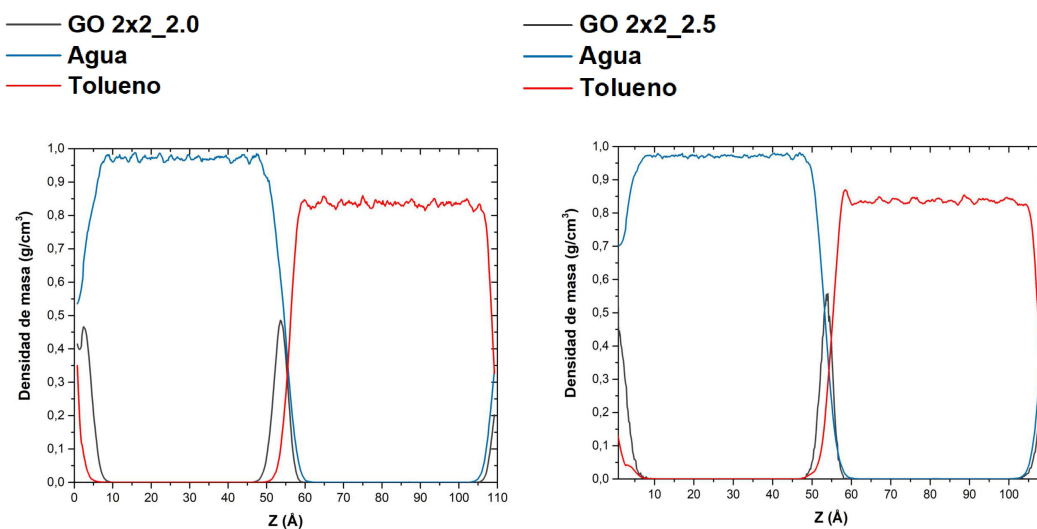
4.4.2. Agua/GO/tolueno

Para los sistemas de agua/GO/tolueno los perfiles de densidad de masa permiten observar las posiciones de cada estructura y compararlas según su relación C/O. En el sistema con 2 hojas de GO de dimensiones 2x2 nm² y relación C/O de 2.0 los máximos valores de densidad de las láminas se encuentran en 2.57 Å y 53.60 Å a lo largo de la coordenada Z de la caja de simulación; estas posiciones coinciden con los puntos donde la densidad de masa de la fase del agua disminuye en un 34.02% , es decir, el valor máximo de densidad se encuentra en la fase del agua a 2 Å de la interfase y en el sistema con 2 hojas de GO de las mismas dimensiones pero con una relación C/O de 2.5, los valores máximos de densidad de las láminas se encuentran en 0 y 53.89 Å, los cuales coinciden con los puntos donde la densidad de

masa de la fase del agua disminuye en un 55.67% y la fase del tolueno disminuye un 68.68%, es decir, el valor máximo de densidad de las láminas de GO con estas características logran ubicarse en la interfase del sistema.

En conclusión, se observó que la hidrofiliicidad del GO de relación C/O de 2.0 es mayor que la de las láminas de GO de relación C/O de 2.5, lo cual provoca que las láminas de mayor relación C/O se ubiquen más cerca a la interfase (figura 48).

Figura 48: Perfil de densidad de masa de sistemas agua/GO/tolueno: agua/2 GO2x2-2.0/tolueno (izquierda) y agua/2 GO2x2-2.5/tolueno (derecha).

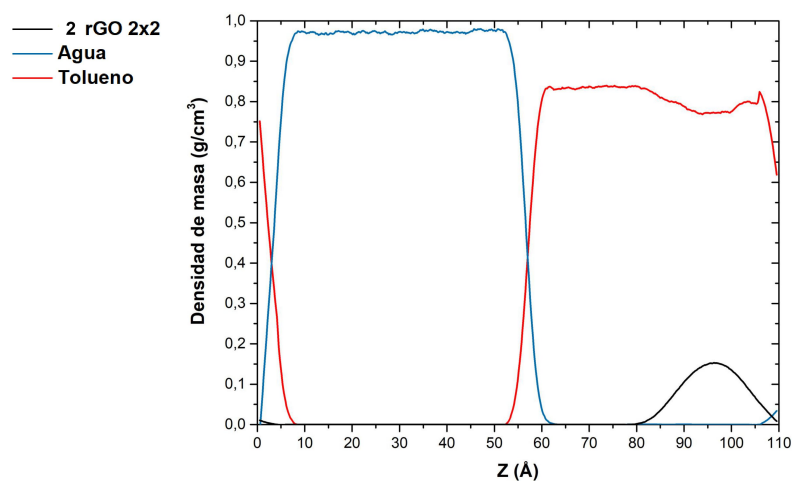


Para los sistemas agua/GO/tolueno con 6 y 10 hojas, se observa el apilamiento de las hojas y su ubicación en la interfase (ver Apéndice C).

4.4.3. Agua/rGO/tolueno

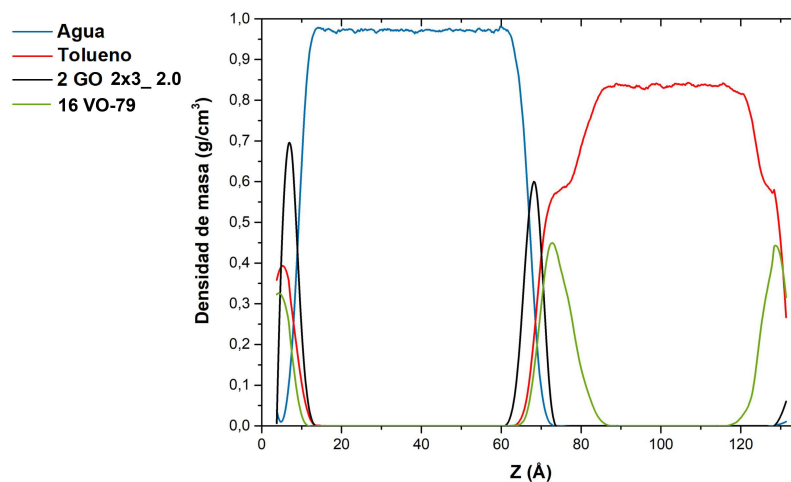
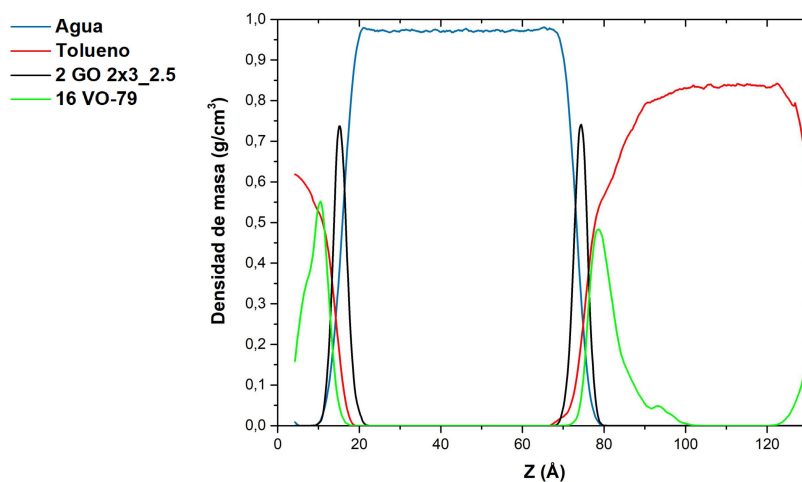
En el sistema con láminas de rGO, se observa que las dos láminas permanecen en el seno de la fase oleosa, consistente con lo mencionado previamente (figuras 49 y 38).

Figura 49: Perfil de densidad de masa de sistemas agua/rGO/tolueno.



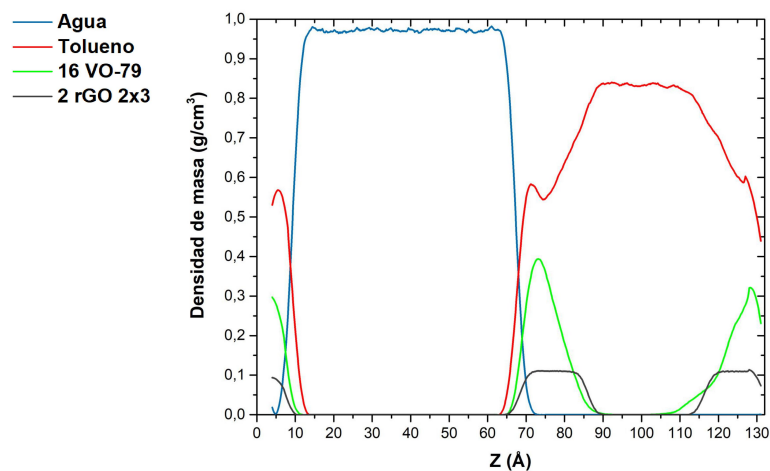
4.4.4. Agua/GO/VO-79/tolueno

El perfil de densidad de este sistema demuestra la adsorción de las moléculas de VO-79 en las láminas de GO. Además, se ubican en la interfase del sistema. (figuras 50 y 51).

Figura 50: Perfil de densidad de masa de sistemas agua/2 GO 2x3-2.0/16 VO-79/tolueno.**Figura 51:** Perfil de densidad de masa de sistemas agua/2 GO 2x3-2.5/16 VO-79/tolueno.

4.4.5. Agua/rGO/VO-79/tolueno

En este sistema, los perfiles de densidad muestran que las láminas de rGO adsorben las moléculas de VO-79 y su ubicación en la fase oleosa.

Figura 52: Perfil de densidad de masa del sistema agua/2 rGO 2x3/16 VO-79/tolueno.

5. Conclusiones

Se estudiaron sistemas agua/tolueno en presencia de moléculas de Violantrona 79 (VO-79). Las simulaciones de dinámica molecular permitieron observar la película interfacial en forma de "valla" formada por las moléculas de VO-79, la cual representa la película protectora de las emulsiones que impide la coalescencia de las gotas. Por otro lado, se observó una disminución de la tensión interfacial del sistema al agregar 16 moléculas de VO-79 (de 36.69 a 35.80 mN/m) indicando la estabilidad de la emulsión. Estos sistemas de agua/tolueno y VO-79 confirmó que este modelo de asfaleno no es un surfactante convencional, debido que la disminución de la tensión no está relacionada con la concentración del VO-79.

Usando dinámica molecular, se propuso un mecanismo de demulsificación para las emulsiones tolueno/agua. Al agregar láminas de GO al sistema de una emulsión directa (o/w) estabilizadas por moléculas de VO-79, se observó un aumento en la tensión interfacial (de 35.80 a 37.37 mN/m) y la formación de una película interfacial binaria, lo cual da paso a la demulsificación. En el caso del óxido de grafeno reducido, al agregar las láminas de rGO al sistema no se evidenció cambios en la tensión pero se observó el rompimiento de la película protectora. Esto confirma que el GO y rGO son agentes demulsificantes.

Finalmente, los mecanismos propuestos en esta investigación están de acuerdo con otras investigaciones reportadas en la literatura, lo cual permite comprender con mayor detalle los fenómenos interfaciales que ocurren en este tipo de sistemas.

6. Recomendaciones

Se recomienda utilizar tiempos más grandes de simulación para los sistemas con mayor número de átomos, para así garantizar el equilibrio y obtener una mejor predicción de las propiedades termodinámicas.

Para las cálculos de mojabilidad, se recomienda analizar el efecto de la distribución de grupos funcionales oxigenados presentes en la lámina de GO, así como ampliar el rango de relaciones C/O del material.

Finalmente, se sugiere analizar el mecanismo de demulsificación con otros modelos de asfaleno.

Referencias Bibliográficas

- Allen, M. P., y Tildesley, D. J. (2017). *Computer simulation of liquids: Second edition*. doi: 10.1093/oso/9780198803195.001.0001
- Bano, Z., Mazari, S. A., Saeed, R. M., Majeed, M. A., Xia, M., Memon, A. Q., ... Wang, F. (2020). Water decontamination by 3D graphene based materials: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 36(May), 101404. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101404
- Belhaj, A. F., Elraies, K. A., Mahmood, S. M., Zulkifli, N. N., Akbari, S., y Hussien, O. S. E. (2020). The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(1), 125–137. doi: 10.1007/s13202-019-0685-y
- Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W. F., y Hermans, J. (1981). Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration.. doi: 10.1007/978-94-015-7658-1_21
- Bergese, P., y Colombo, I. (2014). Thermodynamics of (Nano)interfaces. En *Colloidal foundations of nanoscience*. doi: 10.1016/B978-0-444-59541-6.00001-1
- Berry, M. V. (1971). The molecular mechanism of surface tension. *Physics Education*, 6(2). doi: 10.1088/0031-9120/6/2/001
- Binks, B. P. (2002). Particles as surfactants - Similarities and differences. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7(1-2), 21–41. doi: 10.1016/S1359-0294(02)00008-0
- Braun, E., Gilmer, J., Mayes, H. B., Mobley, D. L., Monroe, J. I., Prasad, S., y Zuckerman, D. M. (2019). Best Practices for Foundations in Molecular Simulations [Article v1.0]. *Living Journal of Computational Molecular Science*, 1(1), 1–28. doi: 10.33011/livecoms.1.1.5957
- Brisebois, P. P., y Siaj, M. (2020). Harvesting graphene oxide-years 1859 to 2019: A review

- of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(5), 1517–1547. doi: 10.1039/c9tc03251g
- Chang, Q. (2016). Emulsion, Foam, and Gel. *Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control*, 227–245. doi: 10.1016/b978-0-12-809315-3.00011-6
- Durand, M. (2021). Mechanical approach to surface tension and capillary phenomena. *American Journal of Physics*, 89(3). doi: 10.1119/10.0002411
- Evans, J. (2014). *Beyond graphene* (Vol. 11) (n.º 1). doi: 10.7209/tanso.2015.11
- Fang, S., Chen, T., Wang, R., Xiong, Y., Chen, B., y Duan, M. (2016). Assembly of Graphene Oxide at the Crude Oil/Water Interface: A New Approach to Efficient Demulsification. *Energy and Fuels*, 30(4), 3355–3364. doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00195
- González, M. (2011). Force fields and molecular dynamics simulations. *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, 12. doi: 10.1051/sfn/201112009
- He, H., Riedl, T., Lerf, A., y Klinowski, J. (1996). Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide. *Journal of Physical Chemistry*, 100(51), 19954–19958. doi: 10.1021/jp961563t
- Hebbar, R. S., Isloor, A. M., y Ismail, A. F. (2017). Contact Angle Measurements. En *Membrane characterization*. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00012-7
- Hollingsworth, S. A., y Dror, R. O. (2018). *Molecular Dynamics Simulation for All* (Vol. 99) (n.º 6). doi: 10.1016/j.neuron.2018.08.011
- Humphrey, W., Dalke, A., y Schulten, K. (1996). VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14, 33–38.
- Hunter, S. J., y Armes, S. P. (2020). Pickering Emulsifiers Based on Block Copolymer Nanoparticles Prepared by Polymerization-Induced Self-Assembly. *Langmuir*, 36(51). doi: 10.1021/acs.langmuir.0c02595

- IDEAM. (2017). *Informe Nacional de Residuos o Desechos Peligrosos en Colombia, 2017. Bogotá, D.C., 2017. 82 páginas.* (Inf. Téc.). Bogotá, DC.: Autor.
- IDEAM. (2019). *IDEAM, Informe Nacional de Residuos o Desechos Peligrosos en Colombia* (Inf. Téc.).
- James, L., y Dale, S. (2011). *Adhesives Technology for Electronic Applications*. doi: 10.1016/C2009-0-64364-6
- Jian, C., Liu, Q., Zeng, H., y Tang, T. (2018). A Molecular Dynamics Study of the Effect of Asphaltenes on Toluene/Water Interfacial Tension: Surfactant or Solute? *Energy and Fuels*, 32(3). doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03926
- Jiang, H., Sheng, Y., y Ngai, T. (2020, oct). *Pickering emulsions: Versatility of colloidal particles and recent applications* (Vol. 49). Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.cocis.2020.04.010
- Jorgensen, W., y Tirado-Rives, J. (1988). The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *J Am Chem Soc*, 110(6).
- Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S., y Tirado-Rives, J. (1996). Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(45). doi: 10.1021/ja9621760
- Kokal, S., y Aramco, S. (2005). *Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review* (Inf. Téc.).
- Konios, D., Stylianakis, M. M., Stratakis, E., y Kymakis, E. (2014). Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 108–112. doi: 10.1016/j.jcis.2014.05.033
- Kunieda, M., Nakaoka, K., Liang, Y., Miranda, C. R., Ueda, A., Takahashi, S., . . . Matsuoka,

- T. (2010). Self-accumulation of aromatics at the oil-water interface through weak hydrogen bonding. *Journal of the American Chemical Society*, 132(51). doi: 10.1021/ja107519d
- Lan, T., Zeng, H., y Tang, T. (2019). Molecular Dynamics Study on the Mechanism of Graphene Oxide to Destabilize Oil/Water Emulsion. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(37), 22989–22999. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b05906
- Lerf, A., He, H., Forster, M., y Klinowski, J. (1998). Structure of graphite oxide revisited. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477–4482. doi: 10.1021/jp9731821
- Li, H., y Zeng, X. C. (2012). Wetting and interfacial properties of water nanodroplets in contact with graphene and monolayer boron-nitride sheets. *ACS Nano*, 6(3). doi: 10.1021/nn204661d
- Liu, J., Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., y Ren, S. (2015). Demulsification of Crude Oil-in-Water Emulsions Driven by Graphene Oxide Nanosheets. *Energy and Fuels*, 29(7), 4644–4653. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00966
- Liu, J., Zhao, Y., y Ren, S. (2015). Molecular dynamics simulation of self-aggregation of asphaltenes at an oil/water interface: Formation and destruction of the asphaltene protective film. *Energy and Fuels*, 29(2), 1233–1242. doi: 10.1021/ef5019737
- Marchand, A., Weijs, J. H., Snoeijer, J. H., y Andreotti, B. (2011). Why is surface tension a force parallel to the interface? *American Journal of Physics*, 79(10). doi: 10.1119/1.3619866
- Mark, P., y Nilsson, L. (2001). Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E Water Models at 298 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(43), 9954–9960. doi: 10.1021/jp003020w
- Martinez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., y Martínez, J. M. (2009). PACKMOL: A packa-

- ge for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13). doi: 10.1002/jcc.21224
- Miller, R. (2015). Emulsifiers: Types and Uses. En *Encyclopedia of food and health*. doi: 10.1016/B978-0-12-384947-2.00249-X
- Noamani, S., Niroomand, S., Rastgar, M., y Sadrzadeh, M. (2019, dec). Carbon-based polymer nanocomposite membranes for oily wastewater treatment. *npj Clean Water*, 2(1). doi: 10.1038/s41545-019-0044-z
- Othman, N. H., Jahari, A. F., Alias, N. H., Jarni, H. H., Shahrudin, M. Z., Irfan, M. F., ... Halim, N. H. (2018). Demulsification of Crude Oil in Water (O/W) Emulsions using Graphene Oxide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 458(1). doi: 10.1088/1757-899X/458/1/012023
- Penkov, O. V. (2020). Introduction to graphene. *Tribology of Graphene*, 1–10. doi: 10.1016/b978-0-12-818641-1.00001-0
- Pickering, S. U. (1907). *CXCVI. - Emulsions* (Vol. 91). doi: 10.1039/CT9079102001
- Pierson, H. O. (s.f.). *HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES Properties, Processing and Applications* (Inf. Téc.).
- Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1). doi: 10.1006/jcph.1995.1039
- Rao, S., Upadhyay, J., y Das, R. (2015, jul). Manufacturing and characterization of multifunctional polymer-reduced graphene oxide nanocomposites. En *Fillers and reinforcements for advanced nanocomposites* (pp. 157–232). Elsevier Ltd. doi: 10.1016/B978-0-08-100079-3.00008-9
- Ray, S. C. (s.f.). *CHAPTER 2 2 Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide* (Inf. Téc.).

- Robertson, M. J., Tirado-Rives, J., y Jorgensen, W. L. (2015). Improved Peptide and Protein Torsional Energetics with the OPLS-AA Force Field. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(7). doi: 10.1021/acs.jctc.5b00356
- Scocchi, G., Sergi, D., D'Angelo, C., y Ortona, A. (2011). Wetting and contact-line effects for spherical and cylindrical droplets on graphene layers: A comparative molecular-dynamics investigation. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 84(6). doi: 10.1103/PhysRevE.84.061602
- Sinclair, R. C. (2019). *make-graphitics*. Zenodo. doi: 10.5281/zenodo.2548538
- Sinclair, R. C., y Coveney, P. V. (2019). Modeling Nanostructure in Graphene Oxide: Inhomogeneity and the Percolation Threshold. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 59(6), 2741–2745. doi: 10.1021/acs.jcim.9b00114
- Sjöblom, J., Simon, S., y Xu, Z. (2015). *Model molecules mimicking asphaltenes* (Vol. 218). doi: 10.1016/j.cis.2015.01.002
- Stewart, D. A., y Mkhoyan, K. A. (2012). Graphene Oxide: Synthesis, Characterization, Electronic Structure, and Applications. En H. Raza (Ed.), *Graphene nanoelectronics: Metrology, synthesis, properties and applications* (pp. 435–464). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-642-22984-8_14
- Tadros, T. F. (2016). 1. Emulsions: Formation, stability, industrial applications. En *Emulsions*. doi: 10.1515/9783110452242-002
- Taherian, F., Marcon, V., Van Der Vegt, N. F., y Leroy, F. (2013). What is the contact angle of water on graphene? *Langmuir*, 29(5). doi: 10.1021/la304645w
- Takai, K., Tsujimura, S., Kang, F., y Inagaki, M. (2020). *Chemical properties and applications*. doi: 10.1016/b978-0-12-819576-5.00004-9
- Velasquez, J. (2017). Contamination of soil and water by hydrocarbons in Colombia. Analysis

- of phytoremediation as a biotechnology strategy for recovery. *Investigación Agraria y Ambiental*, 8th.
- Wang, H., Liu, J., Xu, H., Ma, Z., Jia, W., y Ren, S. (2016). Demulsification of heavy oil-in-water emulsions by reduced graphene oxide nanosheets. *RSC Advances*, 6(108), 106297–106307. doi: 10.1039/c6ra18898b
- Wang, L. K., Hung, Y.-T., y Shammas, N. K. (2006). *Advanced Physicochemical Treatment Processes*. Totowa, New Jersey: Humman Press.
- Wang, S., Zhang, Y., Abidi, N., y Cabrales, L. (2009). Wettability and surface free energy of graphene films. *Langmuir*, 25(18). doi: 10.1021/la901402f
- Watkins, E. K., y Jorgensen, W. L. (2001). Perfluoroalkanes: Conformational Analysis and Liquid-State Properties from ab Initio and Monte Carlo Calculations. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(16). doi: 10.1021/jp004071w
- Wei, N., Lv, C., y Xu, Z. (2014). Wetting of graphene oxide: A molecular dynamics study. *Langmuir*, 30(12). doi: 10.1021/la500513x
- Werder, T., Walther, J. H., Jaffe, R. L., Halicioglu, T., y Koumoutsakos, P. (2003). On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(6). doi: 10.1021/jp0268112
- Yamashita, T. (2018). Toward rational antibody design: Recent advancements in molecular dynamics simulations. *International Immunology*, 30(4), 133–140. doi: 10.1093/intimm/dxx077
- Yousefi, N., Lu, X., Elimelech, M., y Tufenkji, N. (2019). Environmental performance of graphene-based 3D macrostructures. *Nature Nanotechnology*, 14(2), 107–119. doi: 10.1038/s41565-018-0325-6
- Zhen, Z., y Zhu, H. (2017). *Structure and properties of graphene*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/

B978-0-12-812651-6.00001-X

Zheng, L., Alhossary, A. A., Kwoh, C. K., y Mu, Y. (2018). Molecular dynamics and simulation. *Encyclopedia of Bioinformatics and Computational Biology: ABC of Bioinformatics*, 1-3(V), 550–566. doi: 10.1016/B978-0-12-809633-8.20284-7

Apéndice

Apéndice A. Ángulo de contacto

A.1. Contorno de gota de los sistemas

Figura A.1. Contorno de la gota (a) izquierda y (b) derecha del sistema agua/GO relación C/O 2.0 y sus respectivas regresiones y rectas tangentes.

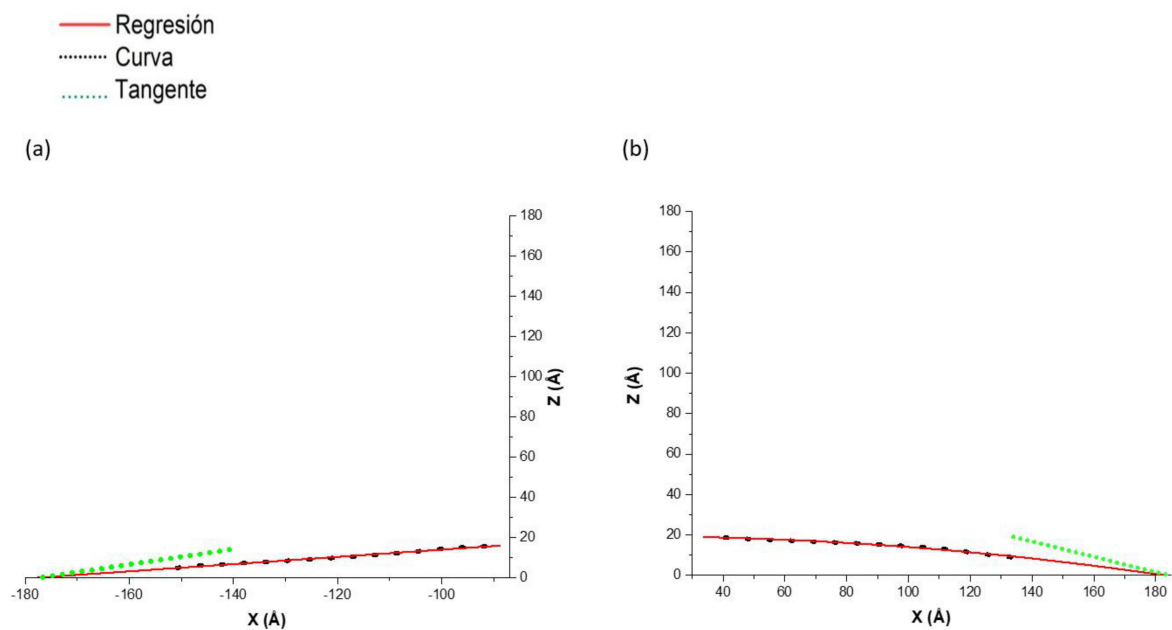
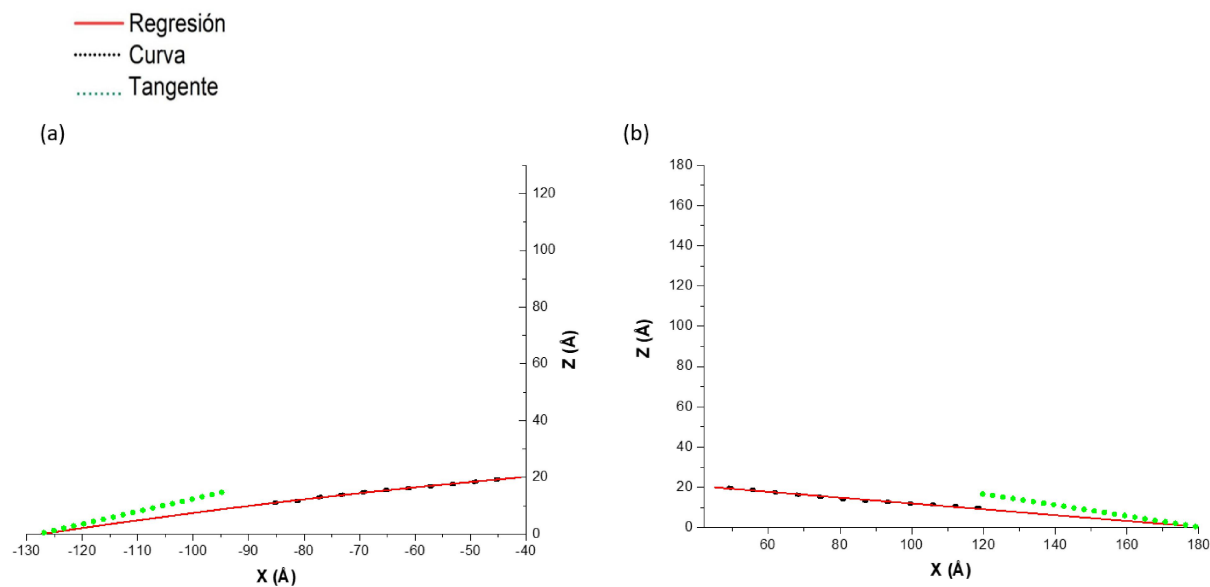


Figura A.2. Contorno de la gota (a) izquierda y (b) derecha del sistema agua/GO relación C/O 2.5 y sus respectivas regresiones y rectas tangentes.

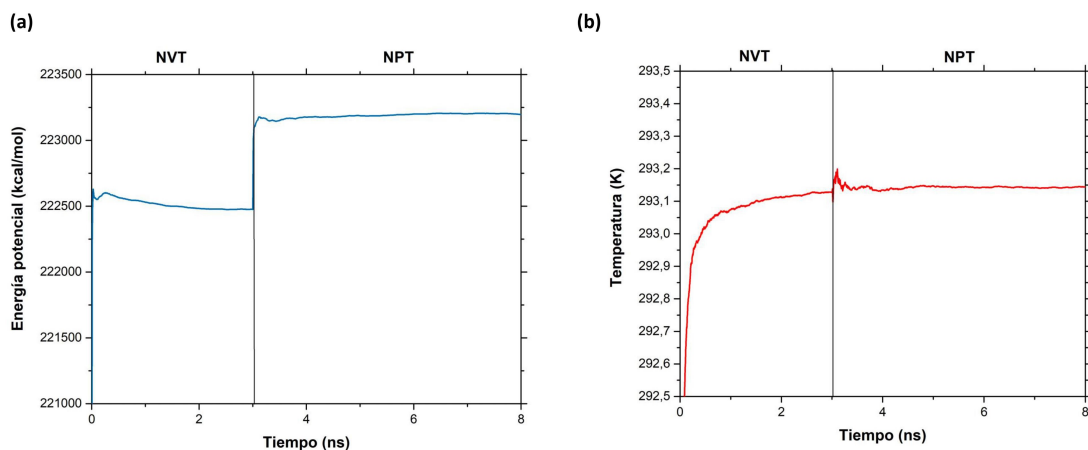


Apéndice B. Tensión interfacial

B.1. Agua/16 VO-79/tolueno

A continuación se mostraran las curvas de temperatura y energía potencial en función del tiempo de los sistemas agua/16 VO-79/tolueno durante las etapas de equilibrio:

Figura B.1. Equilibrio del sistema: (a) Energía potencial y (b) temperatura en función del tiempo del sistema agua/ 16 VO-79/tolueno en el ensamble NVT y NPT



B.2. Agua/GO/VO-79/tolueno

A continuación se mostraran las curvas de energía potencial y temperatura en función del tiempo de los sistemas agua/2 GO2x3/16 VO-79/tolueno durante los ensambles NVT y NPT, los cuales garantizan el equilibrio del sistema:

Figura B.2. Equilibrio del sistema: (a) Energía potencial y (b) temperatura en función del tiempo del sistema agua/2 GO2x3-2.0/ 16 VO-79/tolueno en el ensamble NVT y NPT.

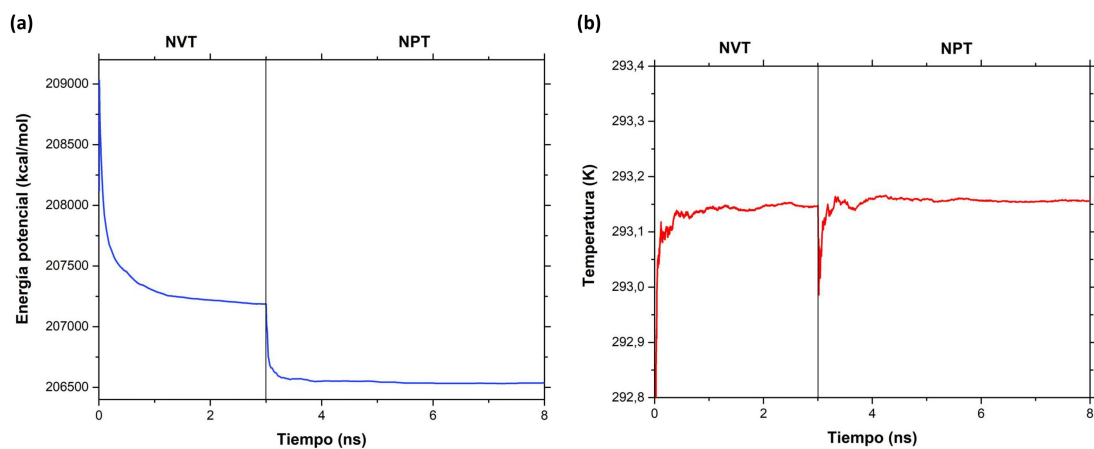
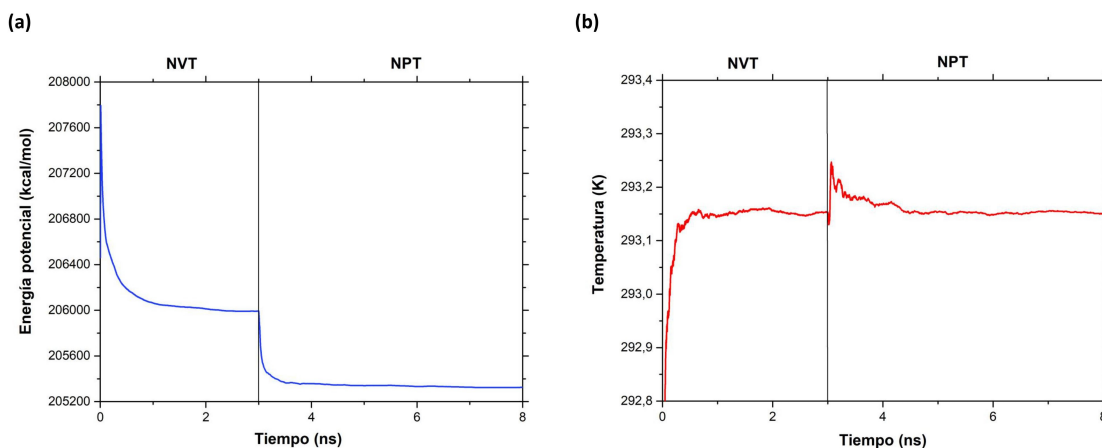


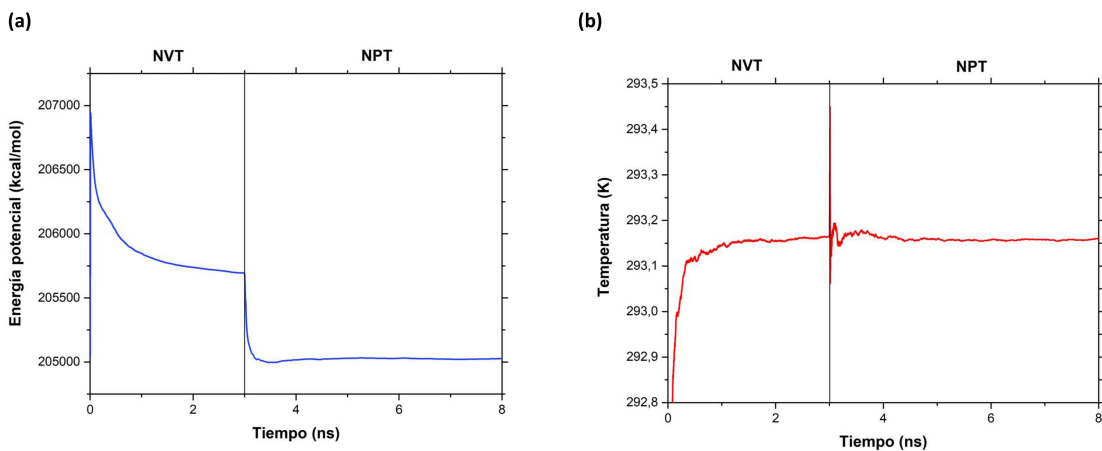
Figura B.3. Equilibrio del sistema: (a) Energía potencial y (b) temperatura en función del tiempo del sistema agua/2 GO2x3-2.5/ 16 VO-79/tolueno en el ensamble NVT y NPT.



B.3. Agua/rGO/VO-79/tolueno

A continuación se mostraran las curvas de energía potencial y temperatura en función del tiempo de los sistemas agua/2 rGO2x3/16 VO-79/tolueno durante los ensambles NVT y NPT, los cuales garantizan el equilibrio del sistema:

Figura B.4. Equilibrio del sistema: (a) Energía potencial y (b) temperatura en función del tiempo del sistema agua/2 rGO2x3/ 16 VO-79/tolueno en el ensamble NVT y NPT.



Apéndice C. Perfiles de densidad

Figura C.1. Perfiles de densidad de los sistemas agua/GO 2x2/tolueno con 2, 6 y 10 de láminas de GO y relación C/O de 2.0 y 2.5 donde el perfil azul corresponde al agua, el gris al GO y el rojo a el tolueno: (a) agua/2 GO2x2-2.0/tolueno, (b) agua/6 GO2x2-2.0/tolueno, (c) agua/10 GO2x2-2.0/tolueno, (d) agua/2 GO2x2-2.5/tolueno, (e) agua/6 GO2x2-2.5/tolueno y (f) agua/10 GO2x2-2.5/tolueno

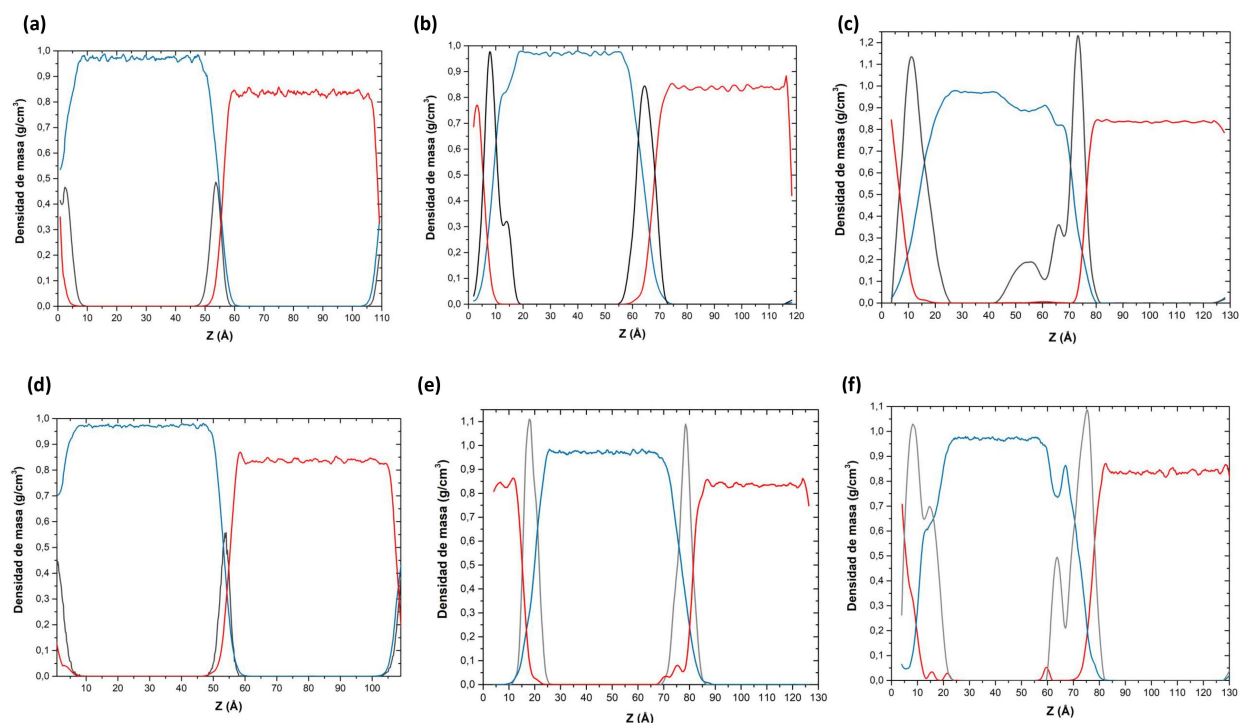


Figura C.2. Perfiles de densidad de los sistemas agua/GO 2x3/tolueno con 2, 6 y 10 de láminas de GO y relación C/O de 2.0 y 2.5 donde el perfil azul corresponde al agua, el gris al GO y el rojo a el tolueno: (a) agua/2 GO2x3-2.0/tolueno, (b) agua/6 GO2x3-2.0/tolueno, (c) agua/10 GO2x3-2.0/tolueno, (d) agua/2 GO2x3-2.5/tolueno, (e) agua/6 GO2x3-2.5/tolueno y (f) agua/10 GO2x3-2.5/tolueno

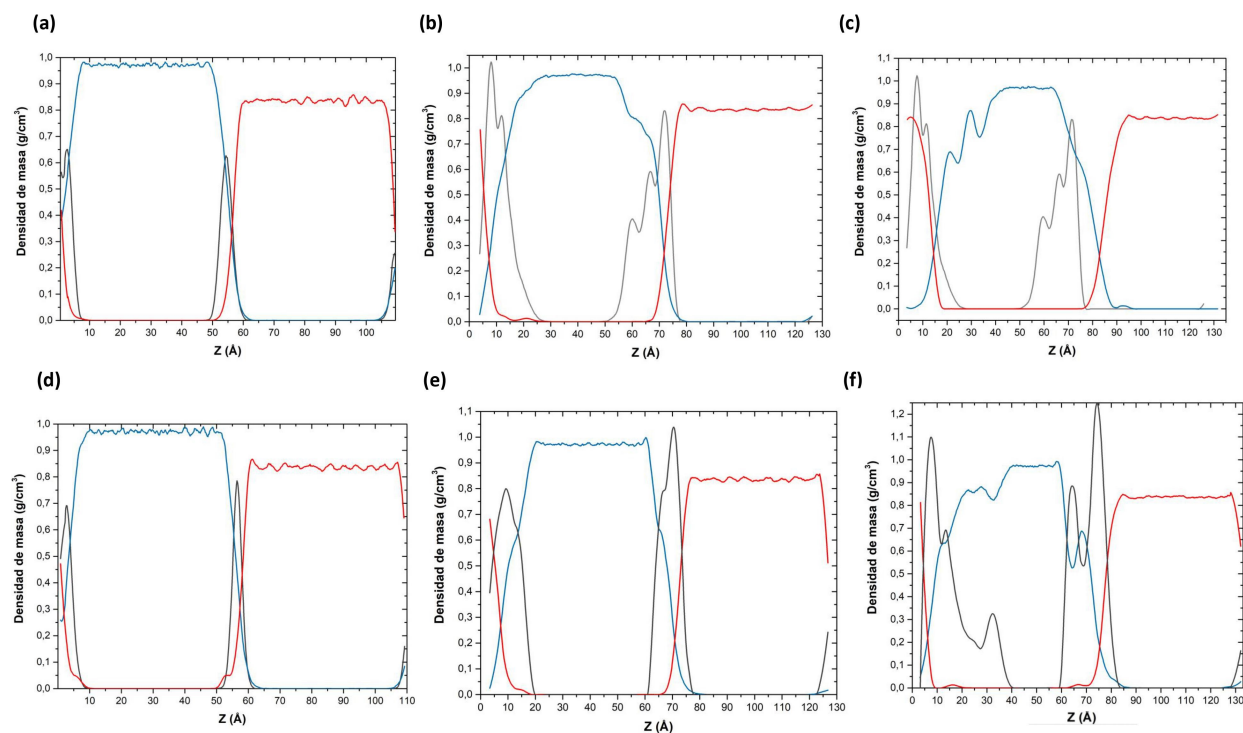
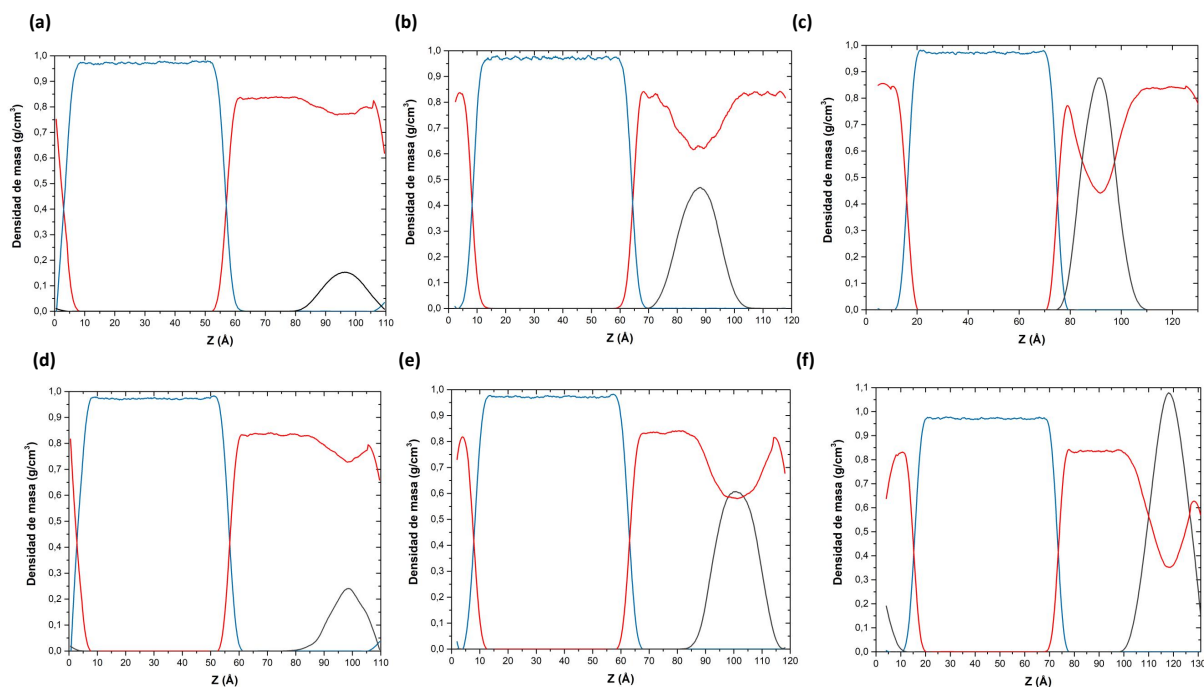


Figura C.3. Perfiles de densidad de los sistemas agua/rGO/tolueno con 2, 6 y 10 de láminas de GO de dimensiones 2x2 y 2x3 nm² donde el perfil azul corresponde al agua, el gris al GO y el rojo a el tolueno: (a) agua/2 rGO2x2/tolueno, (b) agua/6 rGO2x2/tolueno, (c) agua/10 rGO2x2/tolueno, (d) agua/2 rGO2x3/tolueno, (e) agua/6 rGO2x3/tolueno y (f) agua/10 rGO2x3/tolueno



Apéndice D. Parámetros de las moléculas

D.1. Óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido

Para el caso de las estructuras de las láminas de materiales grafénicos el script make-graphptics genera archivos de salida que contienen los parámetros correspondientes al campo de fuerza OPLS-AA. En el archivo con extensión .data de la lámina de GO se realizaron cuatro modificaciones: (I) Cambiar el valor **354 atom type** por **13 atom type**, (II) al mismo tiempo es necesario eliminar las masas del tipo de átomo 354 y 349 que se generan (debido a que no existen en la estructura de la lámina, la cantidad de tipos de átomos es 13), (III)

también deben ser eliminados en la sección de *Pair Coeffs* y (IV) finalmente, en la sección *Improper Coeffs* se modificó la constante de fuerza del impropio de 21.0 a 10.0 (esto con el fin de que los cálculos no colapsaran).

D.2. Violantrona-79

Para el caso del VO-79 se utilizó avogadro para contruir la molécula y los parámetros para los tipos de átomos que se asignaron (figura 10) fue necesario recurrir a la base de datos de GROMACS (Robertson, Tirado-Rives, y Jorgensen, 2015) y se ajustó a las unidades reales de LAMMPS.