

Estudio por Dinámica Molecular de la Separación de Mezclas Tolueno/Agua por
Membranas de Óxido de Grafeno y Derivados Sustituidos con Alquilaminas

Christian Julian Forero Pinto

Tesis de maestría para optar al título de Magister en 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

2024

Dedicatoria

A Dios.

Por guiarme con su luz en cada paso de este camino académico.

A mi querida madre.

Aunque ya no esté físicamente conmigo, su amor y enseñanzas siguen iluminando mi camino.

A mi padre.

Por ser mi inspiración constante.

A mi hermana.

Por su constante apoyo y ánimo durante este desafío.

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander por brindarme la oportunidad de desarrollarme académicamente a lo largo de esta maestría.

Al profesor Enrique Mejía Ospino, mi director de tesis, por su invaluable orientación, apoyo y dedicación a lo largo de este arduo proceso. Su experiencia, sabiduría y paciencia fueron fundamentales para el éxito de este trabajo.

Al profesor Leonardo Muñoz Rugeles, mi codirector, por su asesoramiento experto y sus valiosas contribuciones que enriquecieron significativamente este trabajo.

Al Grupo de Supercomputación y Cálculo Científico UIS por proporcionar los recursos y el ambiente propicio para llevar a cabo este estudio de manera eficiente y efectiva.

Al Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular. Su colaboración, ideas y debates enriquecedores fueron esenciales para el desarrollo de esta investigación.

A mi querida familia, por su constante amor, estímulo y comprensión durante todas las etapas de este proyecto. Su apoyo incondicional fue mi mayor motivación para alcanzar este logro.

A todos aquellos que de una forma u otra contribuyeron a la realización de esta tesis, mi más sincero agradecimiento.

Tabla de Contenido

Introducción	14
1 Marco teórico	21
1.1 Emulsiones de Crudo de Petróleo	21
1.2 El óxido de Grafeno y sus Derivados Alquilados	22
1.3 Dinámica Molecular	24
1.3.1 Campos de fuerza	25
1.3.2 Pasos generales de una simulación por DM	26
1.3.3 Termostato de Nosé/Hoover	28
1.3.4 Barostatos	29
2 Metodología	31
2.1 Preparación de los sistemas iniciales de membrana	31
2.2 Parámetros computacionales y de campo de fuerza.	34
3 Análisis de resultados y discusión	36
3.1 Eficiencias de filtración de tolueno	36
3.1.1 Eficiencias de filtración de tolueno de las membranas de GO	36
3.1.2 Eficiencias de filtración de tolueno de las membranas de GO@3C	39
3.1.3 Eficiencias de filtración de tolueno de las membranas de GO@6C	42
3.1.4 Eficiencias de filtración de tolueno de las membranas de GO@10C	44
3.2 Distribuciones de las moléculas de tolueno y agua durante la simulación	47
3.2.1 Perfiles de densidad 1D de tolueno y agua	47
3.2.2 Mapas de densidad 2D de tolueno y agua	50

3.3	Perfiles de desplazamiento cuadrático medio y coeficientes de difusión de agua y tolueno	55
3.4	Número total de puentes de hidrógeno	59
3.5	Energías de interacción fluido-membrana	64
4	Conclusiones	71
5	Recomendaciones	74
	Referencias Bibliográficas	75
	Apéndice	84

Lista de Tablas

Tabla 1	Valores de tamaño de poro, EI y DIP (en Å) para los sistemas S1 a S6 utilizados para los modelos de membrana.	33
Tabla 2	Valores de coeficientes de difusión de agua para todos los sistemas (S1 a S6) de todos los tipos de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).	56
Tabla 3	Valores de coeficientes de difusión de tolueno para todos los sistemas (S1 a S6) de todos los tipos de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).	58

Lista de Figuras

Figura 1	Estructura química del GO. A la izquierda se encuentra la estructura tridimensional de una nanohoja de GO. Las esferas grises, rojas y blancas representan los átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno respectivamente. A la derecha se encuentra un modelo de la fórmula estructural del GO en la cual se observan los grupos funcionales (ácidos carboxílicos, hidroxilos y epóxidos) presentes en la estructura química.	23
Figura 2	Representación gráfica para (a) un enlace covalente, (b) ángulo entre dos enlaces, (c) ángulo diedro propio, (d) ángulo diedro impropio.	27
Figura 3	Representación gráfica de la configuración inicial de un sistema de simulación de membranas de GO. Este sistema consta de tres nanohojas de GO que conforman la membrana y una mezcla de 40 moléculas de tolueno en una esfera dentro de una caja de 2000 moléculas de agua (2300 moléculas para los sistemas de poro de 15 Å). La figura también ilustra los parámetros geométricos de la membrana, estos son: tamaño de poro, espacio interlaminar (EI) y desplazamiento interlaminar de los poros (DIP).	31
Figura 4	Eficiencias de filtración de tolueno en el tiempo para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO.	38
Figura 5	Promedios de las eficiencias de filtración de tolueno en los últimos 5 ns de simulación para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO.	39
Figura 6	Eficiencias de filtración de tolueno en el tiempo para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO@3C.	40

Figura 7	Promedios de las eficiencias de filtración de tolueno en los últimos 5 ns de simulación para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO@3C.	41
Figura 8	Eficiencias de filtración de tolueno en el tiempo para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO@6C.	43
Figura 9	Promedios de las eficiencias de filtración de tolueno en los últimos 5 ns de simulación para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO@6C.	44
Figura 10	Eficiencias de filtración de tolueno en el tiempo para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO@6C.	45
Figura 11	Promedios de las eficiencias de filtración de tolueno en los últimos 5 ns de simulación para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO@6C.	46
Figura 12	Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S1 de membranas de GO. .	48
Figura 13	Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S2 de membranas de GO. .	48
Figura 14	Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S3 de membranas de GO. .	49
Figura 15	Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S1 de membranas de GO.	51
Figura 16	Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S2 de membranas de GO.	51
Figura 17	Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S3 de membranas de GO.	52
Figura 18	Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S4 de membranas de GO@10C.	53
Figura 19	Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S5 de membranas de GO@10C.	53

Figura 20	Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S6 de membranas de GO@10C.	54
Figura 21	Conteo del número de puentes de hidrógeno en el tiempo para el sistema S1 en cada tipo de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).	60
Figura 22	Conteo del número de puentes de hidrógeno en el tiempo para el sistema S2 en cada tipo de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).	61
Figura 23	Conteo del número de puentes de hidrógeno en el tiempo para el sistema S3 en cada tipo de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).	61
Figura 24	Conteo del número de puentes de hidrógeno en el tiempo para el sistema S4 en cada tipo de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).	62
Figura 25	Conteo del número de puentes de hidrógeno en el tiempo para el sistema S5 en cada tipo de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).	63
Figura 26	Conteo del número de puentes de hidrógeno en el tiempo para el sistema S6 en cada tipo de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).	63
Figura 27	Perfiles de energía potencial de interacción entre a) tolueno-membrana y b) agua-membrana en el sistema S1.	65
Figura 28	Perfiles de energía potencial de interacción entre a) tolueno-membrana y b) agua-membrana en el sistema S2.	67
Figura 29	Perfiles de energía potencial de interacción entre a) tolueno-membrana y b) agua-membrana en el sistema S3.	68
Figura 30	Perfiles de energía potencial de interacción entre a) tolueno-membrana y b) agua-membrana en el sistema S4.	68
Figura 31	Perfiles de energía potencial de interacción entre a) tolueno-membrana y b) agua-membrana en el sistema S5.	69

Figura 32 Perfiles de energía potencial de interacción entre a) tolueno-membrana y b)
agua-membrana en el sistema S6. 70

Lista de Apéndices

Apéndice A. Perfiles de densidad	84
Apéndice B. Parámetros de los modelos de moléculas	129

Resumen

Título: Estudio Teórico de la Separación de Mezclas Tolueno/Agua por Membranas de Óxido de Grafeno y Derivados Sustituidos con Alquilaminas.*

Autor: Christian Julian Forero Pinto †.

Palabras claves: Dinámica molecular (DM), filtración, óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno sustituido con alquilaminas (GO@A).

Descripción: Las aguas residuales producidas por la industria petrolera contienen moléculas oleosas tóxicas y, para evitar la contaminación de las masas de agua, su tratamiento es realmente necesario. En este trabajo, se emplearon simulaciones de dinámica molecular para investigar el proceso de separación tolueno/agua de membranas de GO y GO@A. Se investigó la influencia de los parámetros estructurales (longitud de la cadena alquílica) y geométricos (tamaño de los poros, el desplazamiento interlaminar de los poros y el espacio interlaminar) de los modelos de membrana en la eficacia de la demulsificación. Los resultados indican que el aumento de la abertura de los poros y del espacio interlaminar de los modelos de membrana disminuye la eficacia de la filtración, pero el aumento del valor del desplazamiento interlaminar de los poros mejora la eficacia de la filtración. La segunda capa actúa como una barrera efectiva, favoreciendo el flujo de agua y tolueno a través de los canales interlaminares, promoviendo las interacciones molécula-membrana. Se calcularon los perfiles de energía potencial de interacción y se comprobó que las membranas interaccionan fuertemente con el tolueno. El aumento de la energía de interacción entre las membranas y el agua es evidencia de la separación efectiva de las fases de aceite y agua.

*Trabajo de Grado

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

Abstract

Title: Theoretical Study of Oil/Water Mixtures Separation by Graphene Oxide Membranes and its Alkylamine Substituted Derivatives. ‡

Author: Christian Julian Forero Pinto §.

Keywords: Molecular dynamics (MD), demulsification, graphene oxide (GO), graphene oxide substituted with alkylamines (GO@A).

Description: The wastewater produced from oil industry contains toxic oily molecules and, to avoid contamination of water bodies, its treatment is really necessary. In this work, molecular dynamics simulations were employed to investigate the toluene/water separation process of GO and GO@A membranes. The influence of structural (alkyl chain length) and geometrical (pore size, interlaminar pore offset and interlaminar space) parameters of the membrane models on the demulsification efficiency were investigated. The results indicate that increasing the pore opening and interlaminar spacing of the membrane models decreases the filtration efficiency, but increasing the value of the interlaminar pore offset improves the filtration efficiency. The second layer acts as an effective barrier, favoring the flow of water and toluene through interlaminar channels and promoting molecule-membrane interactions. The interaction potential energy profiles were calculated and it was found that the membranes strongly interact with toluene. The increment of the interaction energy between the membranes and water suggests that water molecules move towards the final filtering region, leading to the effective separation of the oil and water phases.

‡Master's Thesis

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

Introducción

La contaminación del agua es un desafío ambiental global de creciente preocupación debido a su impacto perjudicial en los ecosistemas acuáticos y la salud humana. Entre las fuentes significativas de contaminación del agua se encuentran las actividades industriales, que liberan una variedad de contaminantes tóxicos y sustancias químicas en cuerpos de agua naturales y sistemas de tratamiento de aguas residuales. Específicamente, residuos orgánicos oleosos son liberados por industrias como la minera, textil, alimentaria y petrolera (Abuhasel, Kchaou, Alquraish, Manusamy, y Yong, 2021; Pichtel, 2016; Yu, Han, y He, 2017; Gupta, Dunderdale, England, y Hozumi, 2017). Estos contaminantes pueden persistir en el medio ambiente durante largos períodos, representando un peligro potencial no solo para fauna y flora, sino también para la salud humana (Tasker y cols., 2018; Warren-Vega, Campos-Rodríguez, Zárate-Guzmán, y Romero-Cano, 2023). Dado el interés en las moléculas derivadas del crudo de petróleo en este proyecto de investigación, resulta pertinente centrar la discusión sobre ellas.

Se ha encontrado que algunas moléculas derivadas del petróleo, en especial los hidrocarburos policíclicos aromáticos, son cancerígenos y pueden ser consumidos a través de la cadena alimenticia por bioacumulación (Wu, 2020). Por lo tanto, los científicos han desarrollado técnicas y métodos de separación que permitan remediar estas aguas contaminadas, tales como la demulsificación, separación electroquímica, tratamiento enzimático y la fotocatalisis (Liang y Esmaili, 2021; Kung, Zahiri, Sow, y Mérida, 2018; Bach y Gutnick, 2004; Chen y cols., 2018). Sin embargo, muchos de estos métodos presentan problemas debido a las bajas eficiencias de separación, costos elevados o la producción de residuos secundarios

(Zolfaghari, Fakhru'l-Razi, Abdullah, Elnashaie, y Pendashteh, 2016; G. Hu, Li, y Zeng, 2013).

Los esfuerzos de la comunidad científica por desarrollar un nuevo material que permita una separación efectiva de emulsiones crudo/agua han llevado al descubrimiento del óxido de grafeno (GO, del inglés *Graphene Oxide*) y sus derivados como alternativas prometedoras (Elhenawy y cols., 2022). El GO, derivado oxidado del grafeno, es un material anfifílico que es estable en una gran variedad de solvente orgánicos. Una propiedad interesante del GO es su gran actividad química que se debe a sus grupos oxidados (Dideikin y Vul', 2019). Estas propiedades hacen del GO un material ideal para eliminar contaminantes peligrosos del agua, como metales pesados, tintes orgánicos, fármacos, petróleo crudo y derivados del petróleo (Hiew y cols., 2018; Z. Yang y cols., 2013; Neuberger, Adidharma, y Fan, 2018). Otra ventaja del GO es su bajo coste de producción mediante el procedimiento modificado de Hummer, que consiste en una reacción de grafito con permanganato potásico (Lowe y Zhong, 2016).

Con respecto a la aplicación del GO en la demulsificación de crudo/agua, se ha encontrado que este puede alcanzar eficiencias de demulsificación por encima del 90%. Liu *et al.* investigaron el uso de nanohojas de GO como demulsificante en emulsiones de crudo de petróleo en agua y obtuvieron una eficiencia de demulsificación del 99.9% en cuestión de minutos con una dosis óptima de GO. Además, observaron que la eficiencia de la demulsificación dependía de las propiedades del crudo, el contenido de aceite de la emulsión, la dosis de GO y el pH de la solución (Liu y cols., 2015). Estos mismos investigadores sintetizaron un material compuesto de GO y ferrita magnética (M-GO) que presentó una eficiencia de demulsificación

del 99.98%, la cual atribuyeron a la rápida eliminación de los flóculos de crudo con M-GO mediante un campo magnético externo. Sin embargo, el hecho más importante que resaltan es que el M-GO puede ser reutilizado hasta 7 veces lo cual reduce los costos y el impacto ambiental del demulsificante (Liu y cols., 2017). Otro material compuesto que sintetizaron fue el GO enlazado químicamente con mineral de atapulgita (AT-GO) utilizado en la demulsificación de crudo en agua, dando como resultado una eficiencia superior al 95%. El estudio del mecanismo de desemulsificación del AT-GO, destacó el papel crucial de las interacciones electrostáticas, los enlaces de hidrógeno y las interacciones $\pi - \pi$ con los hidrocarburos aromáticos policíclicos de las moléculas de asfaleno. En particular, las acciones mecánicas externas, como la agitación y la vibración, proporcionaron la energía cinética necesaria para romper la película protectora en la interfaz crudo/agua, facilitando la coalescencia de las gotas de aceite dispersas y logrando una separación eficaz crudo/agua (Liu, Liu, Zhong, Shen, y Ren, 2021).

Por otra parte, en una investigación realizada por S. Nathalia Contreras Ortiz, Rafael Cabanzo y Enrique Mejía-Ospino, se estudió el proceso de demulsificación de una emulsión artificial de crudo en agua, utilizando GO, GO liofizado y GO sustituido con alquilaminas (GO@A) (Contreras Ortiz, Cabanzo, y Mejía-Ospino, 2019). Obtuvieron que los porcentajes de demulsificación fueron de 7.04%, 38.6% y 65.25% respectivamente para dichos materiales. Sin embargo, cuando se utilizó el GO@A en una columna actuando como material filtrante, la eficiencia de separación del crudo del agua aumentó a 96.8%. Por lo tanto, se puede concluir que el uso del GO y materiales derivados presentan una mejor eficiencia de separación de contaminantes del agua, como el crudo de petróleo, cuando se utilizan como membranas de filtración.

De hecho, las investigaciones más recientes en el desarrollo de membranas basadas en GO lo demuestran (Junaidi y cols., 2021). En este campo, se han desarrollado membranas de GO independientes para la separación de contaminantes del agua. Por ejemplo, en un estudio de Huang *et al.* se fabricó una membrana de GO de estructura desordenada y enlazada con polietilenimina (PEI) mediante un proceso sol-gel de un solo paso (Huang, Zhang, Chen, y Gao, 2015). Este nuevo material se probó en la separación de emulsiones de crudo en agua estabilizadas con o sin tensioactivos. Las membranas resultantes mostraron una eficiencia de filtración de crudo mayor al 99% en un proceso de filtración por gravedad. Este resultado se atribuye a la hidrofiliidad de la superficie y a la presencia de una estructura superficial jerárquica (con texturas en dos o más escalas de longitud) a micro/nanoescala.

Otro tipo de membranas de GO son aquellas soportadas en materiales porosos. Meng Hu y Baoxia Mi, soportaron capa por capa nanohojas de GO sobre polisulfona porosa recubierta de polidopamina (M. Hu y Mi, 2013). Las capas de GO se unieron mediante un linker de tricloruro de 1,3,5-bencenotricarbonilo y de esta manera se estimó un espaciado interlaminar de aproximadamente 1 nm. Dependiendo del número de capas de GO en la membrana, el desempeño de la misma en el rechazo de sales monovalentes y divalentes fue relativamente bajo, con valores comprendidos entre un 6-46%, mientras que el rechazo de azul de metileno fue moderado, variando entre 46-66%. La mejor eficiencia de filtración se obtuvo para la rodamina-WT con valores entre el 93-95%.

También se han desarrollado membranas nanocompuestas de GO. Estas son formadas cuando las nanohojas de GO se dispersan en la mezcla de polímeros antes del colado de la

membrana (M. Yang, Zhao, Zhang, Li, y Hou, 2017). En un trabajo de investigación realizado por Junaidi *et al.* fabricaron una serie de membranas compuestas de GO-polietersulfona (GO-PES) de lámina plana (FS) y fibra hueca (HF), mezclando 0.5 y 1.0% en peso de GO en la matriz de PES y se utilizaron para la separación de crudo y agua (Junaidi y cols., 2020). En particular, las membranas HF, caracterizadas por poros más pequeños, mostraron excelentes eficiencias de filtración, de aproximadamente 99%. Por el contrario, las membranas FS mostraron un menor rechazo del crudo, con rendimientos de hasta el 50%. Este menor rendimiento se atribuye al tamaño relativamente grande de los poros, especialmente en la superficie inferior de la membrana.

Al día de hoy los investigadores continúan con el desarrollo de membranas eficientes de GO y derivados para la separación de contaminantes del agua, sin embargo, también existe un creciente interés por estudios teóricos que permitan revelar el mecanismo de separación de este tipo de membranas. Actualmente se han realizado varios estudios por dinámica molecular (MD por sus siglas en inglés) para la separación de gases y sales mediante membranas de GO. Uno de ellos fue realizado por Bo Zheng *et al.* quienes estudiaron la separación del cadmio del agua mediante membranas de GO (Zheng, Tian, Jia, Zhao, y Li, 2020). En el estudio evaluaron el efecto de tres parámetros geométricos, el tamaño de apertura de membrana, el alineamiento de las nanohojas y el espacio interlaminar, en la retención de los iones de cadmio y de moléculas de agua. Encontraron que el alineamiento de las nanohojas y el espaciado interlaminar afectan de manera significativa la retención de cadmio sin que haya cambios apreciables en la retención de moléculas de agua, sin embargo, el efecto de la apertura de la membrana afecta la retención de ambas especies químicas.

Por otro lado, han sido pocos los trabajos publicados en materia del uso de la DM para estudiar la separación de emulsiones crudo/agua mediante membranas de GO. Foroutan *et al.* usaron DM para estudiar el efecto de la variación del espacio interlaminar y la apertura de membranas de GO en la separación de hexano en agua (Foroutan, Zahedi, y Soleimani, 2018). Obtuvieron que para un valor de 12 Å en ambos parámetros geométricos, se observa la mayor eficiencia de separación ya que la membrana permite pasar la mayor cantidad de agua y un porcentaje de hexano menor al 5%. De acuerdo a los resultados concluyeron que los grupos funcionales oxidados del GO interactúan repulsivamente con el hexano impidiendo su paso a través de la membrana, a diferencia de las membranas de grafeno.

Investigaciones más recientes incorporan la funcionalización con cadenas alquílicas en la superficie del grafeno para estudiar la demulsificación y separación de emulsiones crudo/agua por DM. Este es el caso del trabajo realizado por Brayan Arenas *et al.* en el cual se estudia la actividad interfacial del GO y GO@A en tolueno y agua (Alberto Arenas-Blanco, Muñoz-Rugeles, Cabanzo-Hernández, y Mejía-Ospino, 2022). Observaron que la funcionalización del GO con alquilaminas permite que el GO@A se comporte como un surfactante, ya que las cadenas alquílicas actúan como colas hidrofóbicas que interactúan con la fase oleosa, forzando al GO a adquirir una posición perpendicular al plano de la interfase, disminuyendo la tensión interfacial. También estudiaron por DM la mojabilidad del GO@A (Muñoz-Rugeles, Arenas-Blanco, del Campo, y Mejía-Ospino, 2022), concluyendo de manera general que tanto la longitud de la cadena alquílica, como el grado de sustitución de los grupos oxidados, incrementan el ángulo de contacto del agua.

De manera similar, en un trabajo de investigación realizado por Chao Yang *et al.* se

synthesized a composite material of GO with a superhydrophilic surface of folic acid and hydrophobic chains of perfluorocarboxylic acids with chain length of 4, 6, 8 and 10 carbons, with Fe^{+3} ions that link the structures through coordinated bonds. This was done with the objective of obtaining an effective material in the demulsification of crude/oil emulsions and with high anti-scaling capacity (C. Yang et al., 2022). Additionally, molecular dynamics simulations were performed to study the hydration in the interface with the superhydrophilic surface of the GO composite with hydrophobic chains, with the aim of corroborating that the material with a chain length of 6 carbons was the one with the best anti-scaling properties, as it presents the lowest surface energy and the smallest contact area of crude/oil/surface.

However, to date, no computational study has been reported that investigates the filtration efficiencies of crude/oil emulsions through GO and GO@A membranes. In this research work, the process of separation of a toluene/water mixture through GO and GO@A membranes was studied by DM. The membranes used for the GO@A models were propylamine, hexylamine and decylamine. The results demonstrate that the geometric parameters of the membranes that most influence the filtration efficiencies are the pore size and the interlayer displacement of the pores of the nanosheets, which allow for efficient flow in the interlayer channels. The excellent filtration efficiencies observed in both GO and GO@A membranes suggest a potential for experimental design applied in the remediation of waters.

1. Marco teórico

1.1. Emulsiones de Crudo de Petróleo

El petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos que se ha acumulado bajo la superficie terrestre desde tiempos antiguos (Chaudhuri, 2011). El petróleo en bruto se conoce como petróleo crudo o aceite mineral. Químicamente, su composición elemental no varía en gran medida, su contenido de carbono se encuentra en un rango de 82-87%, de hidrogeno en un 11-15% y el porcentaje restante corresponde a oxígeno, nitrógeno y azufre. El contenido de oxígeno y de nitrógeno rara vez superan el 1.5% cada uno, pero el azufre puede alcanzar el 6% en casos extremos (Schobert, 2013). Con respecto a las especies químicas que se pueden encontrar en el crudo de petróleo están los alcanos, los cicloalcanos, los compuestos aromáticos y los compuestos con heteroátomos como el nitrógeno, el azufre y el oxígeno (Rossini y Mair, 1951).

Debido a la naturaleza de una gran variedad de moléculas orgánicas que hacen parte de la composición del petróleo, esta presenta un carácter hidrófobo que lo hace insoluble en agua, sin embargo, existen dos tipos de compuestos conocidos como las resinas y los asfaltenos (Azizian y Khosravi, 2019), que presentan cierto carácter polar, y que permiten la formación y estabilización de emulsiones de pequeñas gotas de petróleo en medio acuoso (Abdulredha, Siti Aslina, y Luqman, 2020).

De acuerdo a la composición química del crudo de petróleo, se escogió el tolueno como molécula modelo en las simulaciones por MD para representar el crudo, ya que esta es parte de la fracción aromática, y también es buen solvente de los asfaltenos, por lo tanto, las

interacciones tolueno-GO serán representativas de las interacciones asfaltenos-GO.

1.2. El óxido de Grafeno y sus Derivados Alquilados

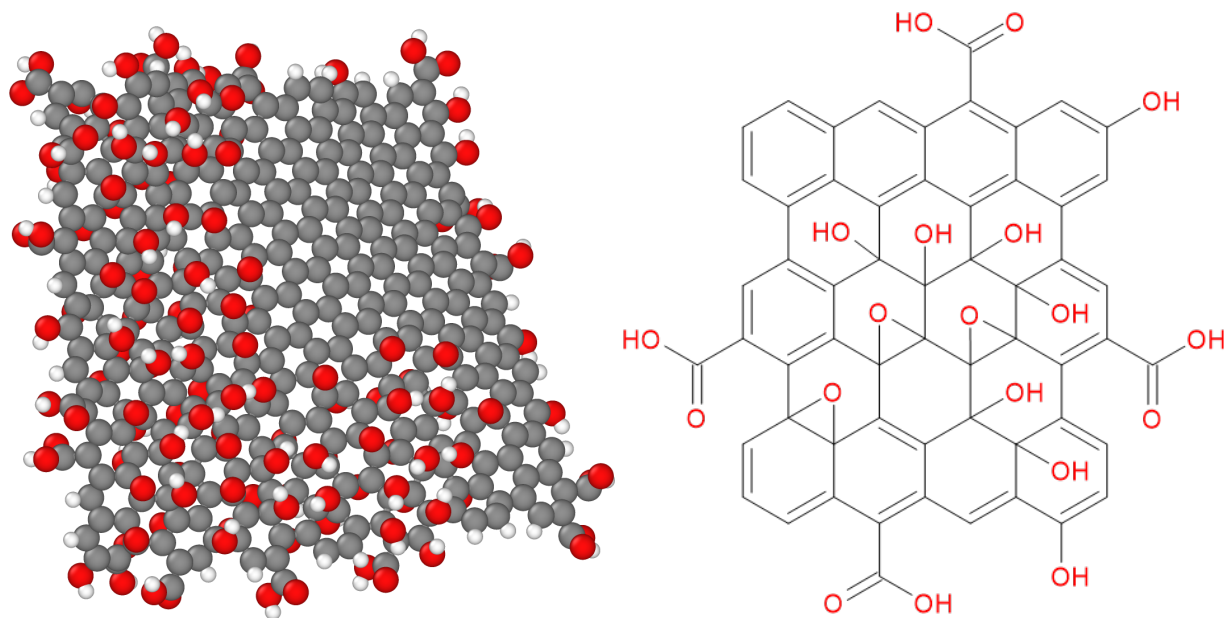
El GO es un material laminar sintetizado mediante la oxidación del grafito con agentes oxidantes fuertes como el permanganato de potasio en una solución con ácido sulfúrico (Hummers y Offeman, 1958), obteniéndose una estructura tridimensional por la adición de grupos oxigenados como lo son los ácidos carboxílicos en los bordes de la nanohoja, hidroxilos y epoxis en la superficie del material, lo cual aumenta el espacio interlaminar y le otorga hidrofiliidad al material (Ray, 2015).

La primera síntesis de GO se reportó por Benjamin Brody (Brodie, 1859) en 1859, sin embargo, este no tomó relevancia hasta, aproximadamente, un siglo después, durante el auge del grafeno, un material bidimensional con cualidades cristalinas y electrónicas particulares (Geim y Novoselov, 2007). Sin embargo, las propiedades del GO difieren en gran medida de las propiedades del grafeno. El GO absorbe poca luz del espectro visible y presenta baja conductancia ($10^{-10} S \cdot cm^{-1}$) a diferencia del grafeno, conocido como un material de *band-gap* cero (Sang, Shin, Kim, y Yu, 2019).

Otras propiedades del GO que destacan son su enorme área superficial ($\approx 2630 m^2/g$), gran estabilidad coloidal y su alta actividad química, las cuales hacen del GO un material anfifílico de interés para aplicaciones en adsorción y procesos superficiales (Hiew y cols., 2018).

Sin embargo, debido a que el GO no se dispersa bien en solventes orgánicos de carácter no polar, además de que tiende a aglomerarse al incorporarse superficialmente con algunas

Figura 1: Estructura química del GO. A la izquierda se encuentra la estructura tridimensional de una nanohoja de GO. Las esferas grises, rojas y blancas representan los átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno respectivamente. A la derecha se encuentra un modelo de la fórmula estructural del GO en la cual se observan los grupos funcionales (ácidos carboxílicos, hidroxilos y epóxidos) presentes en la estructura química.



matrices poliméricas, se prefiere funcionalizarlo dependiendo de la aplicación deseada, por ejemplo, con alquilaminas (Hou y cols., 2013). Esta funcionalización con alquilaminas sucede mediante dos reacciones, la primera es una sustitución nucleofílica con los grupos epoxi de la superficie de la nanohoja de GO, y la segunda es la amidación con los ácidos carboxílicos de los bordes (Shanmugharaj, Yoon, Yang, y Ryu, 2013).

1.3. Dinámica Molecular

La dinámica molecular (DM) es una técnica de simulación molecular que se utiliza para predecir las propiedades fisicoquímicas, estructura y función de un sistema molecular. En DM las ecuaciones de movimiento se integran numéricamente para generar una trayectoria dinámica del sistema, y por lo tanto se puede investigar las propiedades estructurales, dinámicas y termodinámicas del sistema (Frenkel y Smit, 2023). Dependiendo del tipo de sistema se pueden presentar dos enfoques por DM. Si la descripción de la materia se da por mecánica cuántica, los electrones se representan explícitamente en el modelo y la energía de interacción se calcula resolviendo la estructura electrónica de las moléculas en el sistema mediante la ecuación de Schrödinger. En el enfoque que usa la mecánica molecular, las moléculas están representadas por partículas que representan átomos; a cada átomo se le puede asignar una carga eléctrica y una función de energía potencial. En este mismo enfoque se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema de N átomos que interactúan entre ellos (Abraham y cols., 2023):

$$\vec{F}_i = m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2}, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (1)$$

Debido a que cada átomo está descrito por un potencial determinado, es posible calcular la fuerza como la derivada negativa de su función de energía potencial ($V(r_1, r_2, \dots, r_N)$) mediante el operador nabla:

$$\vec{F}_i = -\nabla V, \quad \nabla = \hat{x} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z} \quad (2)$$

Estas ecuaciones se solucionan simultáneamente en pasos de tiempo en la escala de femtosegundos (10^{-15} s), de manera que se obtiene un seguimiento de las trayectorias de cada

átomo a una temperatura y presión determinada. También, hay que tener en cuenta que las funciones de energía potencial dependen de las interacciones entre los átomos que conforman el sistema y estas pueden ser enlazantes o no enlazantes. Dichas funciones en DM reciben el nombre de campos de fuerza.

1.3.1. Campos de fuerza

En DM el campo de fuerzas se refiere a la colección de ecuaciones matemáticas y sus parámetros asociados que permiten describir la energía de la molécula de estudio, en función de sus coordenadas atómicas (Guvench y MacKerell, 2008). Cuando se estudian sistemas líquidos, frecuentemente se utiliza el campo de fuerzas OPLS (del inglés *Optimized Potentials for Liquid Simulations*), desarrollado por primera vez por Jorgensen y colaboradores (Jorgensen y Tirado-Rives, 1988). Este campo de fuerzas fue uno de los primeros en los que se optimizaron ampliamente los parámetros para reproducir propiedades termodinámicas en estado líquido para una variedad de moléculas orgánicas pequeñas. Este esfuerzo produjo un conjunto básico de parámetros no enlazantes (van der Waals), que aún permanecen en el corazón del desarrollo de OPLS.

La función de energía potencial del campo de fuerza OPLS-AA (del inglés *All-Atoms*) desarrollada por Jorgensen toma la forma:

$$\begin{aligned}
 V(\{\vec{r}_N\}) = & \sum_{bonds} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{angles} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \\
 & + \sum_{torsions} \left\{ \frac{V_1}{2} [1 + \cos(\phi)] + \frac{V_2}{2} [1 - \cos(2\phi)] + \frac{V_3}{2} [1 + \cos(3\phi)] + \frac{V_4}{2} [1 - \cos(4\phi)] \right\} \\
 & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \right\} f_{ij}
 \end{aligned} \tag{3}$$

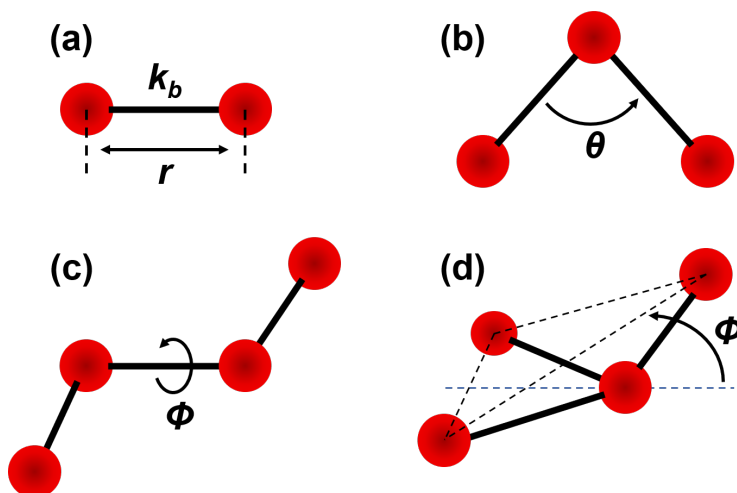
En la cual, el primer término se refiere al potencial armónico enlazante de dos cuerpos, el segundo término es el potencial armónico enlazante de tres cuerpos, el tercer término es el potencial de interacción de cuatro cuerpos como serie de Fourier, y por último, el cuarto término es la suma del potencial de interacciones no enlazantes (Lennard-Jones 12-6) con el potencial de Coulomb. En la figura 2 se observan con más claridad los tipos de interacciones enlazantes en una molécula. Para el término de las interacciones no enlazantes en la ecuación 3 se usan las reglas de combinación $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2}$ y $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}$. Las interacciones intramoleculares se cuentan únicamente para átomos a tres o más enlaces de distancia. Además, $f_{ij} = 1.0$ excepto para las interacciones intramoleculares 1,4 para las que $f_{ij} = 0.5$ (Jorgensen, Maxwell, y Tirado-Rives, 1996).

1.3.2. Pasos generales de una simulación por DM

Cuando se realiza DM generalmente se siguen los siguientes pasos (Braun y cols., 2018):

1. Preparación del sistema.
2. Minimización/relajación
3. Etapa de equilibrio

Figura 2: Representación gráfica para (a) un enlace covalente, (b) ángulo entre dos enlaces, (c) ángulo diedro propio, (d) ángulo diedro impropio.



4. Etapa de producción

El primer paso, la preparación del sistema, consiste en modelar el estado inicial del sistema de estudio en un archivo de entrada adecuado para el software de DM deseado. Aquí se incluye la descripción de la estructura inicial, posiciones atómicas, solvatación (de ser necesario), aplicación de un campo de fuerza, etc. Debido a que este paso depende mucho de la naturaleza del sistema de estudio, cada caso debe ser tratado de manera independiente con la información disponible en la literatura.

Una vez se haya modelado el sistema inicial, se procede con una minimización/relajación con el objetivo de encontrar un mínimo local de la energía de aquel estado de partida, y así evitar el colapso de la simulación a causa de fuerzas inadecuadas que mueven los átomos a distancias excesivas. Esto se logra mediante algoritmos de minimización, por ejemplo, con el descenso iterativo de la energía ajustando las coordenadas atómicas (Gautam, 2020).

La minimización lleva al sistema a un estado en el que se pueden integrar las ecuaciones de movimiento sin obtener desplazamientos demasiado grandes, sin embargo, aún se hace necesario relajar el sistema hasta un estado particular, con valores de energía, temperatura y presión deseados. Esto se logra con una etapa de equilibrio, en la cual se deja evolucionar el sistema, en un ensamble termodinámico específico (por ejemplo, NVE, NVT, NPT) durante un cierto periodo de tiempo, hasta el momento en que las energías cinética y potencial fluctúan en torno a valores constantes y otras propiedades clave ya no cambian con el tiempo.

Finalmente, una vez se llega al estado de equilibrio deseado, se prosigue con la etapa final llamada etapa de equilibrio, la cual tiene como objetivo la recolección de datos para el análisis de la dinámica. Esta etapa siempre debe ir precedida de un equilibrio apropiado y los datos de producción nunca deben recolectarse inmediatamente después de un cambio en las condiciones (como minimizar la energía o cambiar repentinamente la temperatura o la presión), excepto en aplicaciones muy específicas en las que éste sea el objetivo.

1.3.3. Termostato de Nosé/Hoover

Debido a que un sistema en DM se describe por las ecuaciones de Newton, este se encuentra naturalmente en un ensamble microcanónico (NVE), es decir, conserva su energía total (sistema aislado). Sin embargo, en la realidad los sistemas no se encuentran aislados, es decir que los átomos interactúan con un entorno intercambiando calor y trabajo, lo que implica un cambio en la energía total. Por lo tanto, si se desea conseguir este efecto, es necesario modificar las ecuaciones de Newton. Así, un "*termostato*" se define como un algoritmo que modifica las ecuaciones de Newton para generar un ensamble termodinámico a una tempe-

ratura específica y constante (Hünenberger, 2005). Los termostatos representan restricciones sobre las ecuaciones de movimiento introduciendo grados de libertad, los llamados “*parámetros*” (Andersen, 2008).

Existen varios tipos de termostatos en DM, sin embargo, en este proyecto de investigación se utilizó el termostato de Nosé-Hover, ampliamente usado hoy en día, el cual agrega un término adicional proporcional al momento de la partícula en la ecuación de movimiento (Evans y Holian, 1985). Este término adicional emplea un multiplicador gaussiano que se trata como un grado de libertad adicional que obedece a su propia ecuación de movimiento, el cual representa el acoplamiento del termostato al sistema de partículas (Braga y Travis, 2005). El algoritmo de Nosé-Hoover fue mejorado por Martyna *et al.* quienes extendieron las ecuaciones de movimiento para incorporar varios termostatos en cadena (Martyna, Klein, y Tuckerman, 1992). Este nuevo método se conoce por el nombre de cadenas de Nosé-Hoover y soluciona los problemas de ergodicidad que se pueden presentar en sistemas pequeños y en sistemas grandes cuando una parte del sistema no interactúa fuertemente con el resto del sistema.

1.3.4. Barostatos

Similar al termostato, un barostato es un algoritmo que se utiliza para controlar la presión de un sistema a un valor determinado. Cuando se aplica únicamente un barostato en el sistema, se mantendrá constante el número de partículas (N), la presión (P) y la entalpía (H), obteniéndose así un ensamble conocido como ensamble isoentálpico-isobárico, sin embargo, cuando se aplica con un termostato, el ensamble que se logra es el ensamble isotérmico-isobárico (NPT). El barostato más simple es aquel que reescala el volumen de la caja de

simulación cuando es ejecutado para llegar a la presión de interés. Este simple reescalamiento del volumen no se aproxima suavemente a la presión deseada, por lo tanto, puede provocar problemas con el sistema durante la integración.

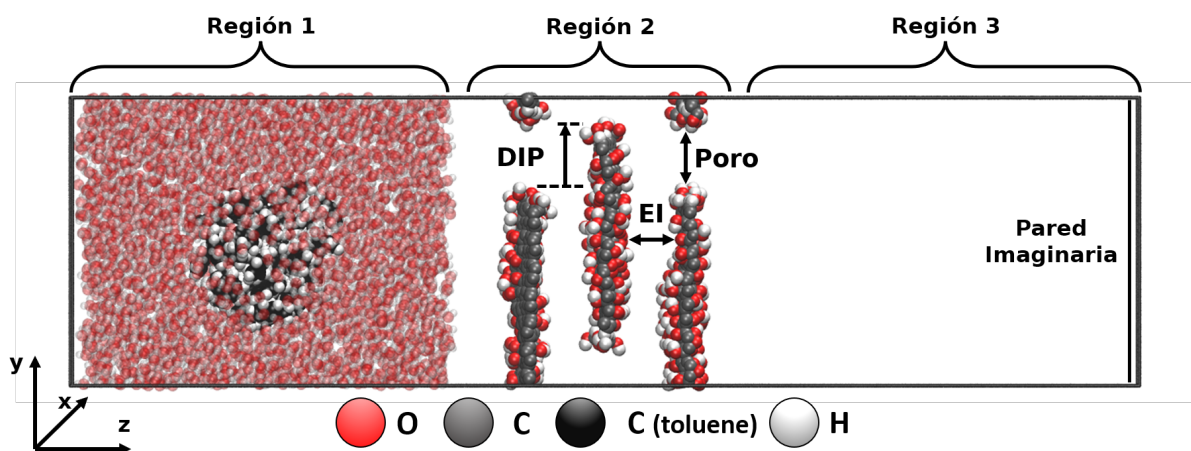
Actualmente, uno de los barostatos más sofisticados y utilizados en DM es el de Martyna-Tuckerman-Tobias-Klein (MTTK) (Martyna, Tobias, y Klein, 1994; Glenn J. Martyna y Klein, 1996), el cual consiste en acoplar el sistema a un medio ficticio de presión mediante la adición de un grado de libertad adicional a las ecuaciones de movimiento (similar al termostato de Nosé-Hoover). Esto es como si el sistema estuviera siendo sometido a un pistón que puede ser tanto isotrópico como anisotrópico. El barostato MTTK fue desarrollado como una mejora a las ecuaciones de movimiento del barostato de Parrinello-Rahman ya que este estaba limitado únicamente a sistemas grandes.

2. Metodología

2.1. Preparación de los sistemas iniciales de membrana

Los modelos iniciales de estudio consisten de tres regiones (ver figura 3). La región 1 se denomina *región de alimentación*, la cual contiene una mezcla de tolueno y agua, representando el modelo de aguas residuales. La región 2 corresponde a la *región membranar*, formada por tres nanohojas de GO o GO@A. Por último, la región 3 es una región de vacío que almacena el fluido filtrado, y se denomina *depósito de fluido filtrado*.

Figura 3: Representación gráfica de la configuración inicial de un sistema de simulación de membranas de GO. Este sistema consta de tres nanohojas de GO que conforman la membrana y una mezcla de 40 moléculas de tolueno en una esfera dentro de una caja de 2000 moléculas de agua (2300 moléculas para los sistemas de poro de 15 Å). La figura también ilustra los parámetros geométricos de la membrana, estos son: tamaño de poro, espacio interlaminar (EI) y desplazamiento interlaminar de los poros (DIP).



Para construir los modelos de partida de las nanohojas de GO, se utilizó el script *make-graphitics* (Sinclair, 2019), que construye estructuras de GO de acuerdo con el modelo de

Lerf-Klinowski (Lerf, He, Forster, y Klinowski, 1998). Las dimensiones de las nanohojas de GO y GO@A construidas con el script fueron de 30 Å x 30 Å. *Make-graphitics* distribuye los grupos hidroxilo, epóxido y carboxilo en las nanohojas utilizando el modelo de propagación de sitios de nucleación (Sinclair y Coveney, 2019). La proporción entre átomos de C y O en las nanohojas fue de C/O=2.5. Luego, se modificaron las nanohojas de GO para hacerlas periódicas en los ejes x e y.

Para construir las nanohojas de GO@A, se modificaron los modelos de GO con N-propilamina (3C), N-hexilamina (6C) y N-decilamina (10C) con un porcentaje de sustitución del 30%. Las reacciones que se utilizan en las modificaciones corresponden a una sustitución nucleofílica de tipo S_N2 para los epóxidos en el plano basal (Ehlers y cols., 2007), y una amidación para los ácidos carboxílicos en los bordes (Taussat, de Figueiredo, y Campagne, 2023). Para implementar estas modificaciones, se utilizó un código python desarrollado por Muñoz-Rugeles L. *et al* (Muñoz-Rugeles y cols., 2022).

Las membranas de GO y GO@A se construyeron con tres nanohojas paralelas distribuidas en distintas posiciones según 3 parámetros geométricos. Estos parámetros geométricos son: el tamaño de los poros, el espacio interlaminar (EI) y el desplazamiento interlaminar de los poros (DIP), y se ilustran en la figura 3. El tamaño de los poros es la apertura que se forma entre dos nanohojas de GO en un mismo plano, el EI es la distancia que se forma entre dos capas de GO, y por último, el DIP es el desplazamiento de la segunda nanhoja de GO en dirección *y*, es decir, con un DIP de cero se obtiene una membrana con los poros perfectamente alineados, sin embargo, cuando el DIP es mayor de cero, el poro de la segunda capa de GO se desplaza en *y*, evitando su perfecta alineación con la primera y tercera capa de GO.

Cada modelo de membrana de GO y GO@A se evaluó en seis configuraciones con diferentes parámetros geométricos de acuerdo con la tabla 1. Las configuraciones S1 a S3 representan sistemas con un tamaño de poro igual a 10.0 Å, mientras que las configuraciones S4 a S6 corresponden a sistemas con un tamaño de poro igual a 15.0 Å. Se seleccionaron tres grupos de valores de EI y DIP 10.0-5.0 Å, 12.5-10.0 Å y 15.0-15.0 Å, respectivamente. Estos grupos de valores se aplicaron a las configuraciones S1 a S6, como se muestra en la tabla 1.

El modelo de la mezcla agua/aceite se preparó utilizando el paquete *packmol* (Martínez, Andrade, Birgin, y Martínez, 2009). Este modelo de agua residual contiene 40 moléculas de tolueno dispuestas en una esfera en el centro de una caja de agua. Para membranas con un tamaño de poro de 10.0 Å, la mezcla contiene 2000 moléculas de agua y para aquellos sistemas con tamaño de poro de 15.0 Å, contiene 2300 moléculas de agua.

Tabla 1: Valores de tamaño de poro, EI y DIP (en Å) para los sistemas S1 a S6 utilizados para los modelos de membrana.

	Tamaño de poro	EI	DIP
S1	10.0	10.0	5.0
S2	10.0	12.5	10.0
S3	10.0	15.0	15.0
S4	15.0	10.0	5.0
S5	15.0	12.5	10.0
S6	15.0	15.0	15.0

Las cajas de simulación de los sistemas son periódicas en todas las dimensiones. Debido a ello, se colocó una pared imaginaria (paralela al plano xy) en el borde final de la caja de simulación, en la dirección del flujo (eje z), para evitar la reentrada sucesiva de moléculas de agua y tolueno en la región de alimentación durante las simulaciones.

2.2. Parámetros computacionales y de campo de fuerza.

Todas las simulaciones se realizaron con el software LAMMPS (Thompson y cols., 2022). Se empleó el campo de fuerza SPC para modelar las moléculas de agua, mientras que el campo de fuerza OPLS-AA se utilizó para describir las interacciones enlazantes y no enlazantes de las moléculas de tolueno y las nanohojas de GO y GO@A. Se utilizó una distancia de corte "*cutoff*" de 10 Å para los potenciales de Lennard-Jones y de Coulomb. Las interacciones coulómbicas se calcularon utilizando el método "*pppm*" (del inglés particle-particle particle-mesh), con una precisión de 10^{-4} . Este método asigna la carga de los átomos a una malla tridimensional y aplica en esta un algoritmo de transformada rápida de fourier, el cual resuelve las ecuaciones de Poisson y finalmente interpola los campos eléctricos en los puntos de la malla de regreso a los átomos. El costo computacional de este método escala en $N \log(N)$, por lo que siempre es una opción más rápida. La distancia de "*skin*" para la construcción de las listas de vecinos se consideró de 3 Å. Estas listas se actualizaron cada paso de tiempo, que es igual a 1 fs.

Se aplicó una fuerza de resorte a los átomos de carbono en el plano de las nanohojas de GO y GO@A, para mantener estos átomos fijos en las posiciones designadas, mientras que los grupos oxidados y las cadenas alquílicas de las nanohojas podían moverse libremente durante las simulaciones.

Las simulaciones de DM comenzaron con una etapa de minimización de energía. Posteriormente, se realizó una etapa de equilibrio NVT de 0.2 ns, seguido de otra etapa de equilibrio NPT de 0.2 ns. La etapa de equilibrio NPT se realizó para relajar las nanohojas de GO y GO@A en las dimensiones x e y. Por último, se realizó una etapa de producción

NVT de 20 ns para calcular las propiedades de interés. Es importante destacar que el tiempo empleado en las etapas de equilibrio es muy corto, debido a que el fenómeno de estudio es de no equilibrio por la aplicación de una perturbación al sistema.

Adicionalmente, en las dos etapas de equilibrio, se aplicó una fuerza de resorte al centro de masa de la nanogota de tolueno para mantener la esfera centrada en la caja de la mezcla, y se colocó una segunda pared imaginaria entre la caja del fluido y la membrana para evitar que las moléculas del fluido se desplazaran hacia la membrana de los sistemas. En la etapa de producción, se eliminó la segunda pared y se utilizó el comando de gravedad para imponer una aceleración adicional a los átomos de la mezcla para hacerla fluir a través de las membranas. El valor de la gravedad para todas las simulaciones se fijó en $7.5 \times 10^{-4} \text{ kcal}/(g-\text{\AA})$ (equivalente a 185 MPa aproximadamente), que cae dentro del rango de valores comúnmente utilizados en la literatura para estudiar flujos de Poiseuille (Travis y Gubbins, 2000; Lorenz, Crozier, Anderson, y Travesset, 2008). El termostato aplicado utilizó el formalismo Nosé/Hoover para fijar la temperatura en 293.15 K con un tiempo de amortiguamiento de temperatura igual a 100 fs.

3. Análisis de resultados y discusión

3.1. Eficiencias de filtración de tolueno

Las eficiencias de filtración de tolueno en el tiempo se calcularon como las fracciones porcentuales de tolueno en la región membranal:

$$X_T = \frac{n_T}{40} \times 100\% \quad (4)$$

Donde n_T es la cantidad de moléculas de tolueno que se cuentan en la región membranal. El total de moléculas de tolueno en todos los sistemas es de 40.

Luego, se tomaron los datos de los últimos 5 ns para hacer un promedio de las eficiencias finales de filtración y calcular la desviación estándar. Es relevante destacar que el proceso de filtración ya había finalizado antes de estos últimos 5 ns.

3.1.1. Eficiencias de filtración de tolueno de las membranas de GO

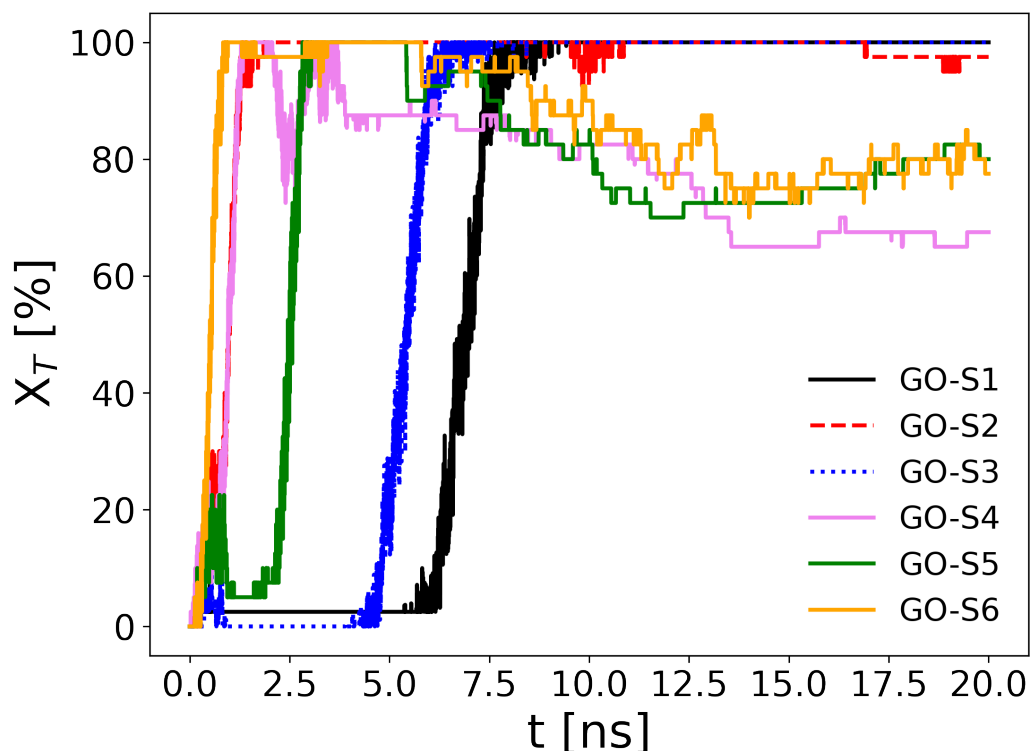
En la figura 4 se muestran los valores de las eficiencias de filtración de tolueno en porcentaje $X_T(\%)$ para los 6 sistemas de membranas de GO durante los 20 ns de simulación. Lo primero que se puede evidenciar en la gráfica es la diferencia en el tiempo en el que la totalidad del tolueno llega a la región membranal para cada sistema, es decir, el tiempo en que cada línea de tendencia de la figura llega al máximo (100%). Los sistemas S1 y S3 son aquellos en los que el tamaño de poro presenta el menor valor, así, el paso de moléculas de agua y de tolueno a través de la membrana se hace más lento y por tal motivo el tolueno demora más en llegar a la región membranal, específicamente, después de los 5 ns. Por el contrario, en los sistema S4 y S6 el tamaño de poro presenta el mayor valor, lo que permite

el paso de una mayor cantidad de moléculas de agua y de tolueno a través de la membrana, y así estas últimas llegan en su totalidad brevemente después de iniciada la etapa de producción. Para explicar el comportamiento inusual del sistema S2 en cuanto al tiempo de llegada del tolueno a la membrana, en comparación con el S1 y S3, se analizaron visualmente las dinámicas de todos los sistemas. Estas mostraron que en algunos sistemas, la forma de gota de tolueno se desestabiliza debido a su hidrofobicidad y se separa del agua, formando otra fase. En estos casos, el tolueno tarda más en alcanzar la región membranal, ya que primero debe ingresar la fase de agua a la membrana. Este fenómeno es lo que ocurre en los sistemas S1 y S3. En otros sistemas, la gota permanece íntegra al iniciar la etapa de producción y se mueve rápidamente hacia la región membranal, esto sucede en el sistema S2, lo que explica el rápido ingreso de la totalidad de las moléculas de tolueno en la región membranal.

También se puede observar la tendencia en que varía la retención de tolueno en el tiempo. De manera general, se puede apreciar que el parámetro más influyente en la retención de tolueno es el tamaño de poro, ya que los tres sistemas en que el tamaño de poro es el menor, la retención de tolueno es del 100%, mientras que la retención cae bruscamente en los tres sistemas en que el tamaño de poro es el mayor. La eficiencia de filtración final promedio en los últimos 5 ns se puede observar en la figura 5. Con estos valores calculados es posible hacer una mejor comparación.

En esta gráfica se muestra que, para los sistemas S1, S2 y S3, aquellos en los que el poro de la membrana es de 10 Å, la eficiencia de filtración se mantiene en el 100%, excepto para el sistema S2, el cual baja a un 98.3%. Esto sucede debido a que el sistema S2 tiene un EI mayor que el S1, por lo tanto, se facilita el paso de las moléculas de tolueno a través de la

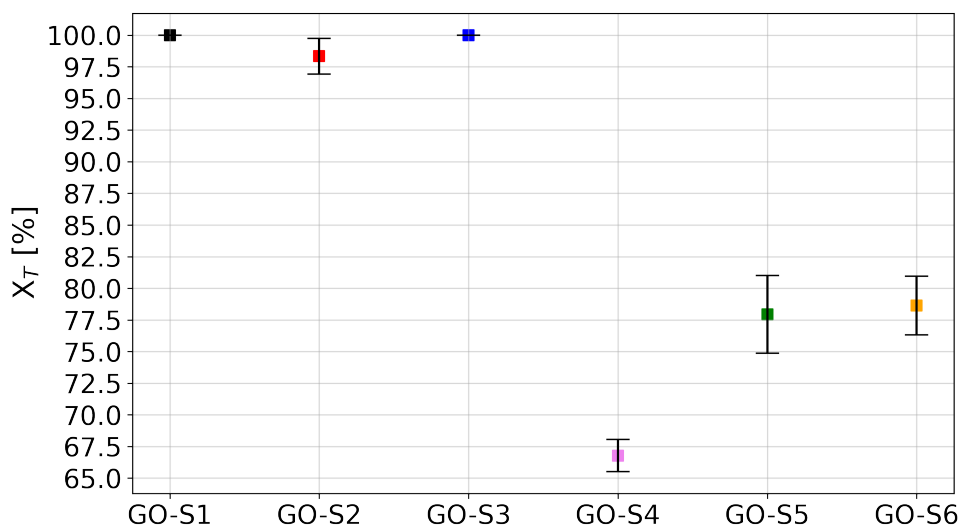
Figura 4: Eficiencias de filtración de tolueno en el tiempo para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO.



membrana. Por otro lado, la segunda nanohoja de la membrana del sistema S3 presenta un mayor DIP, por lo cual, esta bloquea de mejor manera el paso de las moléculas de tolueno y compensa el efecto del aumento del EI, que según la literatura a mayor EI, menor es la retención (Giri, Teixeira, y Cordeiro, 2019; Zheng y cols., 2020).

Para los casos S4, S5 y S6, sistemas de apertura de membrana de 15 \AA , se observa una caída drástica en las eficiencias de filtración. El rendimiento en el proceso de filtración de tolueno del sistema S4 es el menor de todos los sistemas con un valor de 66.8% , esto es

Figura 5: Promedios de las eficiencias de filtración de tolueno en los últimos 5 ns de simulación para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO.



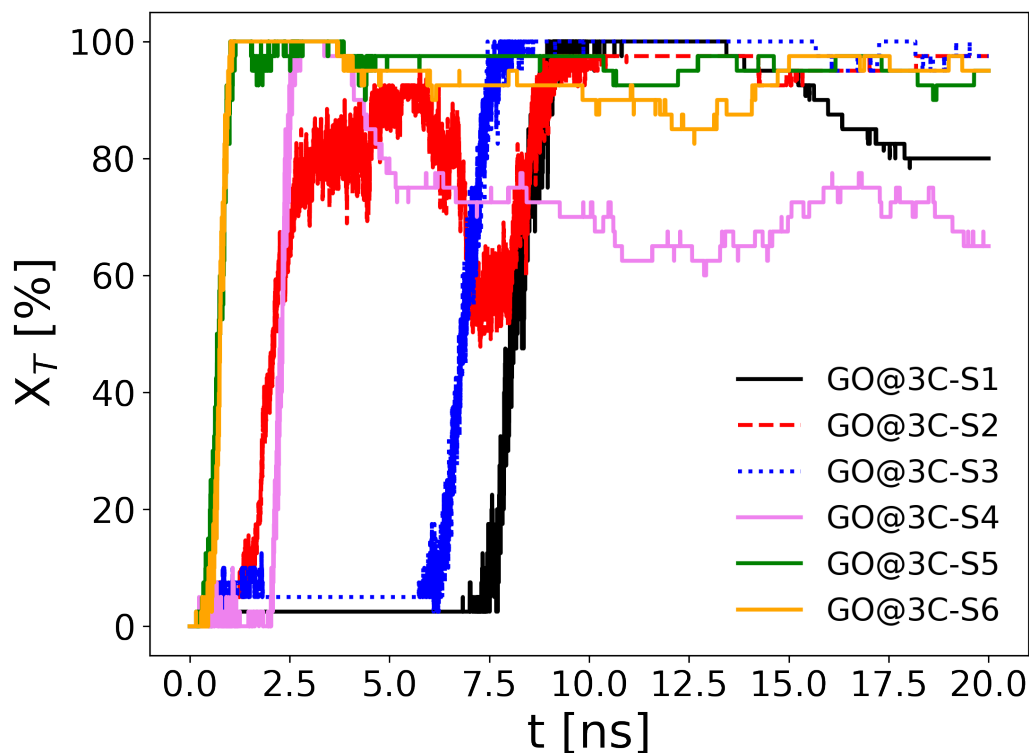
debido a la influencia del poro de mayor tamaño y el DIP de menor valor (mayor alineación de los poros), por lo tanto, un gran número de moléculas de tolueno pasan de manera más directa a través de la membrana. Los sistemas S5 y S6 presentan un comportamiento similar, sin embargo, la eficiencia de filtración del S5 cae hasta 77.9% mientras que el sistema S6 cae hasta un 78.6%, lo que indica que a mayor DIP mejor es la eficiencia de filtración.

3.1.2. Eficiencias de filtración de tolueno de las membranas de GO@3C

Teniendo en cuenta las figuras 6 y 7, que muestran los casos para los 6 sistemas de membranas de GO@3C, se puede hacer un análisis similar al del caso anterior. En primer lugar, también se observa que la diferencia en el tiempo de llegada de la totalidad del tolueno a la región membranal, está determinada por el tamaño del poro. Sin embargo, los tiempos

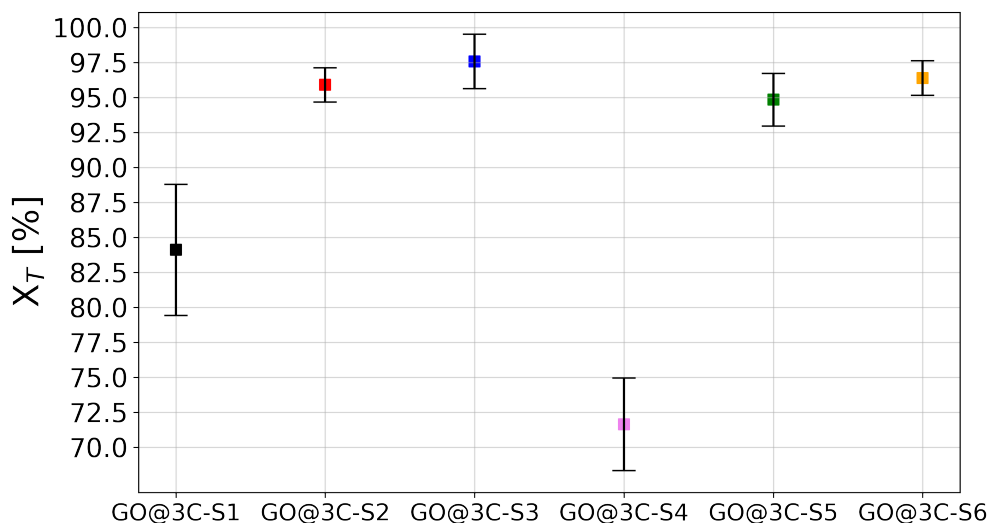
en los que algunos sistemas llegan al 100% aumenta ligeramente con respecto al caso de las membranas de GO, por ejemplo, el tolueno en el sistema S1 llega a la región membranal pasados los 7.5 ns mientras que para el caso del GO esto sucede pasados los 5 ns. También es relevante señalar que en el sistema S2, la gota de tolueno mantiene su forma y se desplaza rápidamente hacia la región membranal durante los primeros 2.5 ns. Sin embargo, antes de alcanzar la superficie de la membrana, esta gota se desestabiliza debido al flujo de agua y, a partir de los 5 ns, se separa formando otra fase. Como resultado, el tolueno llega completamente a la membrana en un tiempo similar al del sistema S1.

Figura 6: Eficiencias de filtración de tolueno en el tiempo para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO@3C.



Luego, se evidencia que en el sistema S1 la eficiencia de filtración de tolueno comienza a disminuir hasta el 80% a partir de los 13 ns. El promedio en los últimos 5 ns para este sistema fue de 84.1%, sin embargo, este valor está sujeto a un error grande (desviación de ± 4.7) debido a que en estos últimos 5 ns se evidencia la salida de tolueno de la membrana en una cantidad considerable. Al contrastar este resultado con el desempeño observado en el sistema S1 del GO, se evidencia una disminución en la eficiencia de filtración, lo que sugiere que el sistema de membranas GO@3C no exhibe un rendimiento óptimo con los parámetros geométricos específicos de dicho sistema.

Figura 7: Promedios de las eficiencias de filtración de tolueno en los últimos 5 ns de simulación para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO@3C.



En los sistemas S2 y S3 la eficiencia de filtración de tolueno disminuyeron hasta un 95.8 y 97.6% respectivamente. Estos resultados, soportan más el hecho de que a mayor DIP, la retención de tolueno mejora, incluso llegando a ser más relevante que el efecto negativo del

aumento del EI.

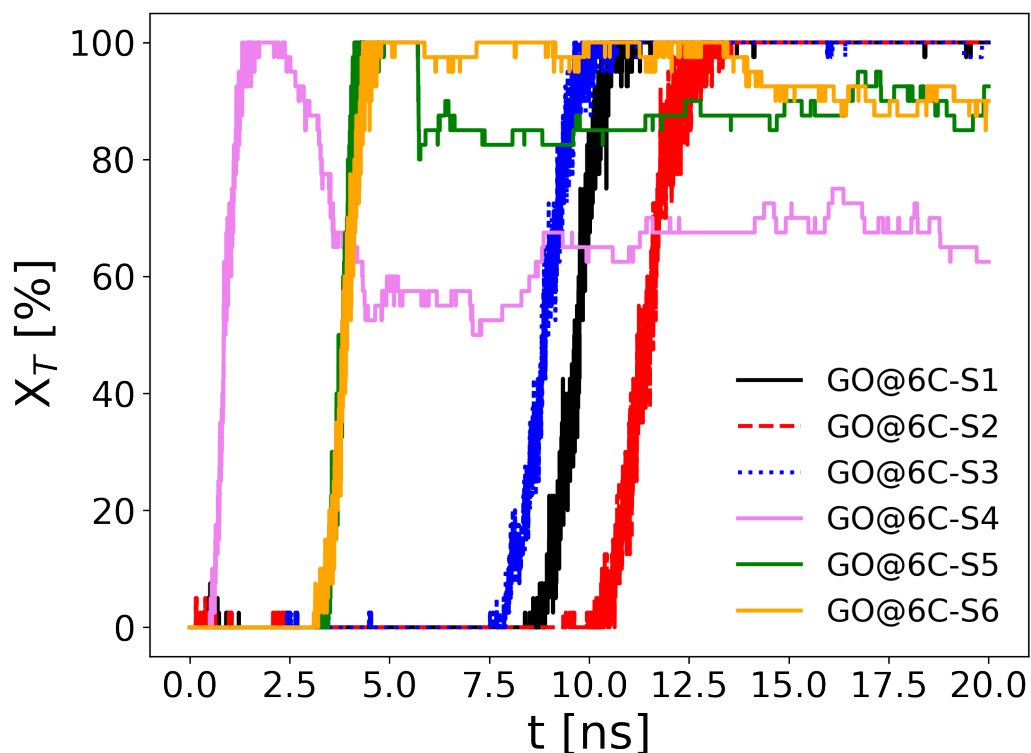
El sistema S4 exhibe un comportamiento similar al caso del GO con una disminución de la eficiencia de filtración a un valor promedio de 71.6%, siendo el menor rendimiento de todos los sistemas. Por otro lado, las eficiencias de filtración para los sistemas S5 y S6 mejoran con respecto a las membranas de GO, con valores promedio de 94.8 y 96.4% respectivamente. Esto sugiere que para sistemas con tamaño de poro mayor, las cadenas alquílicas juegan un papel fundamental en el aumento del rendimiento de la filtración.

3.1.3. Eficiencias de filtración de tolueno de las membranas de GO@6C

De igual manera que en los casos anteriores, se tiene que las eficiencias de filtración de tolueno y su promedio para los últimos 5 ns para los sistemas S1 a S6 de las membranas de GO@6C se muestran en las figuras 8 y 9, respectivamente. Los resultados muestran nuevamente una diferencia en los tiempos de llegada del tolueno en la región membranal que depende de los parámetros geométricos de la membrana, siendo el tamaño del poro el más relevante. Adicionalmente, este tiempo incrementa ligeramente en comparación con las membranas anteriores (GO y GO@3C), esto se evidencia en el hecho que para los sistemas S1 y S3, el tiempo para llegar al máximo incrementa por encima de los 8.75 ns y en sistemas con el mayor tamaño de poro como el S5 y S6 este máximo se alcanza pasados los 3 ns. En el sistema S4, se observa que el máximo nuevamente se alcanza poco después de iniciar la etapa de producción, lo que sugiere que los parámetros geométricos de este sistema facilitan significativamente el flujo tanto de agua como de tolueno a través de la membrana. Para el sistema S2 el tiempo en que la totalidad del tolueno llega a la membrana incrementa por encima de los 10 ns. Esto significa que la gota de tolueno se desestabiliza y se separa en una

fase diferente del agua que se ubica en la superficie externa del agua, así, el tolueno demora más en llegar al interior de la membrana ya que las moléculas de agua fluyen primero a través de esta.

Figura 8: Eficiencias de filtración de tolueno en el tiempo para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO@6C.

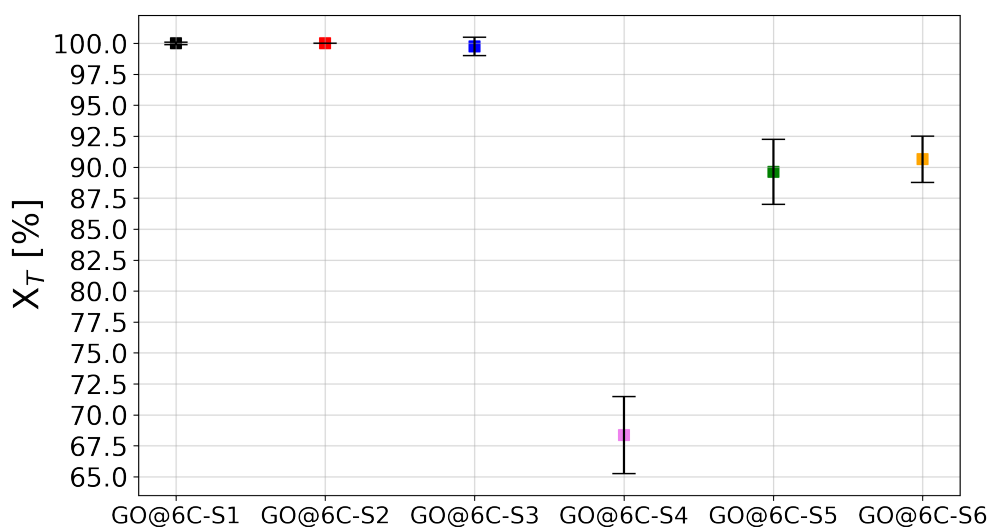


Se tiene también que las eficiencias para los sistemas S1, S2 y S3 se mantienen prácticamente en 100% y con pequeñas variaciones. Esto demuestra que las membranas con poros de 10 Å son las más efectivas en el proceso de filtración.

Para el sistema S4, se observa nuevamente un rendimiento bajo, con una eficiencia de

filtración promedio en los últimos 5 ns de 68.4%. Sin embargo, los sistemas S5 y S6 presentan excelentes eficiencias de filtración, con valores de 89.6 y 90.6% respectivamente. Estos resultados muestran una mejoría en las eficiencias de filtración de tolueno con respecto a las membranas de GO, lo que sugiere que la sustitución de los grupos funcionales con cadenas alquílicas, y su longitud de cadena, influyen positivamente en la retención de tolueno.

Figura 9: Promedios de las eficiencias de filtración de tolueno en los últimos 5 ns de simulación para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO@6C.

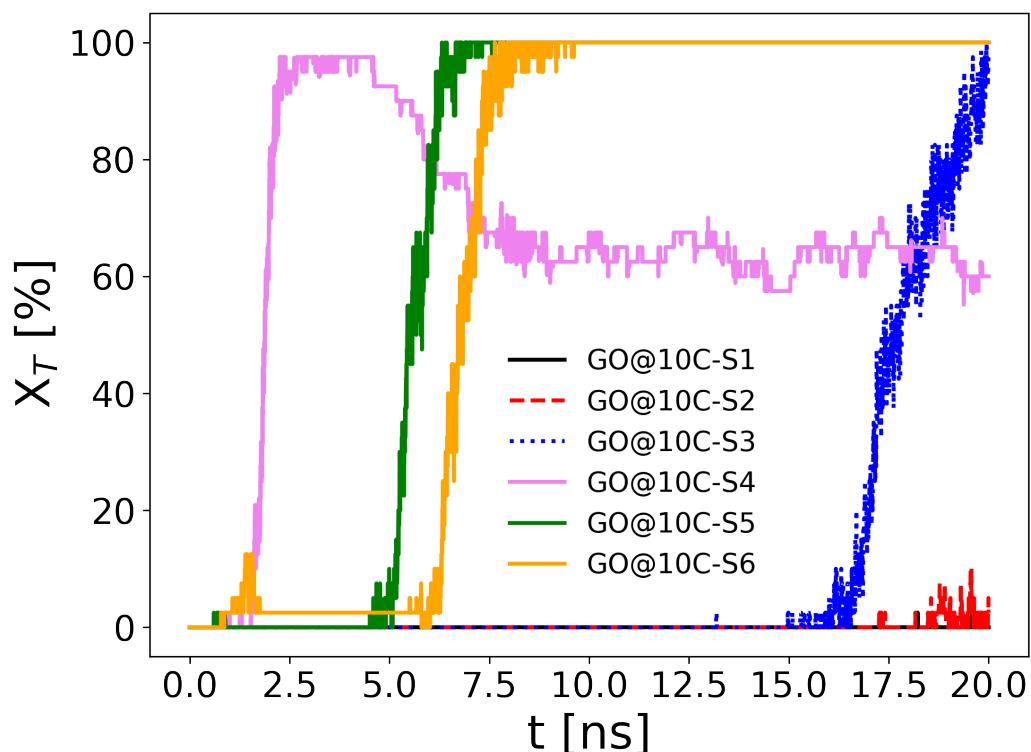


3.1.4. Eficiencias de filtración de tolueno de las membranas de GO@10C

En el caso de las membranas de GO@10C ocurrió que en aquellos sistemas con un tamaño de poro de 10 Å, el flujo de moléculas de agua a través de la membrana era notablemente lento. Esta limitación sucede por la influencia de las fuerzas de repulsión generadas por las cadenas alquílicas de gran longitud, las cuales provocaron una obstrucción en los pequeños

poros. Así, la gota de tolueno se desestabilizó formando una fase en la superficie del agua. Por consiguiente, las moléculas de tolueno no lograron llegar a la región membranal durante los 20 ns de simulación de la etapa de producción. Este fenómeno puede apreciarse en la figura 10.

Figura 10: Eficiencias de filtración de tolueno en el tiempo para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO@6C.

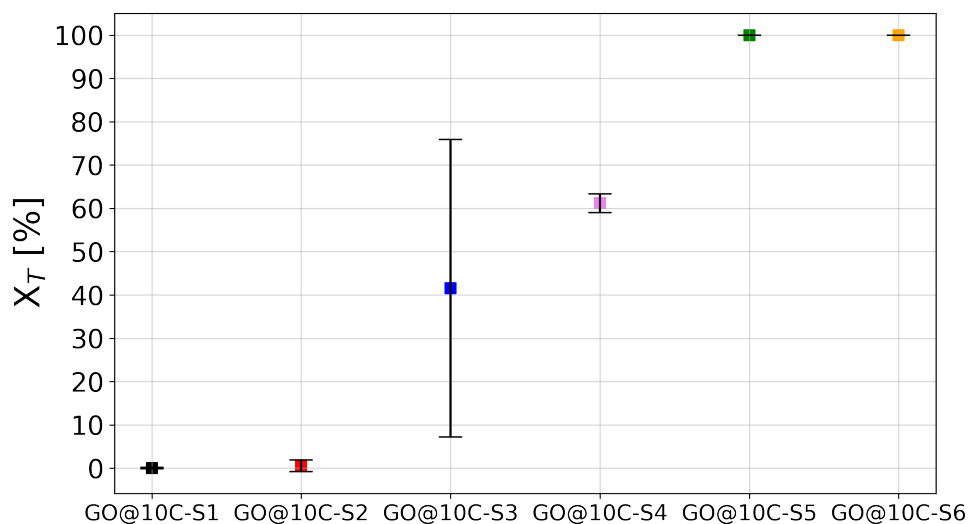


Además, en la figura se muestra que el sistema S4 continúa siendo un sistema poco eficiente ya que el tolueno llega de manera casi inmediata a la membrana, por lo tanto, la eficiencia de filtración disminuye a un nivel similar a los casos de las membranas anteriores. Para los sistemas S5 y S6, las moléculas de tolueno llegan a la membrana pasados los 5 ns y

sus eficiencias de filtración se mantienen en el máximo a lo largo de la simulación.

De acuerdo a la figura 11, la eficiencia de filtración de tolueno promedio del sistema S4 es de 61.2% y para los sistemas S5 y S6 es del 100%. Los valores obtenidos para los sistemas S1, S2 y S3 no son valores confiables debido a que realmente en estos sistemas no hubo proceso de filtración, por lo tanto, se requiere de más tiempo de simulación para observar este fenómeno en estos sistemas.

Figura 11: Promedios de las eficiencias de filtración de tolueno en los últimos 5 ns de simulación para los sistemas S1 a S6 de membranas de GO@6C.



De manera general se puede mencionar que, para los sistemas de membranas de GO se obtienen excelentes eficiencias de filtración para los sistemas de tamaño de poro de 10 Å, sin embargo, cuando el tamaño de poro aumenta a 15 Å, estas eficiencias disminuyen en buena medida. Comparando con los casos del GO, para las membranas de GO@3C las

eficiencias de filtración disminuyen para los poros de 10 Å, mientras que para los sistemas S5 y S6, las eficiencias son mejores. Con las membranas de GO@6C se tiene que las eficiencias de filtración son excelentes para todos los casos con excepción del sistema S4. Cuando se utilizan membranas de GO@10C, el proceso de filtración se ralentiza hasta tal punto que para las membranas con poro de 10 Å se hace necesario emplear más tiempo de simulación, sin embargo, si el poro incrementa a 15 Å, el flujo de la mezcla agua/tolueno mejora y se pueden obtener resultados con 20 ns en la etapa de producción. Así, las eficiencias de filtración obtenidas resultan ser las mejores para los sistemas S5 y S6. Finalmente, el sistema S4 obtuvo las peores eficiencias de filtración en todas las membranas, lo que significa que los parámetros geométricos para dicho sistema son ineficientes.

3.2. Distribuciones de las moléculas de tolueno y agua durante la simulación

3.2.1. Perfiles de densidad 1D de tolueno y agua

Usando un comando de LAMMPS se calcularon los perfiles de densidad en 1D de todos los sistemas para estudiar la distribución de las moléculas de agua y tolueno, a lo largo del eje z (dirección del flujo), durante los últimos 5 ns del proceso de filtración. En general, los perfiles de densidad de todos los sistemas ilustran que el flujo de tolueno y agua a través de las membranas de GO y sus derivados alquilados sigue un patrón laminar. En la figura 12 se observa que cuando el EI es igual a 10 Å, el agua se mueve en dos planos de densidad próximos a las superficies de las nanohojas. Cuando se aumenta el EI a 12.5 Å (figura 13) comienza a formarse un tercer plano de flujo y para los 15 Å este tercer plano se puede diferenciar claramente (figura 14). Este comportamiento se observa tanto en las membranas de GO como en las de GO@3C y GO@6C (ver figuras en el apéndice A.1).

Figura 12: Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S1 de membranas de GO.

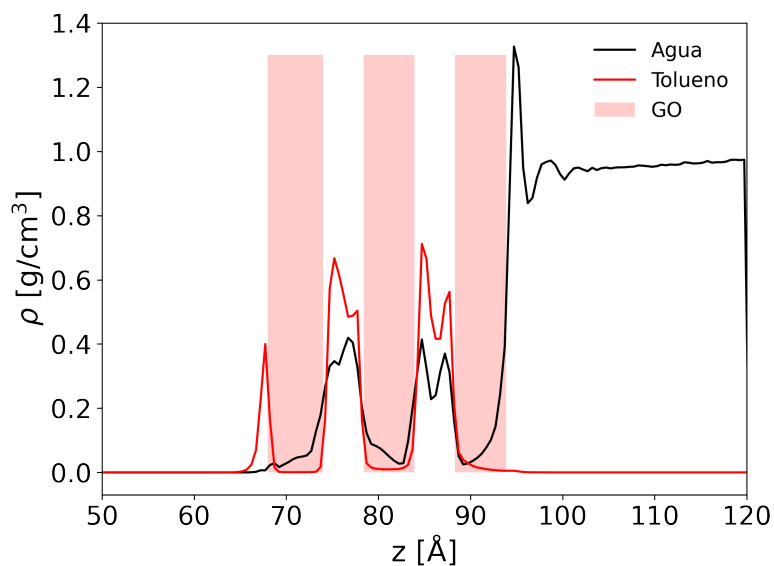
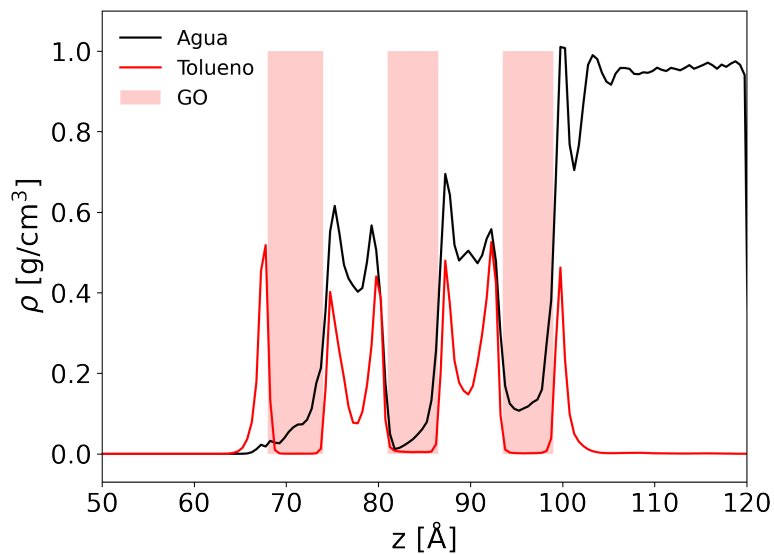
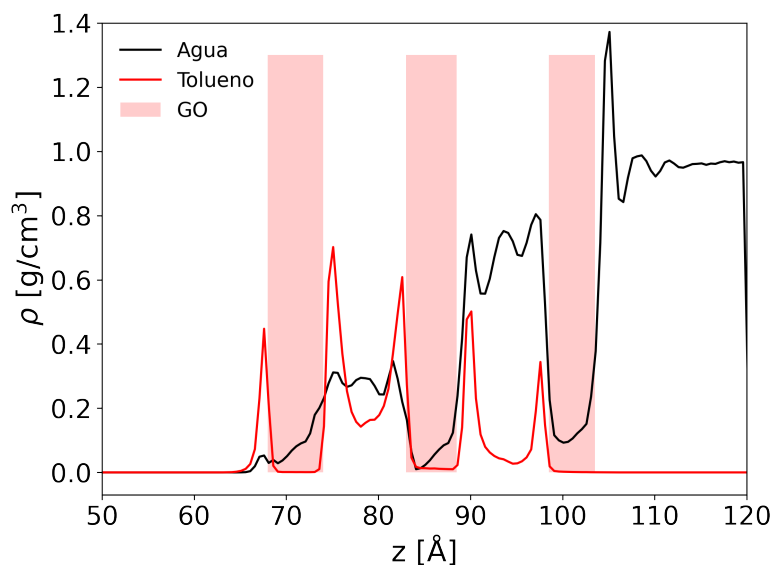


Figura 13: Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S2 de membranas de GO.



Sin embargo, en el caso de las membranas de GO@10C se observan ligeras distorsiones en la densidad del flujo del agua. En estas membranas de GO@10C, el patrón de flujo de dos planos persiste para un EI igual a 12.5 Å, mientras que el tercer plano de flujo se manifiesta en la membrana con un EI igual a 15 Å. Según los perfiles de densidad 1D del tolueno, se muestra que para todos los sistemas y membranas estas moléculas tienden a ser adsorbidas en las superficies de las membranas.

Figura 14: Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S3 de membranas de GO.



Excepciones suceden para las membranas de GO@10C, debido a que los tres primeros sistemas S1, S2 y S3 muestran que el tolueno no alcanzó a llegar a la región membranar al finalizar la simulación. Luego, en el sistema S4 se detalla la formación de una segunda línea de densidad de tolueno en la superficie exterior de salida de la membrana, que ocurre por influencia de las cadenas alquílicas de mayor longitud que atrapan estas moléculas.

Finalmente, se tiene que en los sistemas S5 y S6 de estas mismas membranas, la mayoría del tolueno se queda en el primer canal interlaminar y pocas moléculas pasan al segundo canal. También se observan 3 líneas de densidad de tolueno en el primer canal interlaminar del sistema S6, ya que el mayor EI propicia un espacio adecuado para que las cadenas alquílicas de 10 carbonos atrapen y mantengan una parte del tolueno en medio del canal.

3.2.2. Mapas de densidad 2D de tolueno y agua

Se calcularon mapas de densidad de masa 2D promediados en el tiempo para visualizar la distribución de las moléculas de tolueno y agua a lo largo de las simulaciones. Las figuras 15, 16 y 17 muestran los mapas 2D de densidad de masa de tolueno y agua en el plano yz para las membranas GO-S1, GO-S2 y GO-S3 respectivamente. Debido al aumento en el grosor de las nanofojas de las membranas por la adición de grupos funcionales, y del movimiento conformacional de estas, el EI efectivo de los canales por los que fluyen las moléculas de agua y tolueno se estrecha en comparación con el EI mostrado en la tabla 1, que son valores que se establecieron entre carbono laminar a carbono laminar de dos nanofojas distintas y totalmente planas.

Los mapas de densidad de masa 2D mostraron que el EI efectivo de los canales se redujeron a 4.5, 6.0 y 8.5 Å para valores de EI iguales a 10.0, 12.5 y 15.0 Å, respectivamente. El mismo comportamiento se observó para el tamaño de poro, es decir, los poros de 10.0 y 15.0 Å disminuyeron a un tamaño de poro efectivo igual a 4.5 y 8.5 Å, respectivamente (ver figuras del sistema GO@3C-S3 y GO@3C-S6 del apéndice A.2). Es importante destacar que el tolueno mostró una tendencia a concentrarse en la superficie de las membranas, es decir, el tolueno se adsorbe en la superficie de las membranas de GO y derivados. Por otra

parte, el agua se distribuye en el volumen total de los canales interlaminares, sin embargo, se puede observar que el flujo de densidad de estas moléculas es laminar, lo que corrobora los resultados de los perfiles de densidad 1D del agua.

Figura 15: Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S1 de membranas de GO.

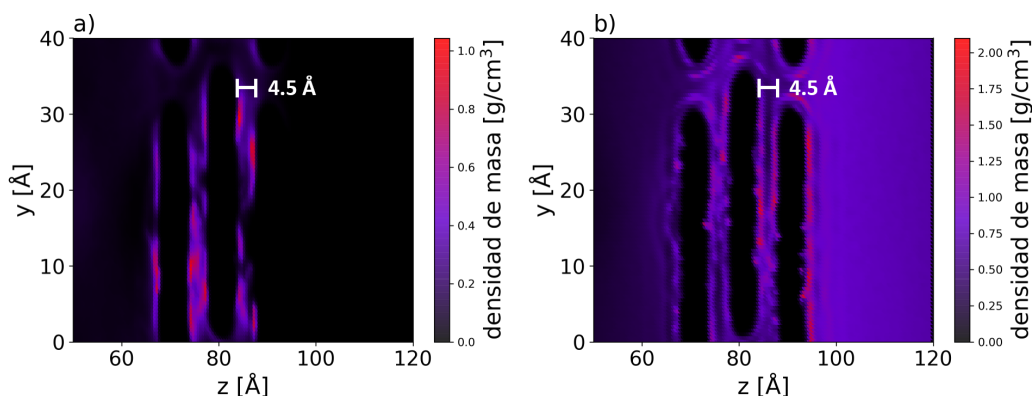
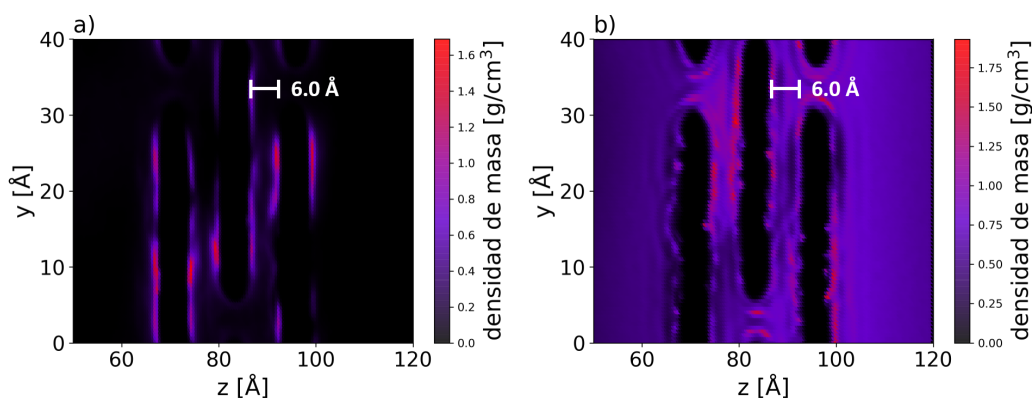
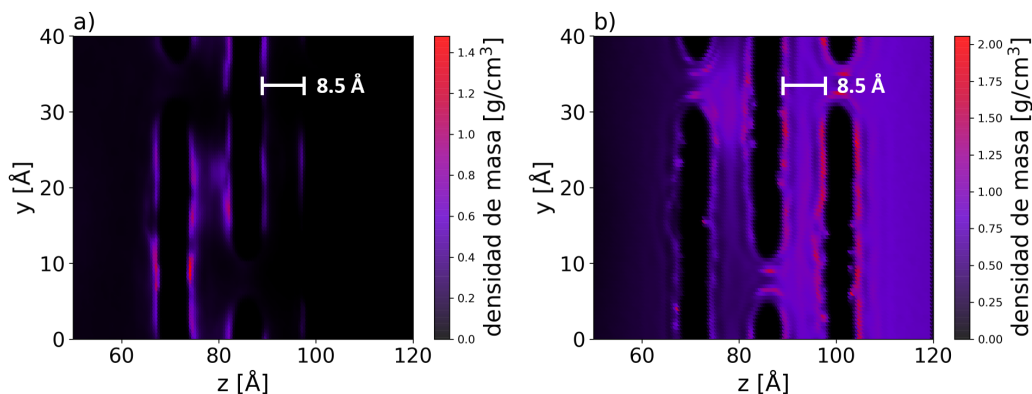


Figura 16: Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S2 de membranas de GO.



Las figuras de los sistemas de GO@3C (ver apéndice A.2) ilustran que las cadenas de propilo pueden obstruir en mayor medida el paso de las moléculas de tolueno a través de los

Figura 17: Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S3 de membranas de GO.



canales interlaminares en los sistemas con el EI de menor tamaño (sistemas S1 y S4). Sin embargo, este fenómeno de obstrucción se ve reducido a medida que aumenta el EI como se observa en los demás sistemas. Las moléculas de agua pueden fluir a través de las cadenas de propilo sin una distorsión aparente de la densidad incluso en los sistemas con el EI más bajo. De forma similar a los sistemas GO@3C, las cadenas alquílicas de las membranas GO@6C (figuras en el apéndice A.2) obstruyen el flujo de las moléculas de tolueno y de agua a través de los canales interlaminares para el EI de menor valor, y a medida que aumenta este parámetro, dichas moléculas pueden fluir a través de estos canales sin ser obstruidos significativamente.

Las cadenas alquílicas de las membranas de GO@10C ejercen mayor influencia en el flujo de moléculas de tolueno y agua dentro de la membrana, como se muestra en las figuras 18, 19 y 20 para los casos de los sistemas S4, S5 y S6 respectivamente. Cuando el EI es igual a 10.0 Å, las cadenas de 10 carbonos obstruyen eficazmente el paso de las moléculas

Figura 18: Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S4 de membranas de GO@10C.

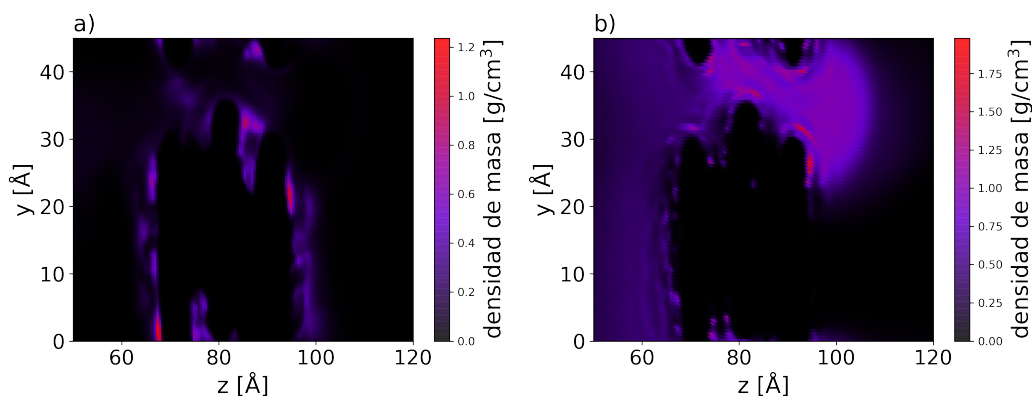
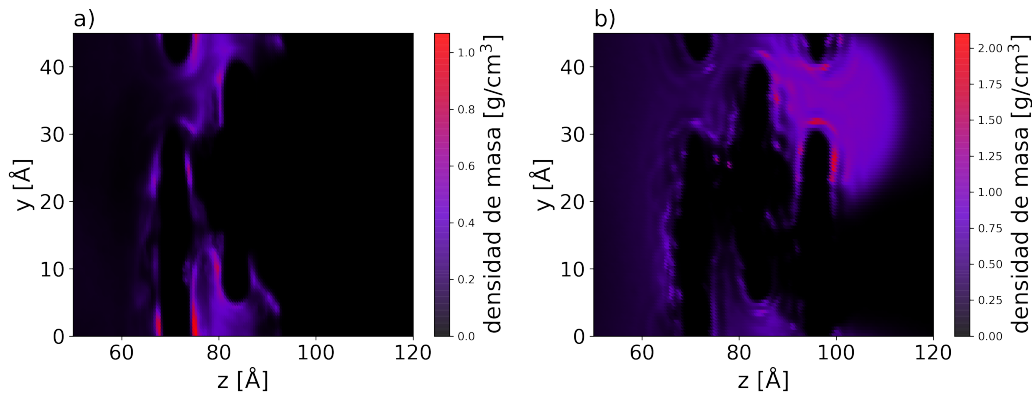
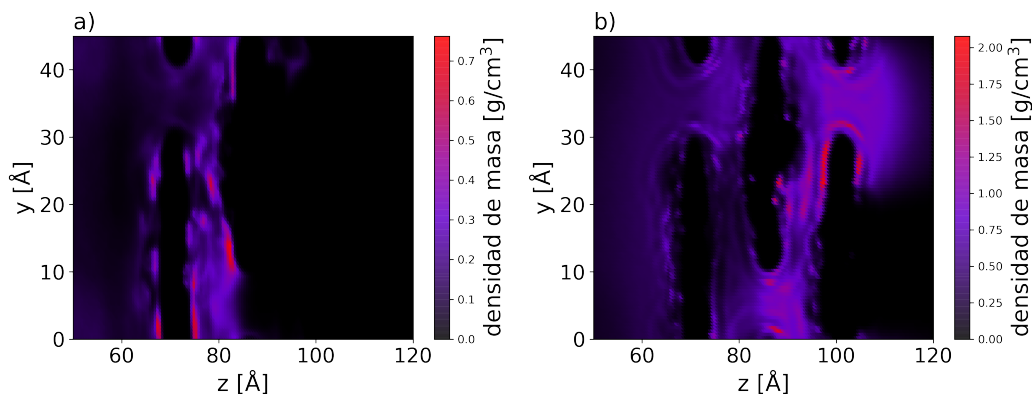


Figura 19: Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S5 de membranas de GO@10C.



de agua a través de los canales interlaminares, haciéndolas fluir directamente a través de los poros de la membrana ya que el bajo DIP en este sistema lo permite. Al igual que el agua, el flujo de tolueno por los canales interlaminares también se ve obstruido por las cadenas de carbono, sin embargo, este tiende a adsorberse en las superficies de las entradas a estos canales, lo que indica que en aquellas regiones la densidad de cadenas alquílicas es baja.

Figura 20: Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S6 de membranas de GO@10C.



Cuando el EI y el DIP aumentan, las moléculas de tolueno fluyen a través de los canales interlaminares y quedan retenidas eficaz y mayoritariamente en el primer canal interlaminar de la membrana, pocas moléculas quedan adsorbidas en el segundo canal interlaminar y ninguna sale de la membrana, por lo tanto, el rendimiento de filtración es del 100%. Por otro lado, las moléculas de agua atraviesan estos canales, lograndose así una separación eficaz.

Adicionalmente, cabe destacar que en todos los mapas de densidad 2D de las membranas de GO@10C se observa la formación de una pequeña gota de agua colgante en el poro de salida de la membrana, mientras que para los demás sistemas de las otras membranas de GO y GO@A el agua tiende a distribuirse totalmente sobre la superficie externa al salir por el poro final de la membrana. En los tres sistemas de membrana de GO con tamaño de poro de 10 Å, se observa que el agua acumulada al final de la membrana se mantiene con una densidad cercana a 1 g/cm³, ya que la masa de agua filtrada no se desprende de esta

debido a su alta hidrofiliidad y capilaridad (efecto debido al tamaño del poro), luego, para los sistemas con tamaño de poro de 15 Å, esta masa de agua se desprende de la membrana ya que se reduce el efecto de la capilaridad.

En las membranas de GO@3C y GO@6C sucede el mismo fenomeno, sin embargo, como el carácter hidrofóbico de las nanohojas aumenta, esta masa de agua se desprende con facilidad por efecto de la aceleración del flujo en todos los sistemas geométricos. Sin embargo, en las membranas de GO@10C sucede que la gran longitud de cadena de carbonos de los grupos alquilo dota a las nanohojas de una alta hidrofobicidad que evita que el agua se extienda sobre la superficie externa de salida de la membrana, por lo tanto, estas moléculas se agrupan en el poro final en pequeñas gotas que se observan bien definidas en los perfiles de densidad 2D.

3.3. Perfiles de desplazamiento cuadrático medio y coeficientes de difusión de agua y tolueno

Los coeficientes de difusión del agua se obtuvieron mediante el cálculo de los perfiles de desplazamiento cuadrático medio (MSD, por sus siglas en inglés) en el tiempo. Este se calcula mediante la siguiente formula (Maginn, Messerly, Carlson, Roe, y Elliot, 2018):

$$MSD = dx^2 + dy^2 + dz^2 \quad (5)$$

Es decir, mediante el cuadrado de la variación de la posición de la partícula en el tiempo. La pendiente de la recta del perfil de MSD es el coeficiente de difusión.

Los resultados obtenidos muestran que para el caso de los sistemas S1, S2 y S3 del GO, el

perfil de MSD del agua es completamente lineal (ver figuras en el apéndice A.3) debido a la hidrofiliidad del material y el tamaño de poro de 10 Å, que provoca que la masa de agua se mantenga íntegramente como una gota colgante al salir por la membrana hacia el depósito de agua filtrada. Sin embargo, para los sistemas S4, S5, S6 de GO y todos los sistemas de las membranas de GO@A, la masa total de agua se mueve a través de la membrana durante los primeros nanosegundos de simulación, luego el agua que va saliendo de la membrana se acumula brevemente y luego se desprende de la membrana, así, el perfil de MSD aumenta considerablemente por la aceleración de dicha porción de agua. Por lo tanto, en estos casos se debe restringir el cálculo del coeficiente de difusión a los primeros nanosegundos de flujo a través de la membrana.

Tabla 2: Valores de coeficientes de difusión de agua para todos los sistemas (S1 a S6) de todos los tipos de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).

	Valores de los coeficientes de difusión [$\text{Å}^2/ns$]			
	GO	GO@3C	GO@6C	GO@10C
S1	1474.21	1588.00	1603.12	1119.85
S2	1656.47	1474.04	1371.21	1535.11
S3	1610.40	1552.36	1509.29	1395.26
S4	2676.23	3097.94	3164.74	2692.11
S5	2457.14	2118.34	2370.66	2841.75
S6	2363.90	2199.30	2400.89	1662.45

Los coeficientes de difusión del agua se presentan en la tabla 2. De acuerdo a estos resultados, se puede apreciar que, para todos los tipos de membrana, el tamaño del poro influye significativamente en la difusividad del agua, ya que a mayor tamaño de poro, mayor resulta el valor del coeficiente de difusión. Sin embargo, para los sistemas geométricos con un mismo tamaño de poro, pero con diferentes valores de EI y DIP, no se observan tendencias claras en los valores de los coeficientes de difusión, lo que indica que estas diferencias en la difusividad

se asocian a la aleatoriedad de los obstáculos energéticos espacialmente distribuidos a los que se enfrenta el flujo de agua en los canales interlaminares, ya que cuando se desplaza la segunda nanohoja, se desplazan a su vez las posiciones de las cadenas alquiladas (en el caso de las membranas de GO@A), y las regiones pristinas y oxidadas de las nanohojas de GO y GO@A por las que se mueven las moléculas de agua (Wei, Peng, y Xu, 2014).

También se calcularon los perfiles de MSD y los coeficientes de difusión para el tolueno. Las figuras en el apéndice A.4 muestran el comportamiento del desplazamiento de tolueno durante el proceso de filtración. Según lo observado, la pendiente de los perfiles MSD de tolueno de la mayoría de los sistemas tienden a aumentar rápidamente en un determinado momento de tiempo. Para estos sistemas, la primera pendiente representa el momento en que el tolueno fluye a través de la membrana y el cambio de pendiente ocurre en el momento en que algunas moléculas salen de la membrana y se aceleran para llegar a la región del depósito de fluido filtrado. Luego, también se puede observar que en algunos sistemas (GO-S1, GO-S2, GO@6C-S1, GO@6C-S2, GO@6C-S3, GO@10C-S5 y GO@10C-S6) la pendiente se reduce y tiende a un valor igual a cero, lo que significa que en aquellos sistemas hubo adsorción completa del tolueno y por lo tanto la eficiencia de filtración de tolueno es del 100%.

Para los sistemas S1, S2 y S3 de las membranas de GO@10C no se presentan perfiles de MSD de tolueno debido a que estos no alcanzan a fluir por la membrana durante la simulación, por lo tanto, tampoco se calcularon los coeficientes de difusión de tolueno para estos sistemas.

Los coeficientes de difusión del tolueno se listan en la tabla 3. En esta tabla, los valores en rojo significan que en dichos sistemas hubo retención total de tolueno. La primera obser-

Tabla 3: Valores de coeficientes de difusión de tolueno para todos los sistemas (S1 a S6) de todos los tipos de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).

Valores de los coeficientes de difusión [$\text{\AA}^2/ns$]				
	GO	GO@3C	GO@6C	GO@10C
S1	2626.62	2528.89	3770.92	-
S2	209.65	413.06	3780.43	-
S3	3281.89	1464.31	4045.03	-
S4	1364.95	2026.86	2551.69	4081.75
S5	2282.53	788.83	3988.51	2379.69
S6	853.15	1222.46	3252.66	4402.08

vacación que se puede realizar de los coeficientes de difusión del tolueno es que sus valores, en general, son mayores que los valores de los coeficientes de difusión del agua, lo cual indica la tendencia del tolueno a depositarse con rapidez sobre las superficies de las membranas gracias a su excelente afinidad con los carbonos sp^2 del GO/GO@A.

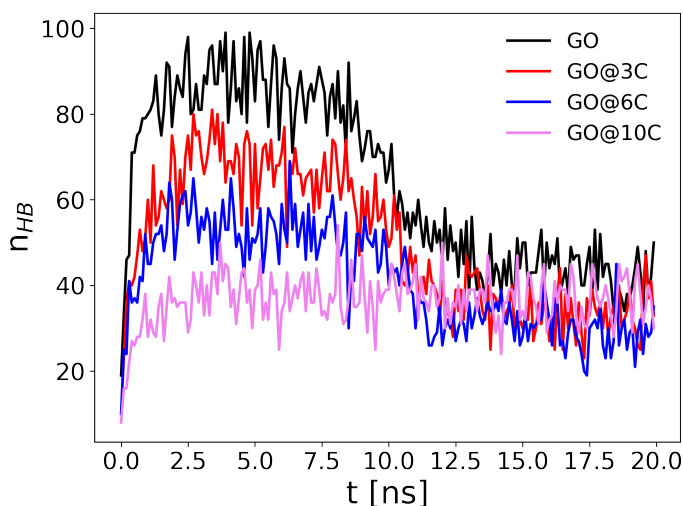
También se observa una tendencia general de estos coeficientes a aumentar cuando la cadena de carbonos alquílicos también aumenta, lo cual aporta indicios para sustentar el hecho de que las cadenas alquílicas aumentan la movilidad de las moléculas de tolueno dentro de los canales interlaminares. Por último, no se aprecia una tendencia clara cuando se comparan los valores de los distintos sistemas geométricos dentro de un mismo tipo de membrana, lo que significa que, al igual que el agua, la difusividad del tolueno también depende de las diferencias de los obstáculos espaciales dentro de los canales interlaminares cuando se desplazan las nanohojas de GO y GO@A.

3.4. Número total de puentes de hidrógeno

Adicionalmente se realizaron cálculos del número total de puentes de hidrógeno formados entre el agua y los grupos funcionales electronegativos de las nanohojas de GO y GO@A (hidroxilos, ácidos carboxílicos, epoxis, y aminas y amidas para las membranas aminoalquiladas) durante la etapa de producción de las simulaciones. Para realizar este tipo de cálculo se usó el criterio convencional para los puentes de hidrógeno fuertes, es decir, que estos se forman a distancias entre los átomos donador y aceptor (X-Y) en un rango entre los 2.5 y 3.2 Å, y con ángulos (X-H...Y) comprendidos entre los 130 y 180° (Schaeffer, 2008). Así, se escogieron los valores de 3.0 Å para la distancia donador-aceptor y 150° para el ángulo, los cuales se utilizaron en una librería de python llamada MDAnalysis (Smith, Ziolek, Gazzarrini, Owen, y Lorenz, 2019), que permite el análisis del conteo de puentes de hidrógeno a partir de las trayectorias generadas por LAMMPS.

Los resultados de estos cálculos se presentan en las figuras 21 a 26. En estas se grafica el conteo del número de puentes de hidrógeno en cada tipo de membrana para cada sistema geométrico (S1-S6). En términos generales, se observa que las gráficas alcanzan su punto máximo dentro de los primeros nanosegundos del proceso de filtración, coincidiendo con la etapa en la que el agua fluye a través de las membranas. Posteriormente, el número de puentes de hidrógeno disminuye hasta llegar a un valor medio que fluctúa, marcando el momento en el que la mayor parte del agua abandona la membrana, dejando un residuo en su interior. Se puede apreciar que la membrana de GO@10C no exhibe una disminución en la formación de puentes de hidrógeno para los sistemas de poros más pequeños (10 Å). Esto se debe a que, para este tamaño de poro, el agua no se filtra por completo al concluir el tiempo de simulación.

Figura 21: Conteo del número de puentes de hidrógeno en el tiempo para el sistema S1 en cada tipo de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).



Además, se evidencia una tendencia general en todos los sistemas geométricos, donde la sustitución de grupos oxidados del GO con alquilaminas conlleva a una reducción en el número de puentes de hidrógeno. Las membranas con cadenas alquílicas de 3 y 6 carbonos muestran un comportamiento muy similar. Sin embargo, para cadenas de 10 carbonos, la hidrofiliidad se reduce en buena medida.

Los sistemas que presentan una marcada diferencia en la hidrofiliidad de los distintos tipos de membrana son el S1 y el S4. Esto se debe a las disposiciones geométricas de las membranas (definidas por los bajos valores de EI y DIP), ya que a medida que la longitud de las cadenas alquílicas aumenta, los canales interlaminares tienden a bloquearse progresivamente, lo que reduce la superficie disponible para la interacción del agua con los grupos

Figura 22: Conteo del número de puentes de hidrógeno en el tiempo para el sistema S2 en cada tipo de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).

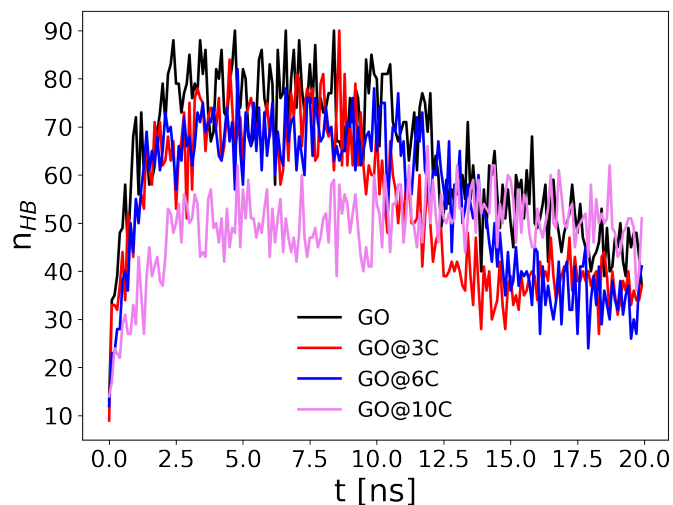


Figura 23: Conteo del número de puentes de hidrógeno en el tiempo para el sistema S3 en cada tipo de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).

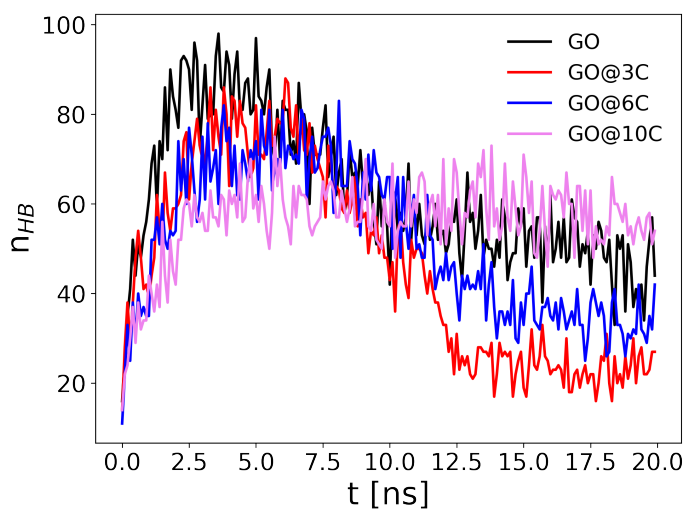
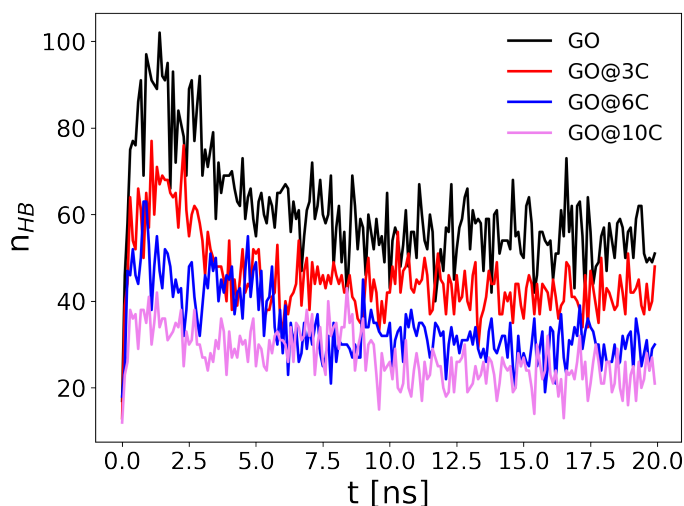


Figura 24: Conteo del número de puentes de hidrógeno en el tiempo para el sistema S4 en cada tipo de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).



electronegativos, y a su vez, el flujo de agua tiende a ser más directo a través de los poros. Por otro lado, el bajo DIP en estos sistemas resulta en poros casi alineados, facilitando un flujo de agua más directo y una interacción exclusiva con las superficies cercanas a estos. Sin embargo, en el caso del GO, este bloqueo no se presenta, lo que permite que el agua fluya a través de los canales interlaminares.

En el sistema S6, se evidencia una escasa diferencia entre las membranas en cuanto al número de puentes de hidrógeno formados con el agua, particularmente durante los momentos en que el agua fluye por los canales interlaminares. Posteriormente, la cantidad de puentes de hidrógeno entre las membranas alquiladas y el agua remanente tiende a igualarse, señalando una retención de agua similar, mientras que el GO forma más puentes de hidrógeno, es decir, retiene más agua. Por otro lado, el sistema S3, que presenta valores iguales de EI y DIP pero

Figura 25: Conteo del número de puentes de hidrógeno en el tiempo para el sistema S5 en cada tipo de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).

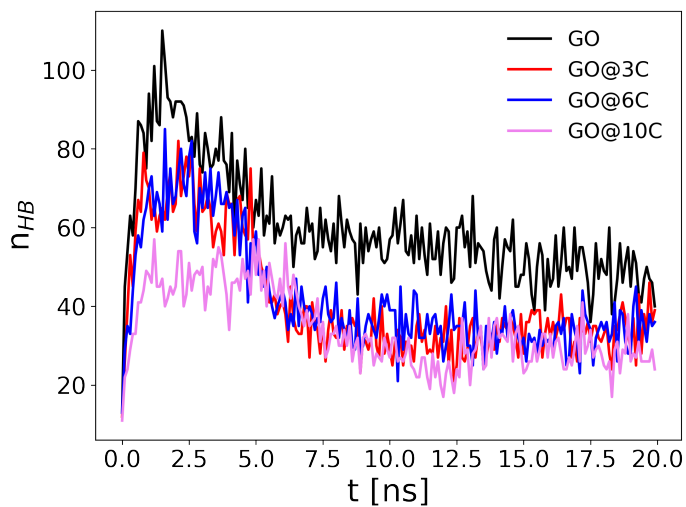
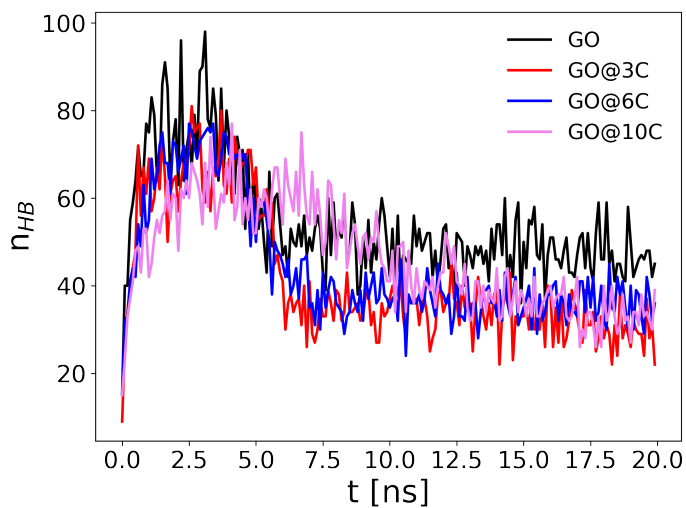


Figura 26: Conteo del número de puentes de hidrógeno en el tiempo para el sistema S6 en cada tipo de membrana (GO, GO@3C, GO@6C y GO@10C).



un tamaño de poro menor que el sistema S6, exhibe un comportamiento similar en el flujo inicial de agua dentro de la membrana. Sin embargo, las membranas sustituidas con cadenas de 6 carbonos tienden a retener más agua remanente que aquellas sustituidas con cadenas de 3 carbonos, debido a la reducción en el tamaño de poro.

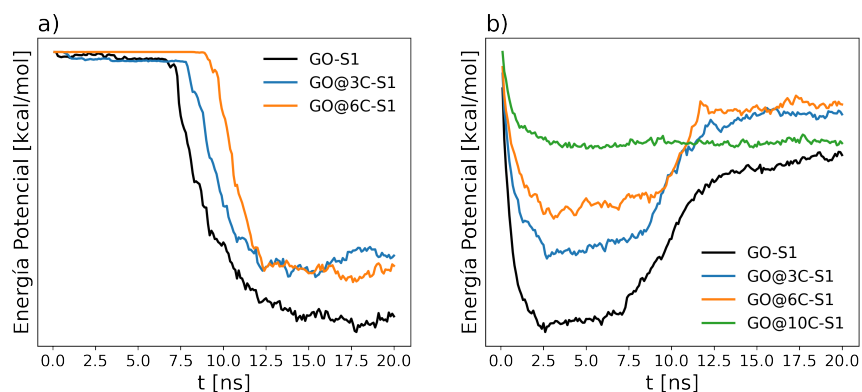
3.5. Energías de interacción fluido-membrana

Para investigar la relación entre la energía de interacción de los sistemas y sus parámetros geométricos en el proceso de filtración, se calcularon las energías de interacción entre el tolueno y las membranas, así como entre el agua y las membranas, en los distintos sistemas, a lo largo del tiempo. Es importante destacar que estas energías de interacción están influenciadas por el número de átomos presentes en el sistema. Por lo tanto, no es posible realizar comparaciones numéricas entre las interacciones agua-membrana y tolueno-membrana debido a la gran diferencia en el número de moléculas de agua y tolueno. Sin embargo, estos resultados pueden ser útiles para analizar las tendencias de los perfiles de energía potencial de interacción de los distintos tipos de membrana con agua o tolueno en un sistema geométrico en específico. Es importante destacar que los únicos sistemas en los que no se pudo calcular la energía potencial de interacción tolueno-membrana son los sistemas S1, S2 y S3 para las membranas de GO@10C.

En la figura 27 se tienen los perfiles energía potencial de interacción tolueno-membranas y agua-membranas para el sistema S1. En la gráfica se puede apreciar que las interacciones tolueno-membrana son más favorables para el GO que para las membranas alquiladas con cadenas de 3 y 6 carbonos, cuyas energías de interacción se encuentran en valores similares. Esto se debe a que el EI del sistema tiene el valor más bajo, lo que indica que las cadenas

alquílicas de 3 y 6 carbonos pueden bloquear el flujo de tolueno a través de los canales interlaminares. Este fenómeno no se observa en las membranas de GO.

Figura 27: Perfiles de energía potencial de interacción entre a) tolueno-membrana y b) agua-membrana en el sistema S1.



En cuanto a las interacciones agua-membrana, se observa un fenómeno similar de bloqueo del canal interlaminar. Sin embargo, se evidencia un comportamiento que coincide con los resultados obtenidos en la gráfica de puentes de hidrógeno del sistema S1. Las energías de interacción agua-membrana se estabilizan en un mínimo durante un período inicial, que corresponde al flujo de agua a través de la membrana. Posteriormente, cuando la mayor parte del agua ha salido de la membrana, esta energía aumenta a un valor determinado. Se destaca que estas interacciones son más favorables para las membranas de GO. Luego, la energía aumenta para las membranas alquiladas con cadenas de 3 carbonos, y este incremento se intensifica a medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica. Este efecto se ve acentuado por el bloqueo del canal interlaminar debido a las cadenas alquílicas.

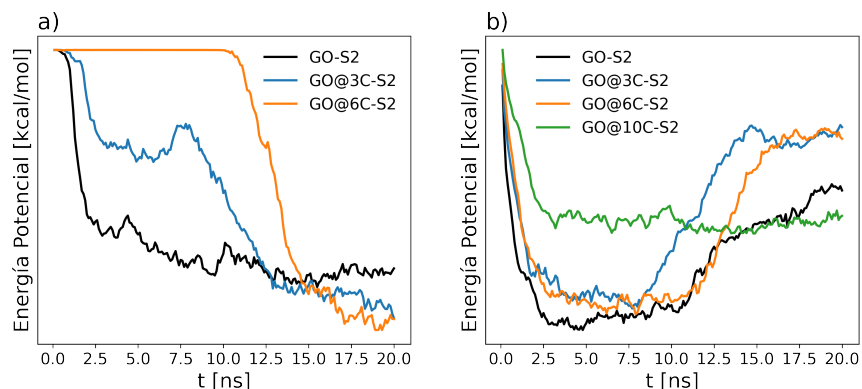
En el sistema S2 (figura 28) se aprecia que, en cuanto a las interacciones tolueno-

membrana, la energía es menor en el caso de las membranas de GO@6C. Esto se debe a que los parámetros geométricos de este sistema permiten el flujo a través de los canales interlaminares, lo que facilita una mejor interacción del tolueno con las membranas alquiladas debido a su mayor afinidad hidrofóbica. Por otro lado, las membranas de GO presentan interacciones menos favorables en este contexto. Se puede apreciar que el tiempo que demoran los perfiles de energía en llegar al mínimo aumenta con la longitud de cadena, sin embargo, también depende del tiempo en que demora el tolueno en llegar a la región membranal.

El perfil de energías de interacción agua-membrana revela que la membrana de GO exhibe la mejor interacción con el agua. Sin embargo, durante el periodo en el que el agua fluye a través de la membrana, las energías de interacción de las membranas GO@3C y GO@6C disminuyen a niveles similares a los del GO. Esto indica que los parámetros geométricos específicos de este sistema promueven una mayor presión capilar, lo que facilita una mejor interacción entre las moléculas de agua y las membranas mencionadas anteriormente. Luego, en el periodo de tiempo en que el agua ha salido por completo de la membrana, se observa que la cantidad de agua remanente en las membranas alquiladas es menor en comparación con el caso del GO. Como resultado, las energías de interacción aumentan significativamente. Por otro lado, las interacciones del agua con las membranas de GO@10C son completamente desfavorables debido a su alta hidrofobicidad.

Las energías de interacción tolueno-membrana del sistema S3, presentados en la figura 29, exhiben un comportamiento similar a los casos observados en el sistema S2, con una disminución en los tiempos de llegada del tolueno a la región membranal para las membranas alquiladas. Se observa nuevamente que las interacciones tolueno-membrana son más

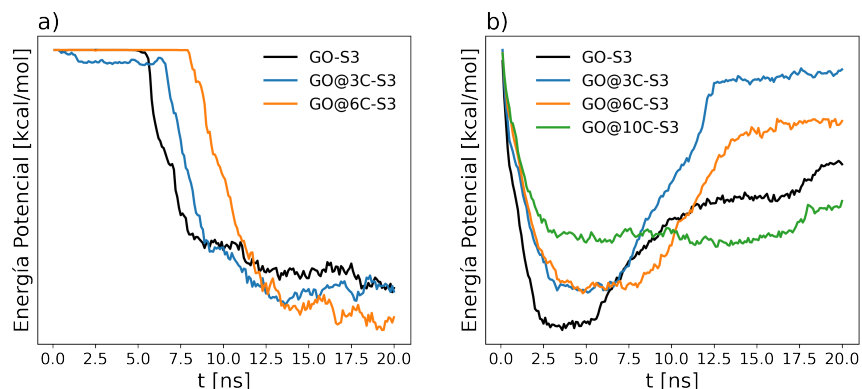
Figura 28: Perfiles de energía potencial de interacción entre a) tolueno-membrana y b) agua-membrana en el sistema S2.



favorables para el caso del GO@6C. En este mismo sistema, el análisis de las interacciones agua-membrana confirma una vez más que la membrana de GO presenta una interacción superior con el agua debido a su alta hidrofiliidad. Sin embargo, en comparación con el sistema S2, se observa que las energías en las membranas alquiladas son mayores que en el GO. Además, se evidencia que el GO@6C retiene más agua que el GO@3C, lo cual se atribuye al efecto de captura de las cadenas de mayor longitud y a un tamaño de poro pequeño (10 Å).

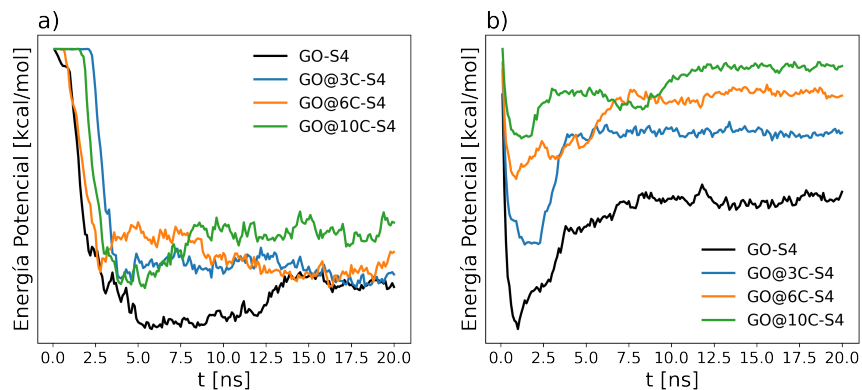
En el sistema S4 se observa el mismo fenómeno de bloqueo de los canales interlaminares asociado al EI de menor valor, causado por las cadenas alquílicas. Por lo tanto, el GO exhibe las interacciones tolueno-membrana y agua-membrana más favorables, y conforme aumenta la longitud de la cadena carbonada de los grupos alquilo, la energía también aumenta. Una diferencia con el sistema S1 es que a partir de los 12.5 ns, la energía de interacción tolueno-membrana en el GO aumenta debido a que algunas moléculas de tolueno escapan de la membrana. También se observa que el periodo de tiempo en el que el agua fluye dentro de la membrana es más corto en comparación con los sistemas anteriores. Esto se debe al hecho

Figura 29: Perfiles de energía potencial de interacción entre a) tolueno-membrana y b) agua-membrana en el sistema S3.



de que el tamaño de poro de 15 Å favorece un flujo de agua más rápido, lo que resulta en una mayor difusividad del agua.

Figura 30: Perfiles de energía potencial de interacción entre a) tolueno-membrana y b) agua-membrana en el sistema S4.



En los sistemas S5 y S6, se observa que el aumento en el tamaño de poro disminuye la presión capilar. Como resultado, se pueden apreciar diferencias más significativas en la energía de interacción tolueno-membrana. Es decir, se evidencia con mayor claridad que

las interacciones más favorables ocurren para las membranas de GO@A. En cuanto a las interacciones agua-membrana, se observa una disminución en el tiempo de flujo de agua a través de las membranas tanto en el sistema S5 como en el S6. No obstante, en el sistema S5 se aprecian diferencias más notables en la energía de interacción agua-membrana, mostrando un perfil energético más bajo para la membrana de GO (indicativo de mejores interacciones). En contraste, en el sistema S6, las energías de interacción agua-membrana para las membranas de GO@A se reducen al punto de que el perfil energético de las membranas de GO@6C resulta similar al del GO durante el flujo de agua a través de la membrana. Esto ocurre debido a que los parámetros geométricos proporcionan un espacio adecuado para que fluya una mayor cantidad de agua a través de las membranas. Sin embargo, se observa que en este sistema la membrana de GO retiene más agua que las membranas de GO@A.

Figura 31: Perfiles de energía potencial de interacción entre a) tolueno-membrana y b) agua-membrana en el sistema S5.

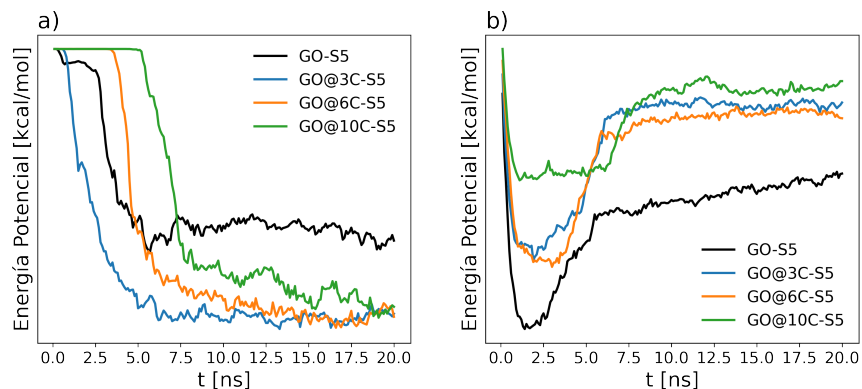
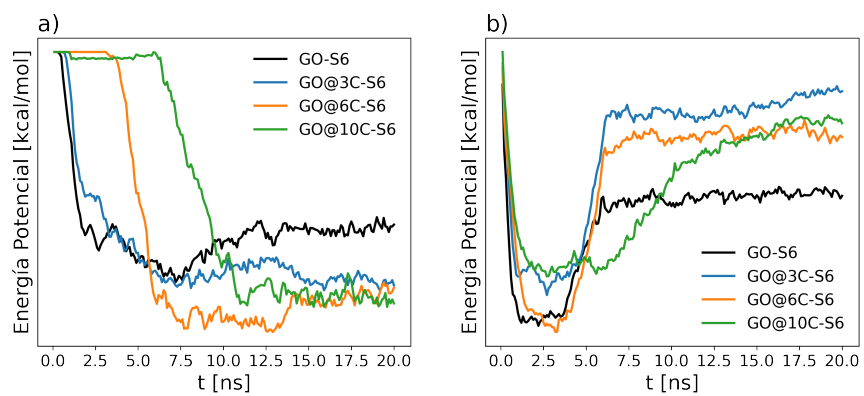


Figura 32: Perfiles de energía potencial de interacción entre a) tolueno-membrana y b) agua-membrana en el sistema S6.



4. Conclusiones

Los resultados revelaron que el parámetro geométrico más influyente en el proceso de filtración es el tamaño de poro. Se evidencia que, para el valor más bajo de este parámetro, se obtuvieron las mejores eficiencias de filtración en todos los tipos de membranas. Sin embargo, cuando el tamaño de poro toma un valor más alto, se observa que el DIP toma importancia. Específicamente, cuando el DIP es muy bajo, las eficiencias de filtración de tolueno disminuyen drásticamente. No obstante, aumentar este parámetro favorece un arreglo espacial de las membranas que obliga a las moléculas del fluido a moverse a través de los canales interlaminares. El impacto del DIP prevalece sobre el aumento del EI de los canales interlaminares. Además, se aprecia una mejora en los rendimientos de filtración para las membranas alquiladas en comparación con el GO.

El GO y el GO@6C exhibieron eficiencias óptimas en la filtración de tolueno para sistemas con un tamaño de poro de 10 Å. Sin embargo, con un tamaño de poro de 15 Å, el GO@6C demostró un rendimiento superior en la retención de tolueno. Por otro lado, las membranas GO@10C exhibieron las mayores eficiencias de filtración de tolueno entre los sistemas con un tamaño de poro de 15 Å. Por lo tanto, estas membranas resultan altamente eficientes para tamaños de poro elevado.

Los mapas de densidad de masa 2D mostraron la influencia obstructiva ejercida por las cadenas alquílicas sobre las moléculas de fluido. Estas cadenas demostraron su capacidad para bloquear el flujo de agua y tolueno en los sistemas con el valor más bajo de EI. Adicionalmente, se observó que las cadenas de 10 carbonos lograron una retención óptima del

tolueno entre la primera y la segunda nanohoja para los sistemas con un mayor valor de DIP y EI. Asimismo, se identificó un patrón laminar en el flujo dentro de los canales interlaminares tanto para el tolueno como para el agua. Esta observación se confirmó mediante perfiles de densidad 1D, que revelaron dos picos de densidad distintos correspondientes a las dos filas de flujo dentro de los canales interlaminares con el EI más bajo. Al aumentar el EI, se observó la aparición de una tercera lámina central de flujo en el canal interlaminar.

Los coeficientes de difusión obtenidos revelaron que el incremento del tamaño de poro de las membranas conlleva a un aumento en la difusividad del agua. En contraste, en el caso del tolueno se observa una ligera tendencia que sugiere que al aumentar la longitud de la cadena de carbonos en las membranas alquiladas, la difusividad tiende a incrementarse. Sin embargo, algunas discrepancias en los valores también sugieren que el flujo de las moléculas de agua y tolueno a través de los canales interlaminares depende de las variaciones en los obstáculos espaciales dentro de dichos canales cuando las nanohojas de GO y GO@A se desplazan.

En general, el análisis del número total de puentes de hidrógeno durante el proceso de filtración mostró un incremento en la hidrofobicidad de las membranas al incorporar cadenas alquílicas en su estructura. Este fenómeno influye en el flujo de agua a través de los canales interlaminares y reduce la retención de agua al finalizar el proceso de filtración.

El análisis de los perfiles de energía potencial de interacción fluido-membrana reveló que las cadenas alquílicas contribuyen a estabilizar y reducir la energía de las interacciones tolueno-membrana, lo que indica una mayor afinidad del tolueno por las membranas alquila-

das. Por el contrario, la menor energía de interacción entre el agua y la membrana se observó con las membranas GO. Esta observación es consistente con la presencia total de grupos oxidados en el GO, los cuales mejoran la retención de las moléculas de agua y fortalecen las interacciones.

En conclusión, los resultados teóricos presentados proporcionan información valiosa para el diseño experimental de membranas de GO, permitiendo la optimización de los parámetros geométricos clave para mejorar la eficacia de filtración de dichas membranas.

5. Recomendaciones

Debido a las limitaciones impuestas en las combinaciones de los parámetros geométricos, en este estudio no fue factible examinar sus efectos de manera individual en el proceso de filtración. Por lo tanto, se recomienda realizar simulaciones donde se modifique un parámetro mientras se mantienen constantes los otros dos en un valor específico. Esto permitiría obtener una comprensión más completa de la influencia individual de cada parámetro geométrico de la membrana.

También se sugiere aumentar el tiempo de simulación o la presión del flujo de la mezcla en los sistemas de membranas de GO@10C con poros pequeños. Esto permitiría obtener resultados sobre las eficiencias de filtración en estas condiciones.

Referencias Bibliográficas

- Abdulredha, M. M., Siti Aslina, H., y Luqman, C. A. (2020). Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 3403-3428.
- Abraham, M., Alekseenko, A., Bergh, C., Blau, C., Briand, E., Doijade, M., ... Lindahl, E. (2023). *Gromacs 2023.2 manual*. Zenodo.
- Abuhasel, K., Kchaou, M., Alquraish, M., Manusamy, Y., y Yong, T. J. (2021, 04). Oily wastewater treatment: Overview of conventional and modern methods, challenges, and future opportunities. *Water*, 13, 980.
- Alberto Arenas-Blanco, B., Muñoz-Rugeles, L., Cabanzo-Hernández, R., y Mejía-Ospino, E. (2022). Molecular dynamics study of the effect on the interfacial activity of alkylamine-modified graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*, 362, 119724.
- Andersen, H. C. (2008). Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4), 2384-2393.
- Azizian, S., y Khosravi, M. (2019). Chapter 12 - advanced oil spill decontamination techniques. En G. Z. Kyzas y A. C. Mitropoulos (Eds.), *Advanced low-cost separation techniques in interface science* (Vol. 30, p. 283-332). Elsevier.
- Bach, H., y Gutnick, D. (2004). Chapter 9 potential applications of bioemulsifiers in the oil industry. En R. Vazquez-Duhalt y R. Quintero-Ramirez (Eds.), *Petroleum biotechnology* (Vol. 151, p. 233-281). Elsevier.
- Braga, C., y Travis, K. P. (2005). A configurational temperature Nosé-Hoover thermostat. *The Journal of Chemical Physics*, 123(13), 134101.
- Braun, E., Gilmer, J., Mayes, H. B., Mobley, D. L., Monroe, J. I., Prasad, S., y Zuckerman,

- D. M. (2018). Best practices for foundations in molecular simulations [article v1.0]. *University of Colorado Boulder*, 1(1), 5957.
- Brodie, B. C. (1859). Xiii. on the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-259.
- Chaudhuri, U. R. (2011). *Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering* (1.^a ed.). CRC Press.
- Chen, Q., Yu, Z., Li, F., Yang, Y., Pan, Y., Peng, Y., ... Zeng, G. (2018). A novel photocatalytic membrane decorated with rgo-ag-tio2 for dye degradation and oil-water emulsion separation. *Journal of Chemical Technology And Biotechnology*, 93(3), 761-775.
- Contreras Ortiz, S. N., Cabanzo, R., y Mejía-Ospino, E. (2019). Crude oil/water emulsion separation using graphene oxide and amine-modified graphene oxide particles. *Fuel*, 240, 162-168.
- Dideikin, A. T., y Vul', A. Y. (2019). Graphene oxide and derivatives: The place in graphene family. *Frontiers in Physics*, 6.
- Ehlers, J.-E., Rondan, N. G., Huynh, L. K., Pham, H., Marks, M., y Truong, T. N. (2007). Theoretical study on mechanisms of the epoxy-amine curing reaction. *Macromolecules*, 40(12), 4370-4377.
- Elhenawy, S., Khraisheh, M., AlMomani, F., Hassan, M. K., Al-Ghouti, M. A., y Selvaraj, R. (2022). Recent developments and advancements in graphene-based technologies for oil spill cleanup and oil-water separation processes. *Nanomaterials*, 12(1).
- Evans, D. J., y Holian, B. L. (1985). The Nose-Hoover thermostat. *The Journal of Chemical Physics*, 83(8), 4069-4074.
- Foroutan, M., Zahedi, H., y Soleimani, E. (2018). Investigation of water-oil separation via

- graphene oxide membranes: A molecular dynamics study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555, 201-208.
- Frenkel, D., y Smit, B. (2023). Chapter 4 - molecular dynamics simulations. En D. Frenkel y B. Smit (Eds.), *Understanding molecular simulation (third edition)* (Third Edition ed., p. 97-124). Academic Press.
- Gautam, B. (2020). Energy minimization. En R. T. Maia, R. M. de Moraes Filho, y M. Campos (Eds.), *Homology molecular modeling* (cap. 7). Rijeka: IntechOpen.
- Geim, A. K., y Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183–191.
- Giri, A. K., Teixeira, F., y Cordeiro, M. N. D. (2019). Salt separation from water using graphene oxide nanochannels: A molecular dynamics simulation study. *Desalination*, 460, 1-14.
- Glenn J. Martyna, D. J. T., Mark E. Tuckerman, y Klein, M. L. (1996). Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Molecular Physics*, 87(5), 1117-1157.
- Gupta, R. K., Dunderdale, G. J., England, M. W., y Hozumi, A. (2017). Oil/water separation techniques: a review of recent progresses and future directions. *J. Mater. Chem. A*, 5, 16025-16058.
- Guvench, O., y MacKerell, A. D. (2008). Comparison of protein force fields for molecular dynamics simulations. En *Methods in molecular biology* (pp. 63–88). Humana Press.
- Hiew, B. Y. Z., Lee, L. Y., Lee, X. J., Thangalazhy-Gopakumar, S., Gan, S., Lim, S. S., ... Khiew, P. S. (2018). Review on synthesis of 3d graphene-based configurations and their adsorption performance for hazardous water pollutants. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 262-286.
- Hou, Y., Wang, D., Zhang, X.-M., Zhao, H., Zha, J.-W., y Dang, Z.-M. (2013). Po-

- sitive piezoresistive behavior of electrically conductive alkyl-functionalized graphene/polydimethylsilicone nanocomposites. *J. Mater. Chem. C*, *1*, 515-521.
- Hu, G., Li, J., y Zeng, G. (2013). Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of Hazardous Materials*, *261*, 470-490.
- Hu, M., y Mi, B. (2013). Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes. *Environmental Science & Technology*, *47*(8), 3715-3723.
- Huang, T., Zhang, L., Chen, H., y Gao, C. (2015). Sol-gel fabrication of a non-laminated graphene oxide membrane for oil/water separation. *J. Mater. Chem. A*, *3*, 19517-19524.
- Hummers, W. S., y Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, *80*(6), 1339-1339.
- Hünenberger, P. H. (2005). Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations. En C. Dr. Holm y K. Prof. Dr. Kremer (Eds.), *Advanced computer simulation: Approaches for soft matter sciences i* (pp. 105-149). Springer Berlin Heidelberg.
- 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), 11225-11236.
- Jorgensen, W. L., 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. *Journal of the American Chemical Society*, *110*(6), 1657-1666.
- Junaidi, N. F. D., Othman, N. H., Fuzil, N. S., Mat Shayuti, M. S., Alias, N. H., Shahrudin, M. Z., ... Aba, N. D. (2021). Recent development of graphene oxide-based membranes for oil-water separation: A review. *Separation and Purification Technology*, *258*, 118000.

- Junaidi, N. F. D., Othman, N. H., Shahrudin, M. Z., Alias, N. H., Marpani, F., Lau, W. J., y Ismail, A. F. (2020). Fabrication and characterization of graphene oxide-polyethersulfone (go-pes) composite flat sheet and hollow fiber membranes for oil-water separation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 95(5), 1308-1320.
- Kung, C. H., Zahiri, B., Sow, P. K., y Mérida, W. (2018). On-demand oil-water separation via low-voltage wettability switching of core-shell structures on copper substrates. *Applied Surface Science*, 444, 15-27.
- Lerf, A., He, H., Forster, M., y Klinowski, J. (1998). Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482.
- Liang, H., y Esmaili, H. (2021). Application of nanomaterials for demulsification of oily wastewater: A review study. *Environmental Technology And Innovation*, 22, 101498.
- 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 & Fuels*, 29(7), 4644-4653.
- Liu, J., Liu, J., Zhong, J., Shen, J., y Ren, S. (2021). Preparation of graphene oxide/attapulgite composites and their demulsification performance for oil-in-water emulsion. *Energy & Fuels*, 35(6), 5172-5180.
- Liu, J., Wang, H., Li, X., Jia, W., Zhao, Y., y Ren, S. (2017). Recyclable magnetic graphene oxide for rapid and efficient demulsification of crude oil-in-water emulsion. *Fuel*, 189, 79-87.
- Lorenz, C. D., Crozier, P. S., Anderson, J. A., y Travesset, A. (2008). Molecular dynamics of ionic transport and electrokinetic effects in realistic silica channels. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(27), 10222-10232.
- Lowe, S. E., y Zhong, Y. L. (2016). Challenges of industrial-scale graphene oxide production.

- En *Graphene oxide* (p. 410-431). John Wiley & Sons, Ltd.
- Maginn, E. J., Messerly, R. A., Carlson, D. J., Roe, D. R., y Elliot, J. R. (2018). Best practices for computing transport properties 1. self-diffusivity and viscosity from equilibrium molecular dynamics [article v1.0]. *Living Journal of Computational Molecular Science*, 1(1), 6324.
- Martyna, G. J., Klein, M. L., y Tuckerman, M. (1992). Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 97(4), 2635-2643.
- Martyna, G. J., Tobias, D. J., y Klein, M. L. (1994). Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5), 4177-4189.
- Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., y Martínez, J. M. (2009). Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13), 2157-2164.
- Muñoz-Rugeles, L., Arenas-Blanco, B. A., del Campo, J. M., y Mejía-Ospino, E. (2022). Wettability of graphene oxide functionalized with n-alkylamines: a molecular dynamics study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 24, 11412-11419.
- Neuberger, N., Adidharma, H., y Fan, M. (2018). Graphene: A review of applications in the petroleum industry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 167, 152-159.
- Pichtel, J. (2016). Oil and gas production wastewater: Soil contamination and pollution prevention. *Applied and Environmental Soil Science*, 2016, 24.
- Ray, S. C. (2015). Chapter 2 - application and uses of graphene oxide and reduced graphene oxide. En S. C. Ray (Ed.), *Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials* (p. 39-55). Oxford: William Andrew Publishing.
- Rossini, F. D., y Mair, B. J. (1951). Composition of petroleum. En *Progress in petroleum*

- technology* (p. 334-352).
- Sang, M., Shin, J., Kim, K., y Yu, K. (2019). Electronic and thermal properties of graphene and recent advances in graphene based electronics applications. *Nanomaterials*, 9(3), 374.
- Schaeffer, L. (2008). Chapter 14 - the role of functional groups in drug-receptor interactions. En C. G. Wermuth, D. Aldous, P. Raboisson, y D. Rognan (Eds.), *The practice of medicinal chemistry (fourth edition)* (Fourth Edition ed., p. 359-378). Academic Press.
- Schobert, H. (2013). Composition, classification, and properties of petroleum. En *Chemistry of fossil fuels and biofuels* (p. 174-191). Cambridge University Press.
- Shanmugaraj, A., Yoon, J., Yang, W., y Ryu, S. H. (2013). Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths. *Journal of Colloid and Interface Science*, 401, 148-154.
- Sinclair, R. C. (2019). *make-graphitics*. Zenodo. doi: 10.5281/zenodo.2548538
- Sinclair, R. C., y Coveney, P. V. (2019). Modelling nanostructure in graphene oxide: inhomogeneity and the percolation threshold. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 59(6), 2741-2745.
- Smith, P., Ziolek, R. M., Gazzarrini, E., Owen, D. M., y Lorenz, C. D. (2019). On the interaction of hyaluronic acid with synovial fluid lipid membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 9845-9857.
- Tasker, T. L., Burgos, W. D., Piotrowski, P., Castillo-Meza, L., Blewett, T. A., Ganow, K. B., ... Warner, N. R. (2018). Environmental and human health impacts of spreading oil and gas wastewater on roads. *Environmental Science & Technology*, 52(12), 7081-7091.
- Taussat, A., de Figueiredo, R. M., y Campagne, J.-M. (2023). Direct catalytic amidations from carboxylic acid and ester derivatives: A review. *Catalysts*, 13(2).

- Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., ... Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, 271, 108171.
- Travis, K. P., y Gubbins, K. E. (2000). Poiseuille flow of Lennard-Jones fluids in narrow slit pores. *The Journal of Chemical Physics*, 112(4), 1984-1994.
- Warren-Vega, W. M., Campos-Rodríguez, A., Zárate-Guzmán, A. I., y Romero-Cano, L. A. (2023). A current review of water pollutants in American continent: Trends and perspectives in detection, health risks, and treatment technologies. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(5).
- Wei, N., Peng, X., y Xu, Z. (2014). Understanding water permeation in graphene oxide membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(8), 5877-5883.
- Wu, B. (2020). Chapter 6 - human health hazards of wastewater. En H. Ren y X. Zhang (Eds.), *High-risk pollutants in wastewater* (p. 125-139). Elsevier.
- Yang, C., Long, M., Ding, C., Zhang, R., Zhang, S., Yuan, J., ... Jiang, Z. (2022). Antifouling graphene oxide membranes for oil-water separation via hydrophobic chain engineering. *Nature Communications*, 13(1), 7334.
- Yang, M., Zhao, C., Zhang, S., Li, P., y Hou, D. (2017). Preparation of graphene oxide modified poly(m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane with improved water flux and antifouling property. *Applied Surface Science*, 394, 149-159.
- Yang, Z., Yan, H., Yang, H., Li, H., Li, A., y Cheng, R. (2013). Flocculation performance and mechanism of graphene oxide for removal of various contaminants from water. *Water Research*, 47(9), 3037-3046.
- Yu, L., Han, M., y He, F. (2017). A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of*

Chemistry, 10, S1913-S1922.

Zheng, B., Tian, Y., Jia, S., Zhao, X., y Li, H. (2020). Molecular dynamics study on applying layered graphene oxide membranes for separating cadmium ions from water. *Journal of Membrane Science*, 603, 117996.

Zolfaghari, R., Fakhru'l-Razi, A., Abdullah, L. C., Elnashaie, S. S., y Pendashteh, A. (2016). Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. *Separation and Purification Technology*, 170, 377-407.

Apéndice

Apéndice A. Perfiles de densidad

A.1. Perfiles de densidad de agua y tolueno en 1D

Figura A.1.1. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S4 de membranas de GO.

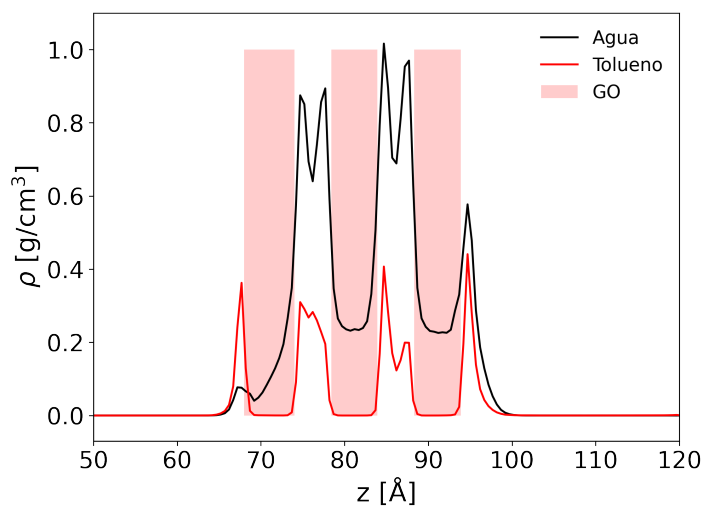


Figura A.1.2. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S5 de membranas de GO.

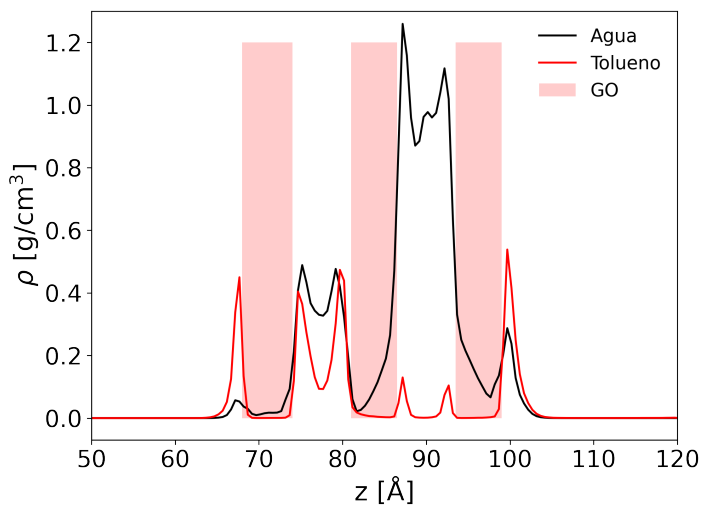


Figura A.1.3. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S6 de membranas de GO.

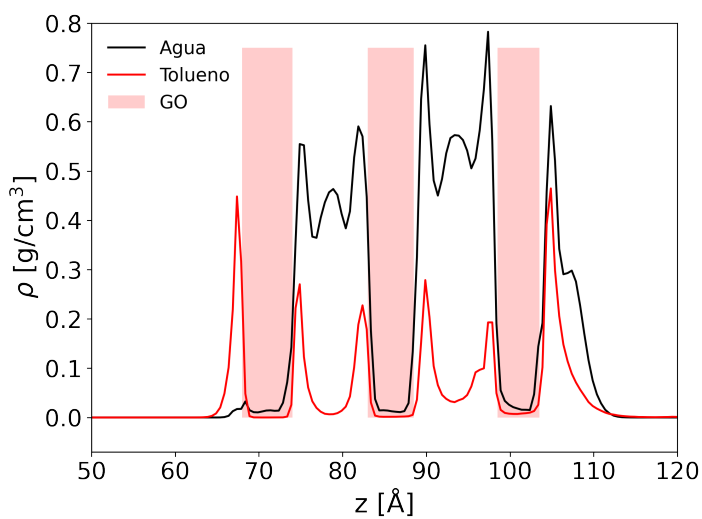


Figura A.1.4. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S1 de membranas de GO@3C.

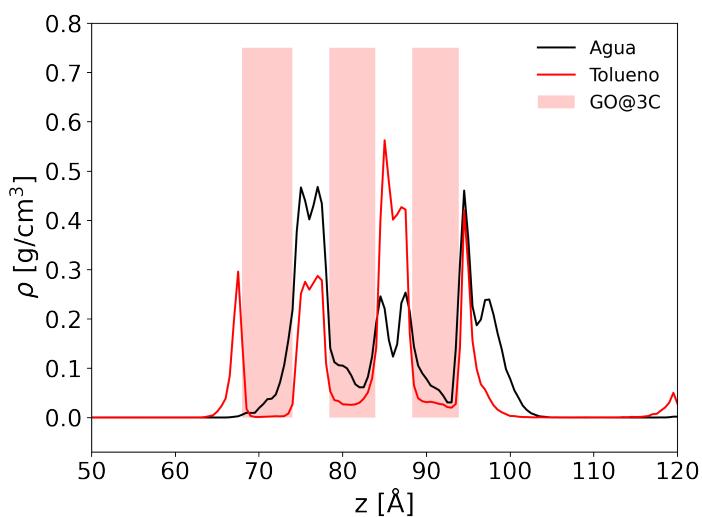


Figura A.1.5. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S2 de membranas de GO@3C.

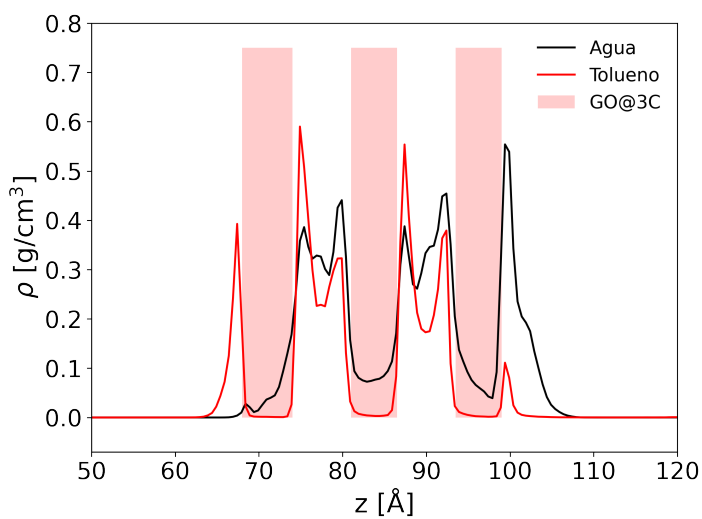


Figura A.1.6. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S3 de membranas de GO@3C.

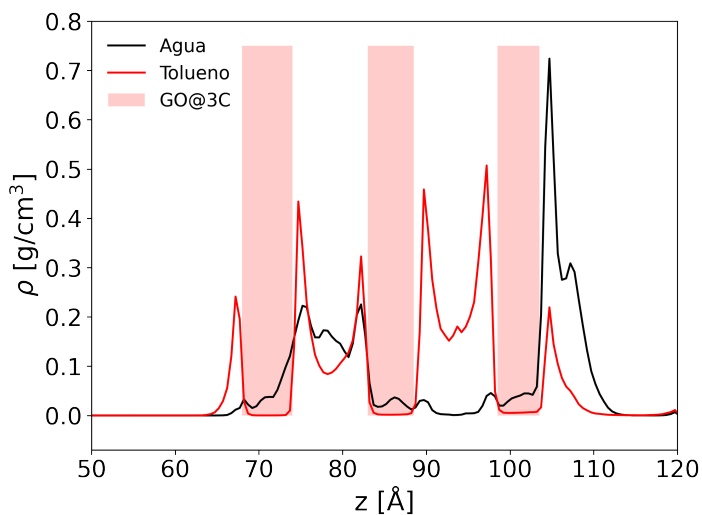


Figura A.1.7. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S4 de membranas de GO@3C.

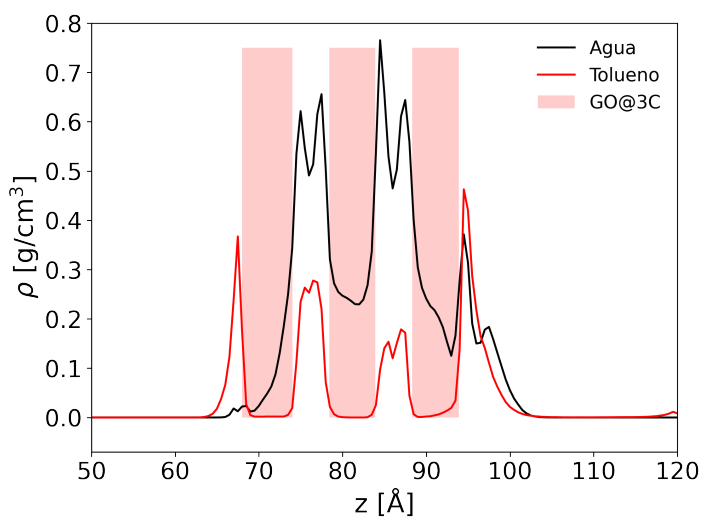


Figura A.1.8. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S5 de membranas de GO@3C.

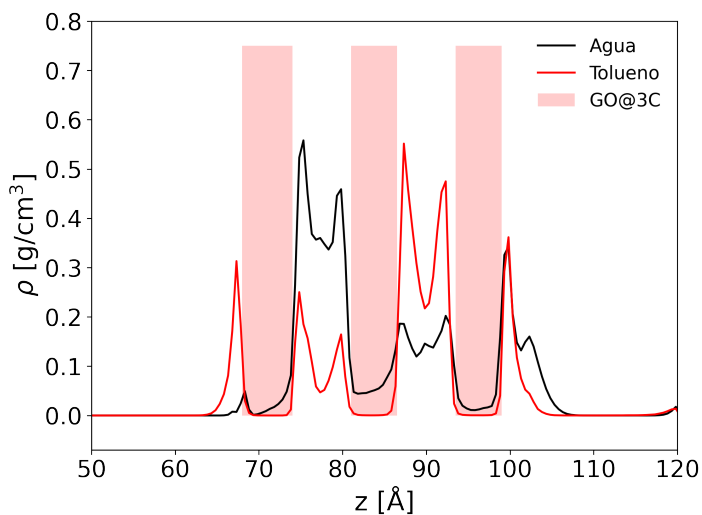


Figura A.1.9. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S6 de membranas de GO@3C.

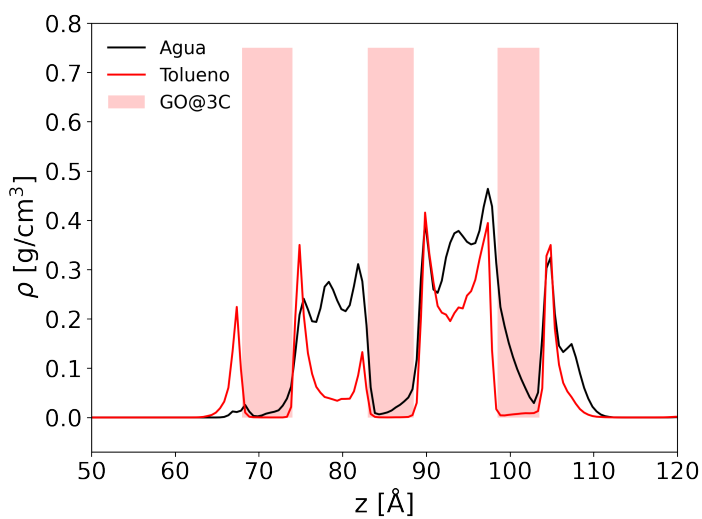


Figura A.1.10. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S1 de membranas de GO@6C.

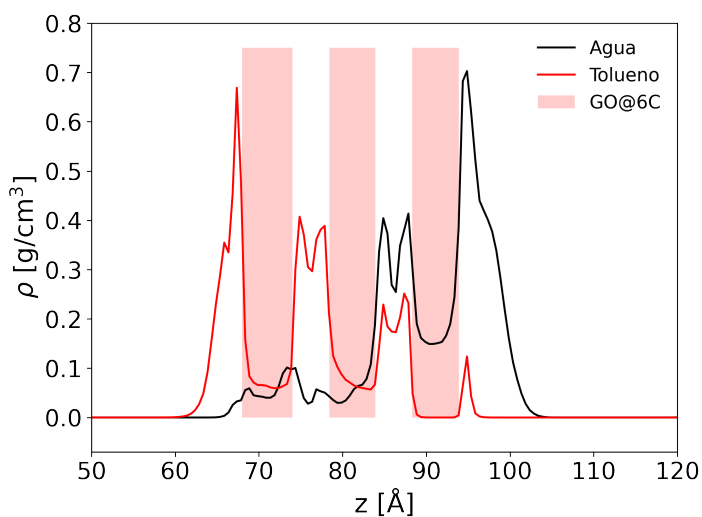


Figura A.1.11. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S2 de membranas de GO@6C.

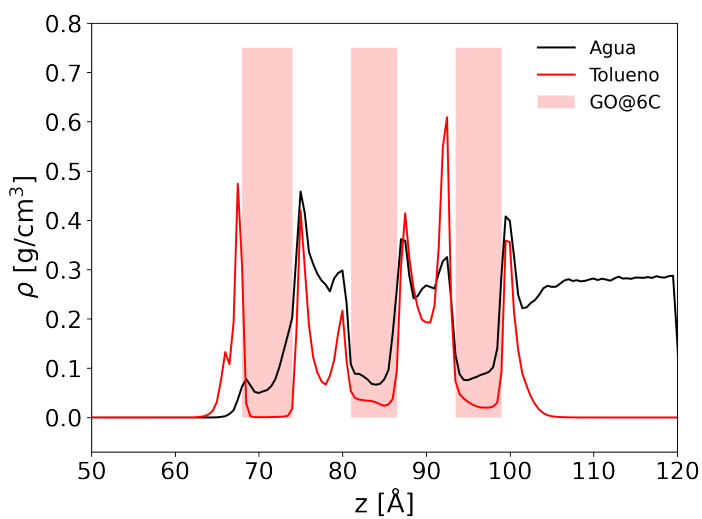


Figura A.1.12. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S3 de membranas de GO@6C.

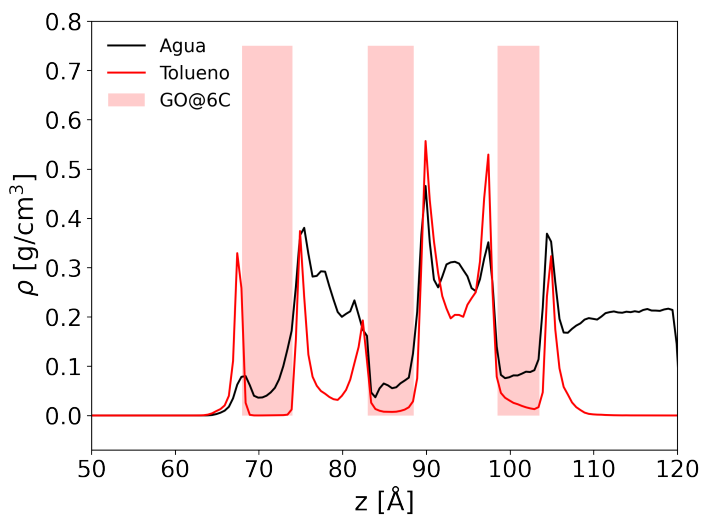


Figura A.1.13. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S4 de membranas de GO@6C.

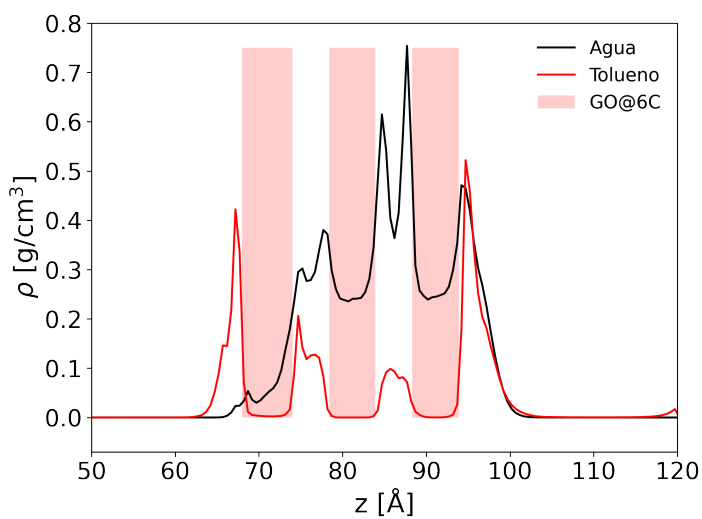


Figura A.1.14. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S5 de membranas de GO@6C.

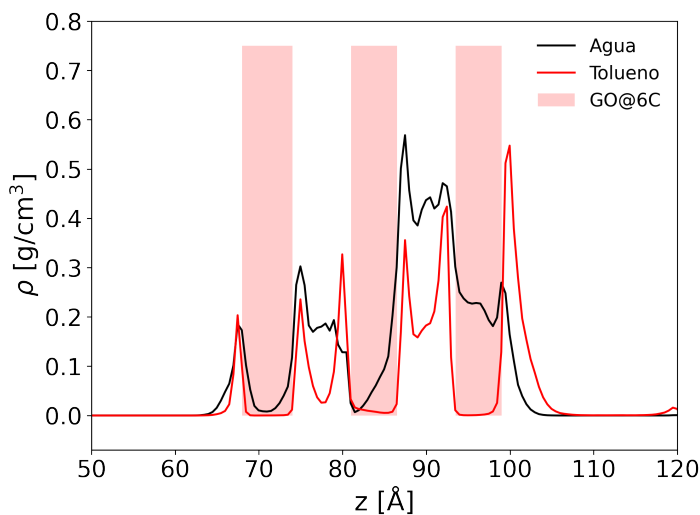


Figura A.1.15. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S6 de membranas de GO@6C.

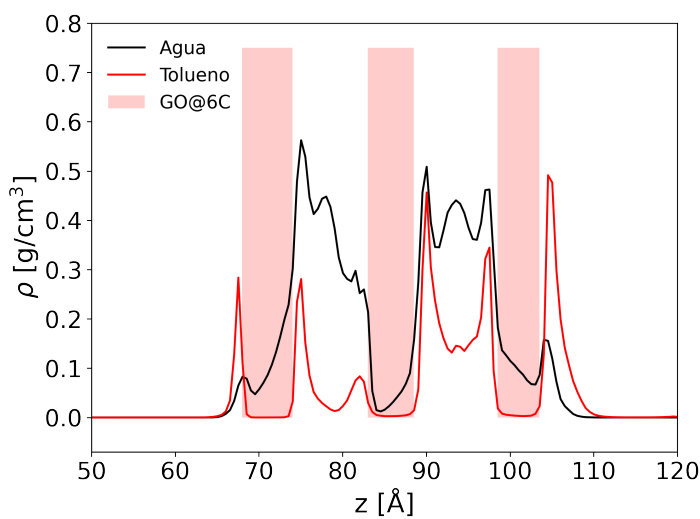


Figura A.1.16. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S1 de membranas de GO@10C.

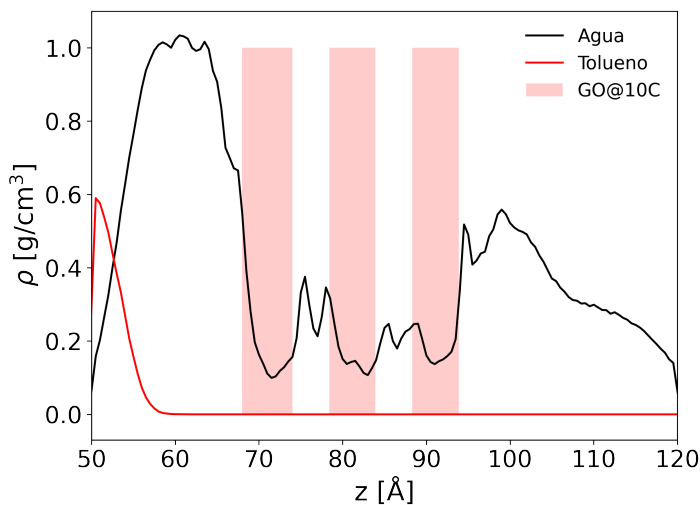


Figura A.1.17. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S2 de membranas de GO@10C.

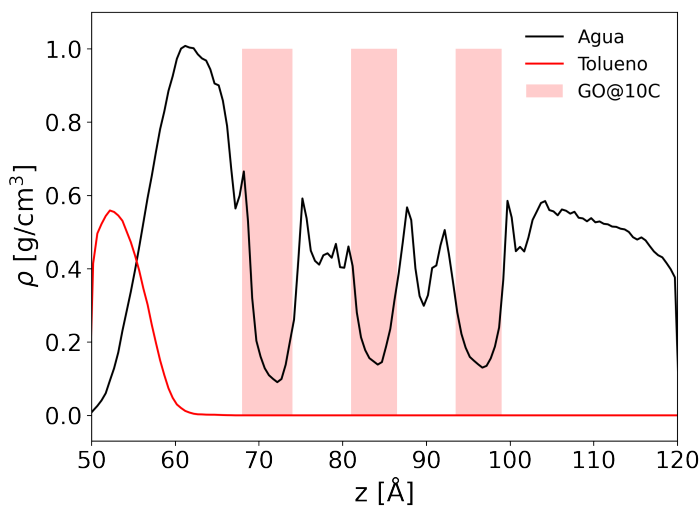


Figura A.1.18. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S3 de membranas de GO@10C.

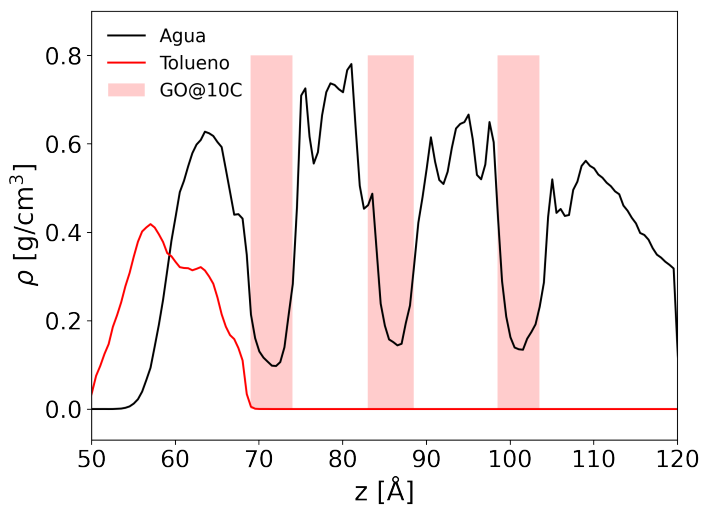


Figura A.1.19. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S4 de membranas de GO@10C.

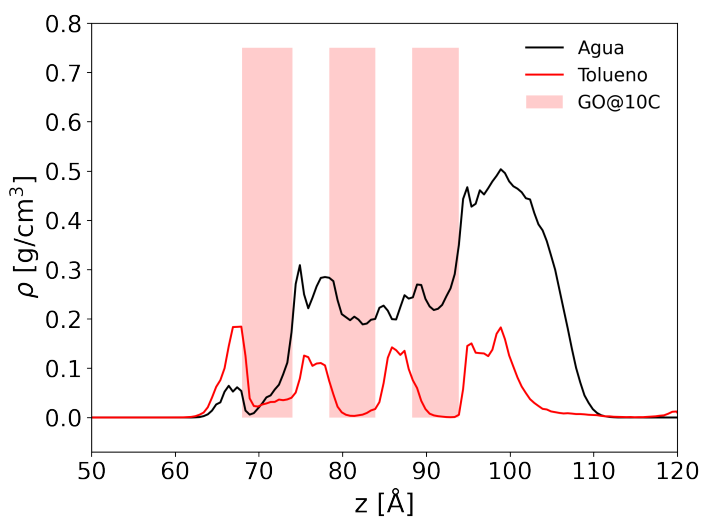


Figura A.1.20. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S5 de membranas de GO@10C.

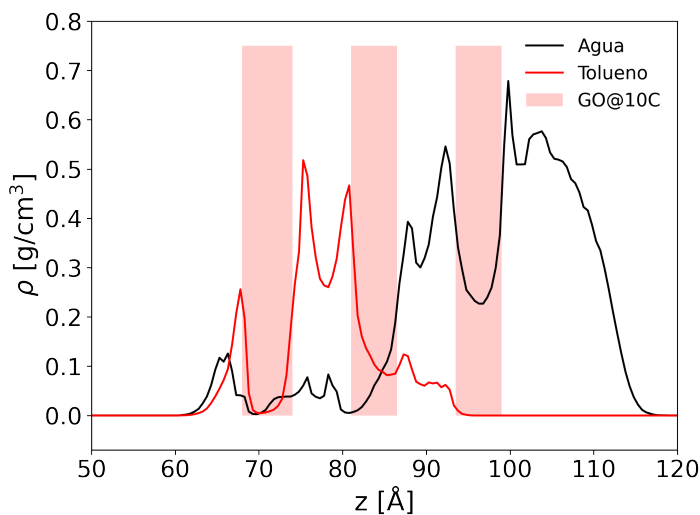
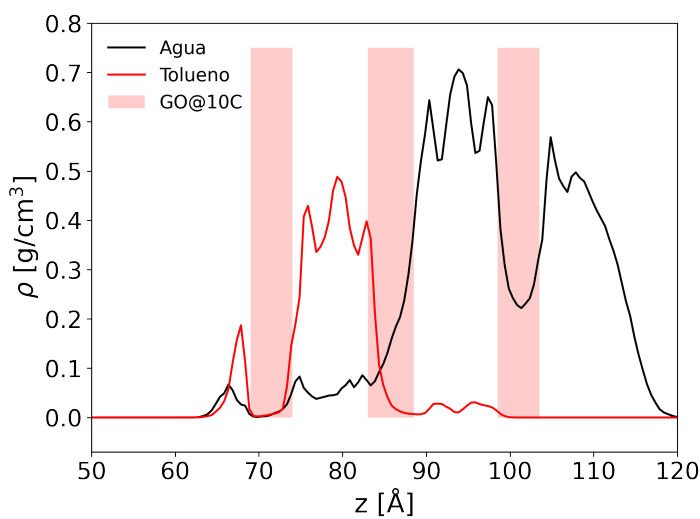


Figura A.1.21. Perfiles de densidad de agua y tolueno en el sistema S6 de membranas de GO@10C.



A.2. Mapas de densidad 2D de tolueno y agua

Figura A.2.1. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S4 de membranas de GO.

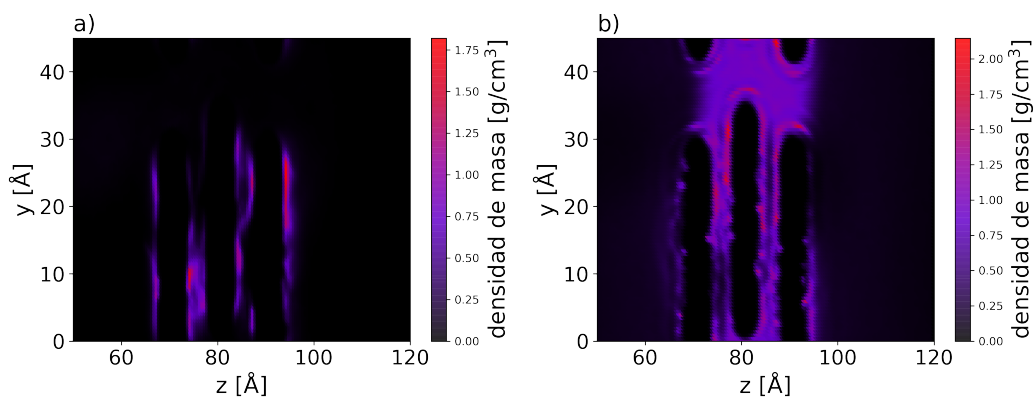


Figura A.2.2. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S5 de membranas de GO.

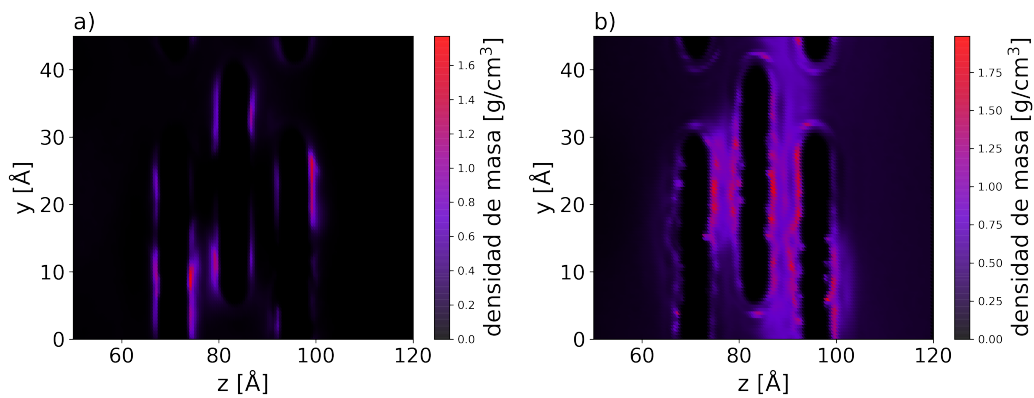


Figura A.2.3. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S6 de membranas de GO.

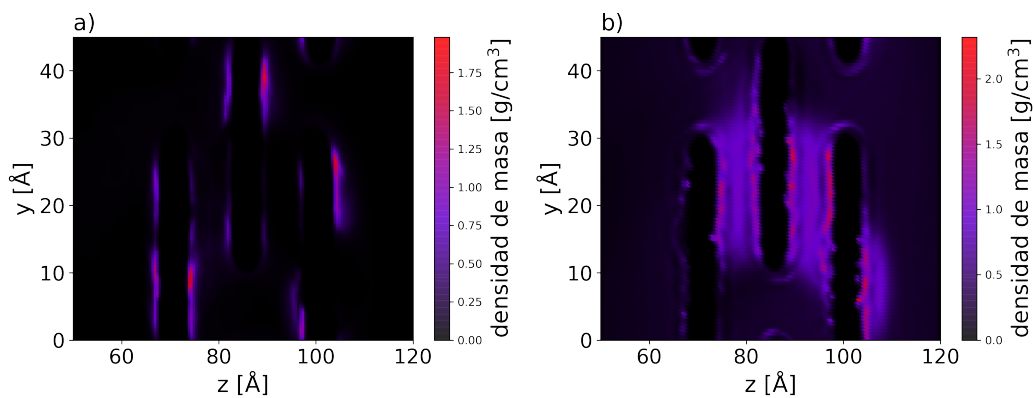


Figura A.2.4. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S1 de membranas de GO@3C.

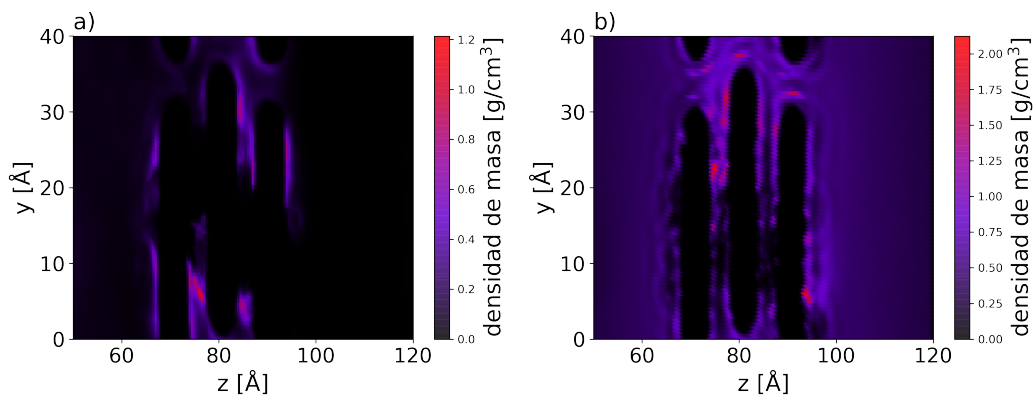


Figura A.2.5. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S2 de membranas de GO@3C.

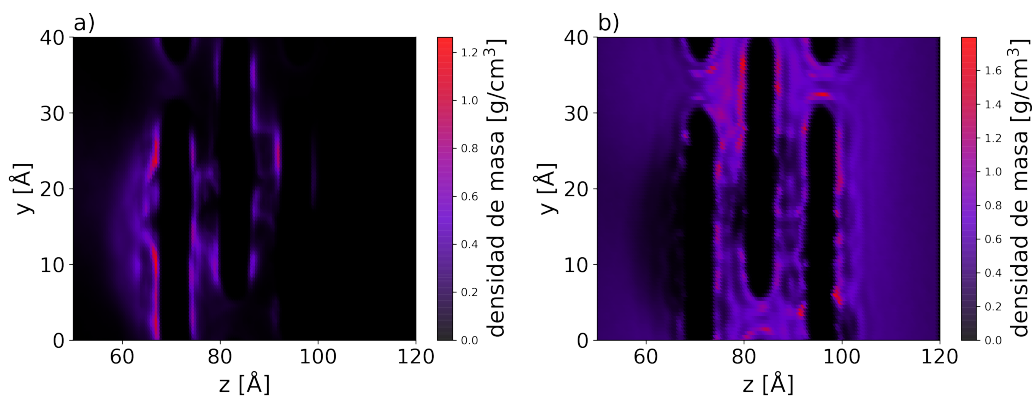


Figura A.2.6. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S3 de membranas de GO@3C.

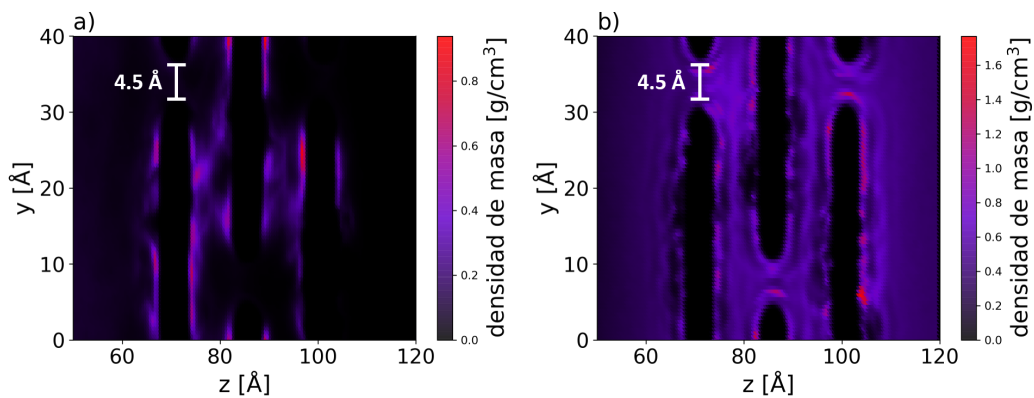


Figura A.2.7. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S4 de membranas de GO@3C.

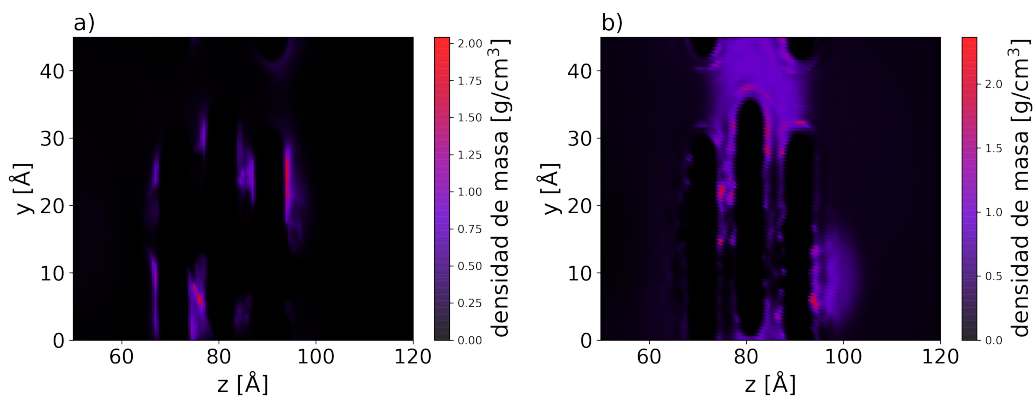


Figura A.2.8. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S5 de membranas de GO@3C.

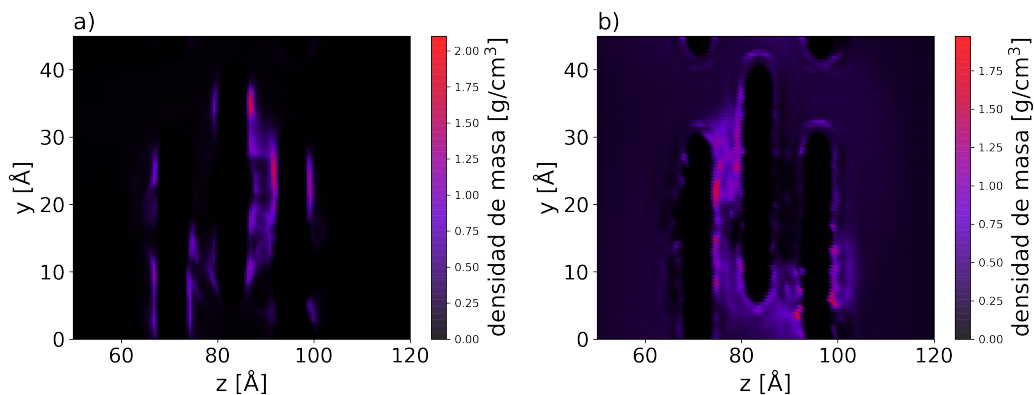


Figura A.2.9. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S6 de membranas de GO@3C.

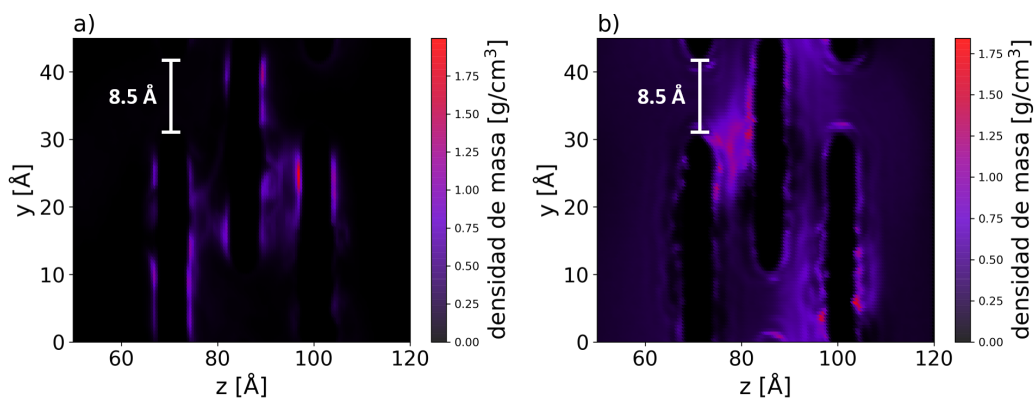


Figura A.2.10. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S1 de membranas de GO@6C.

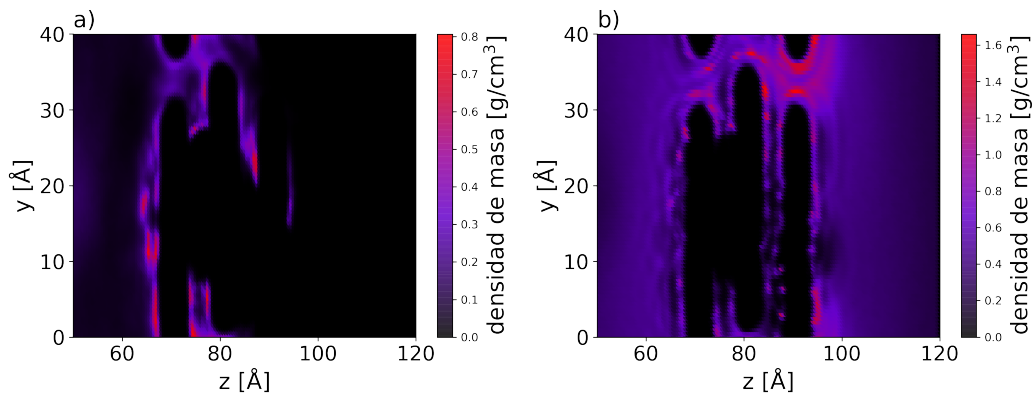


Figura A.2.11. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S2 de membranas de GO@6C.

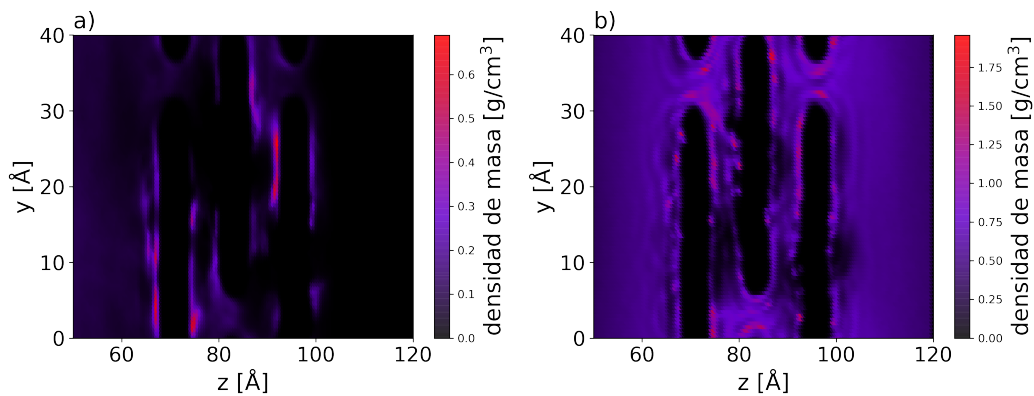


Figura A.2.12. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S3 de membranas de GO@6C.

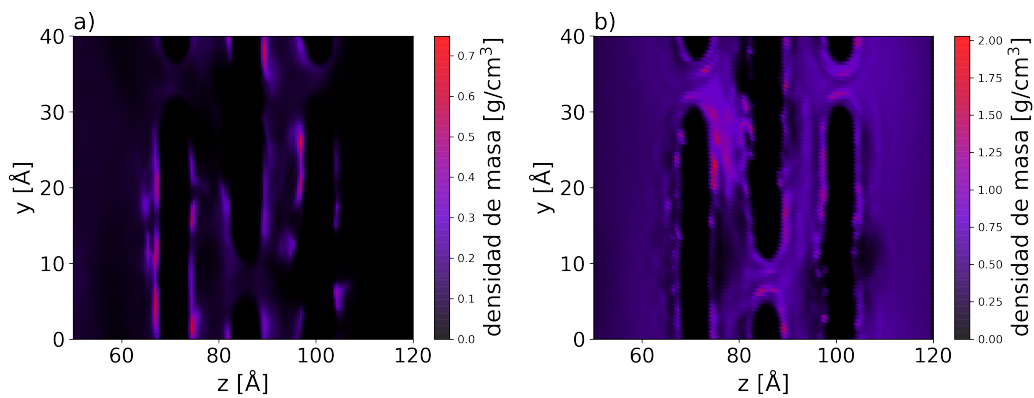


Figura A.2.13. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S4 de membranas de GO@6C.

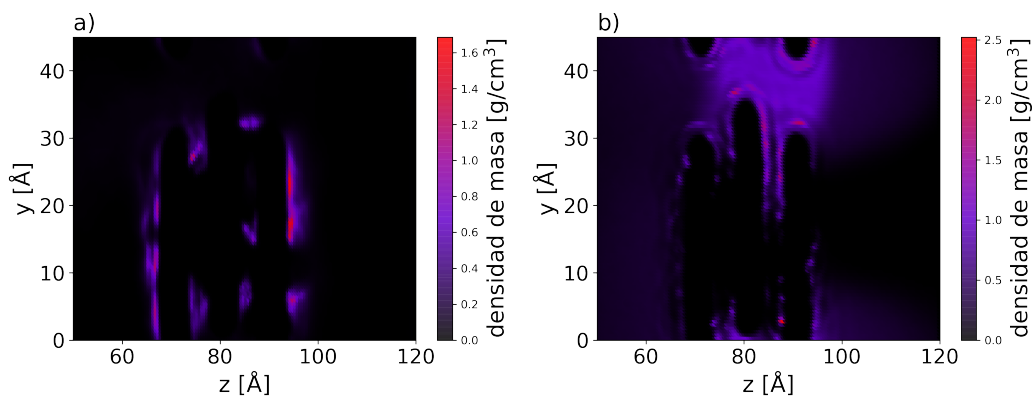


Figura A.2.14. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S5 de membranas de GO@6C.

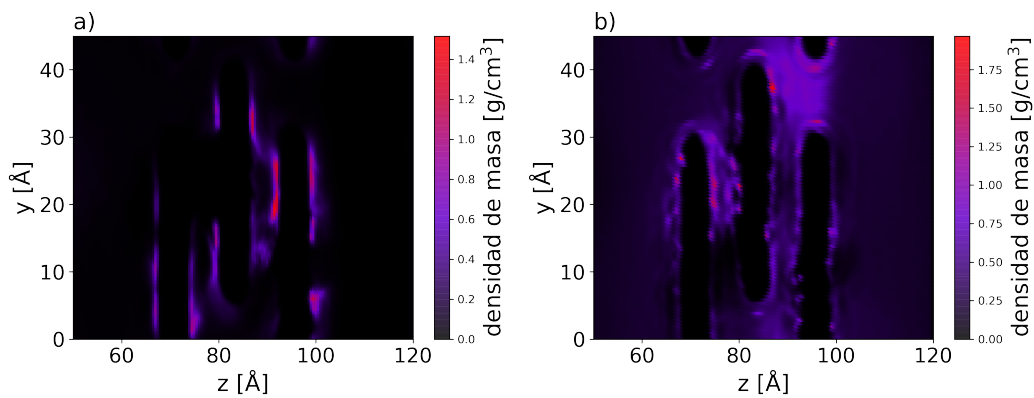


Figura A.2.15. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S6 de membranas de GO@6C.

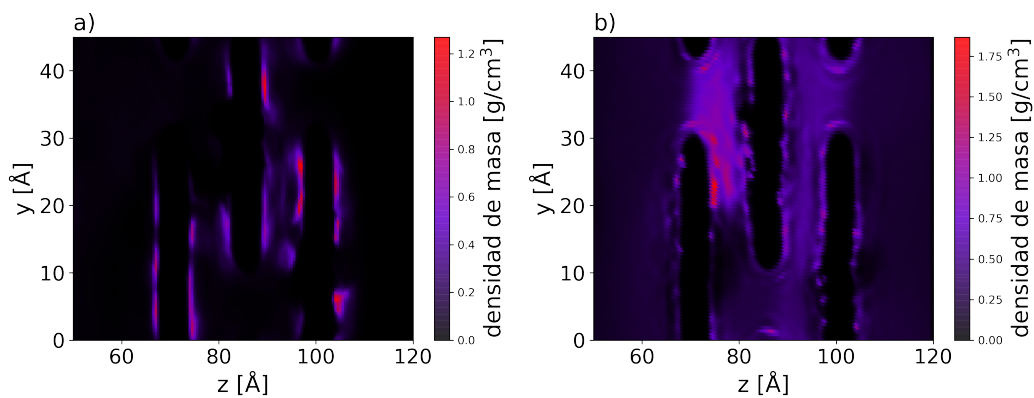


Figura A.2.16. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S1 de membranas de GO@10C.

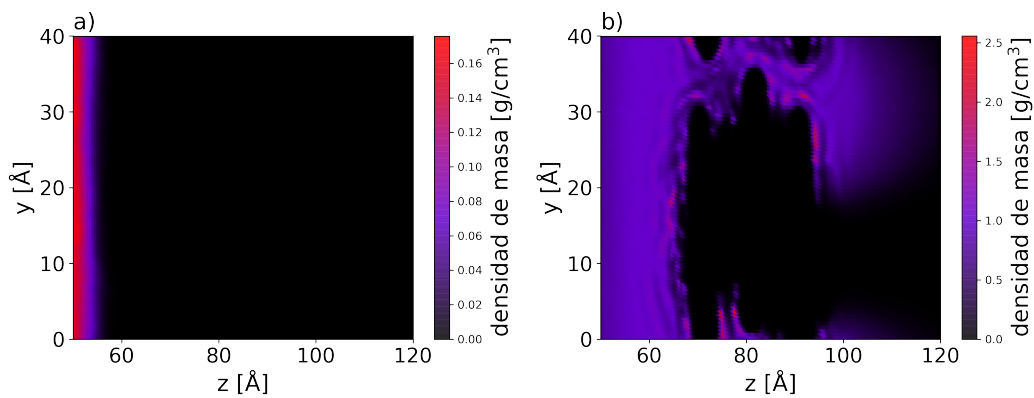


Figura A.2.17. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S2 de membranas de GO@10C.

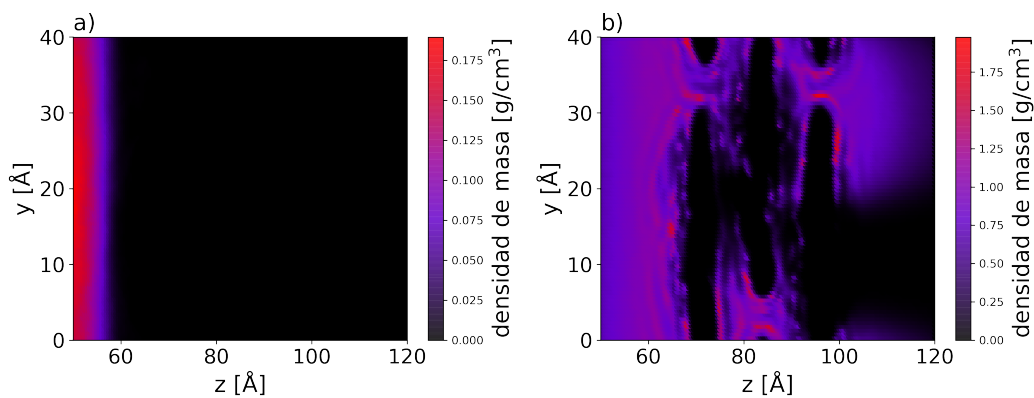
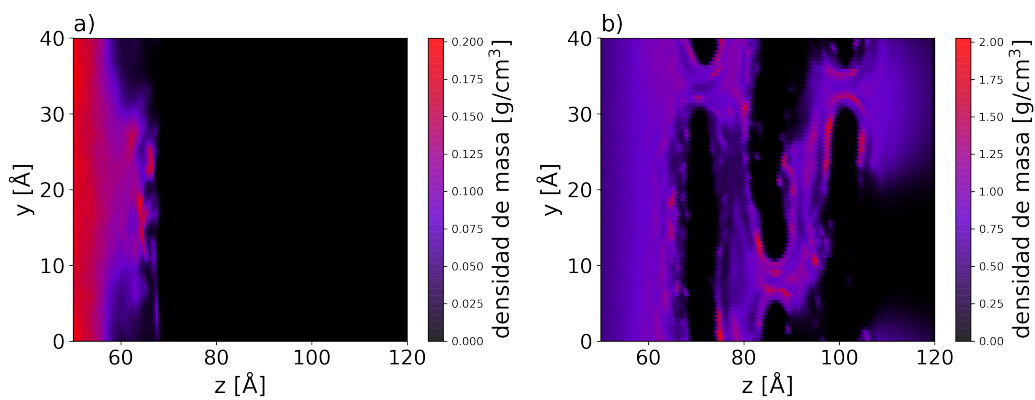


Figura A.2.18. Mapas de densidad 2D de a) tolueno y b) agua del sistema S3 de membranas de GO@10C.



A.3. Perfiles de MSD del agua

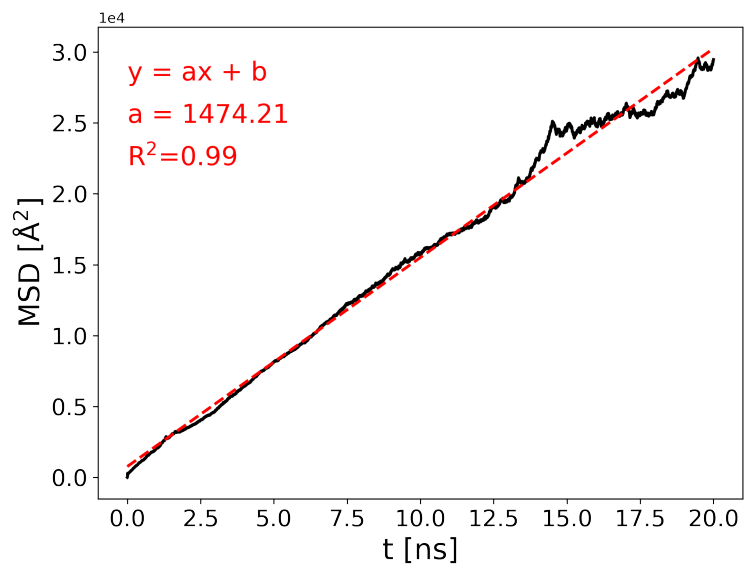
Figura A.3.1. Perfil de MSD del agua para el sistema S1 de membranas de GO.

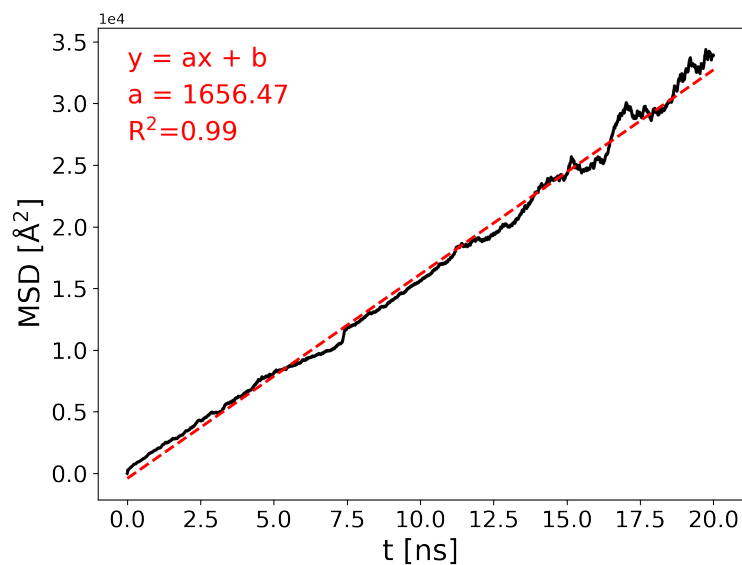
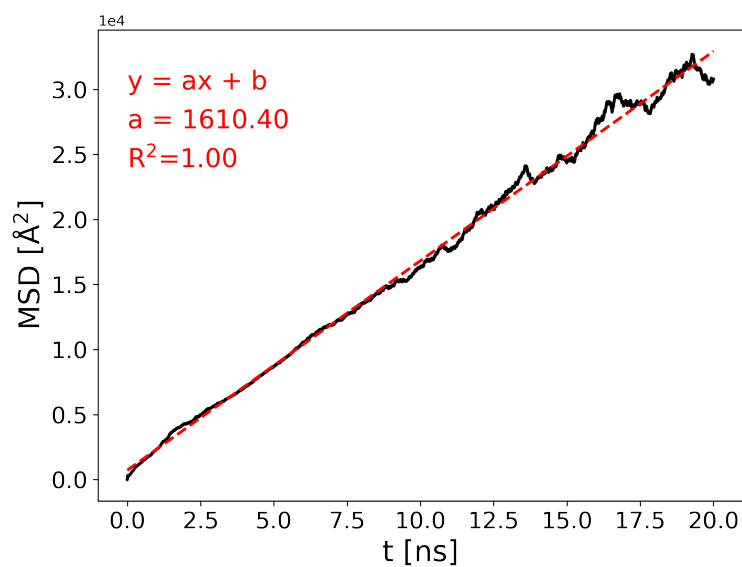
Figura A.3.2. Perfil de MSD del agua para el sistema S2 de membranas de GO.**Figura A.3.3.** Perfil de MSD del agua para el sistema S3 de membranas de GO.

Figura A.3.4. Perfil de MSD del agua para el sistema S4 de membranas de GO.

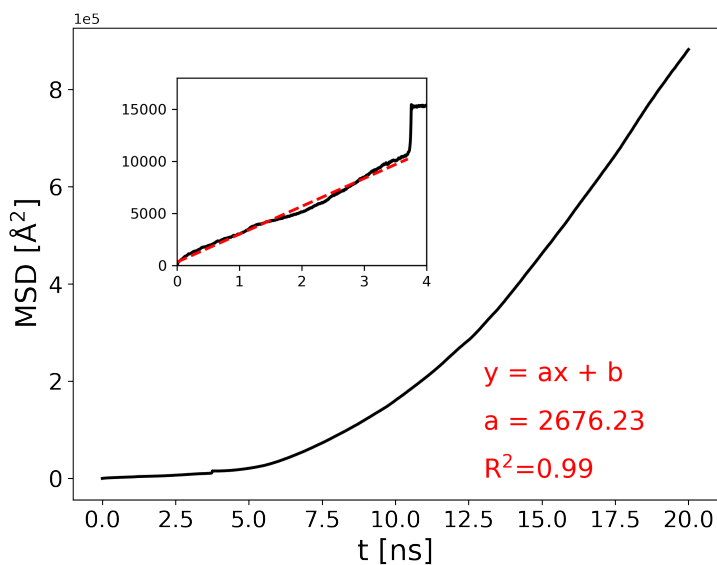


Figura A.3.5. Perfil de MSD del agua para el sistema S5 de membranas de GO.

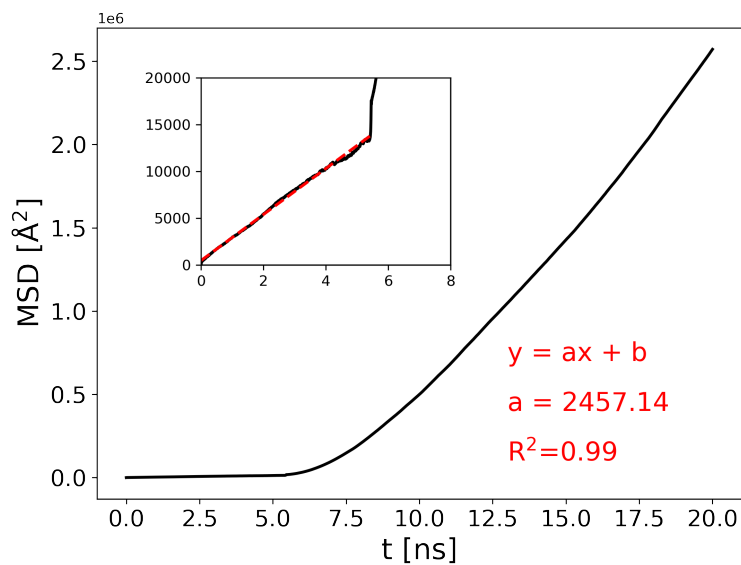


Figura A.3.6. Perfil de MSD del agua para el sistema S6 de membranas de GO.

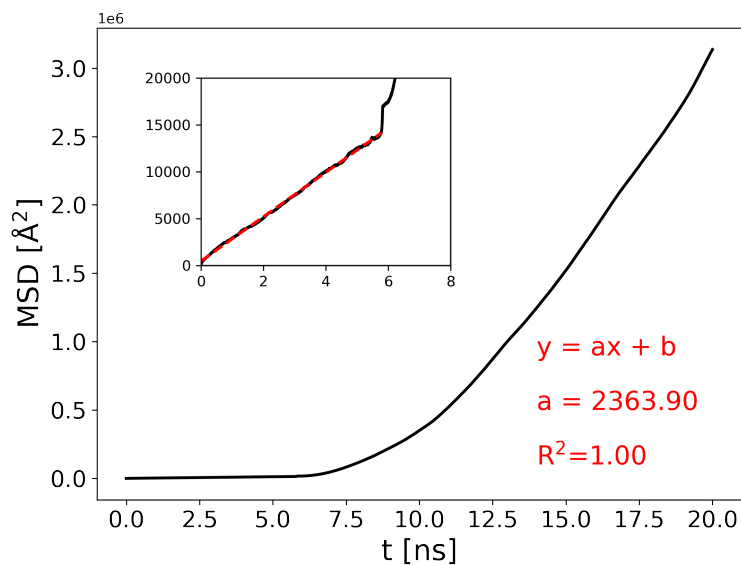


Figura A.3.7. Perfil de MSD del agua para el sistema S1 de membranas de GO@3C.

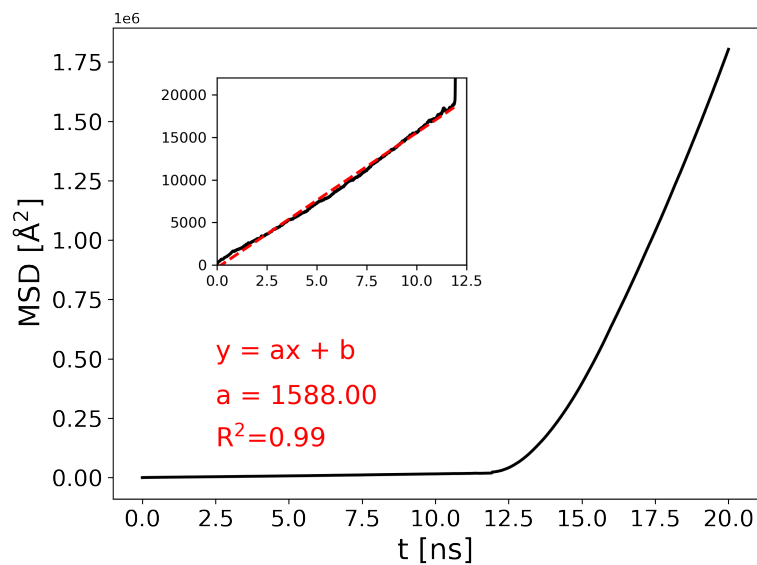


Figura A.3.8. Perfil de MSD del agua para el sistema S2 de membranas de GO@3C.

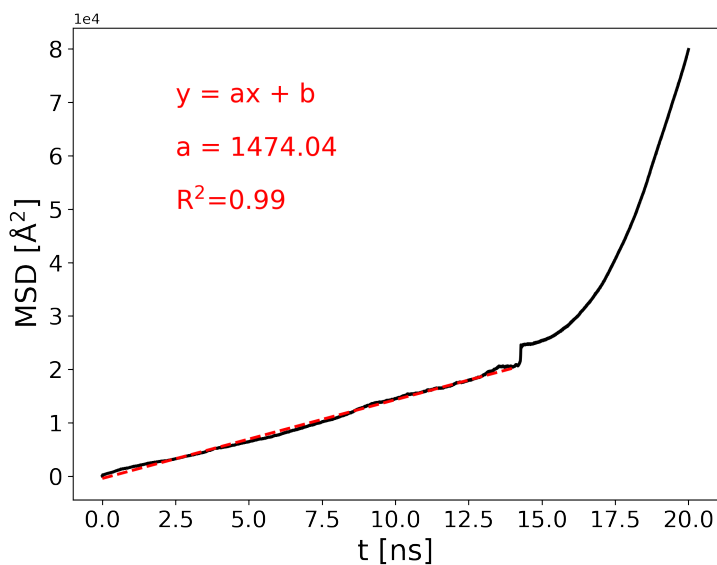


Figura A.3.9. Perfil de MSD del agua para el sistema S3 de membranas de GO@3C.

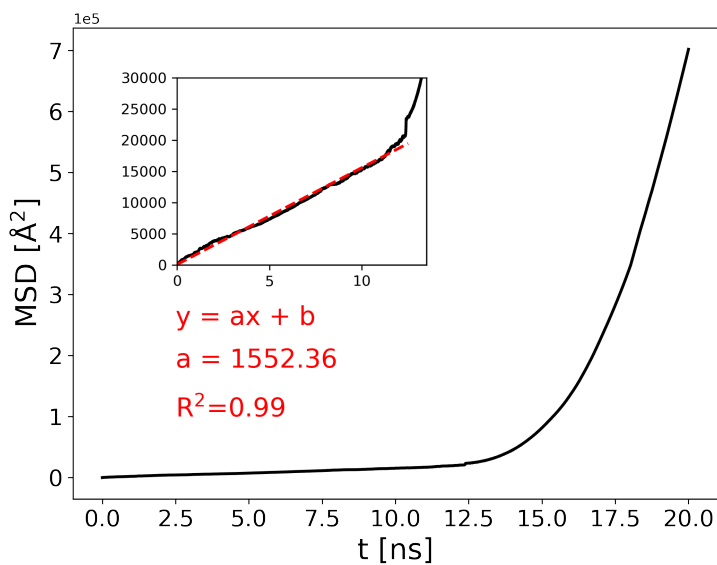


Figura A.3.10. Perfil de MSD del agua para el sistema S4 de membranas de GO@3C.

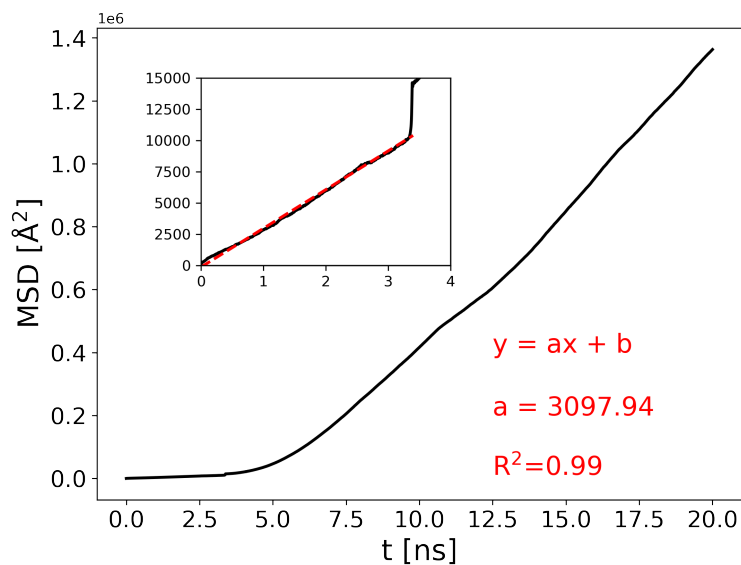


Figura A.3.11. Perfil de MSD del agua para el sistema S5 de membranas de GO@3C.

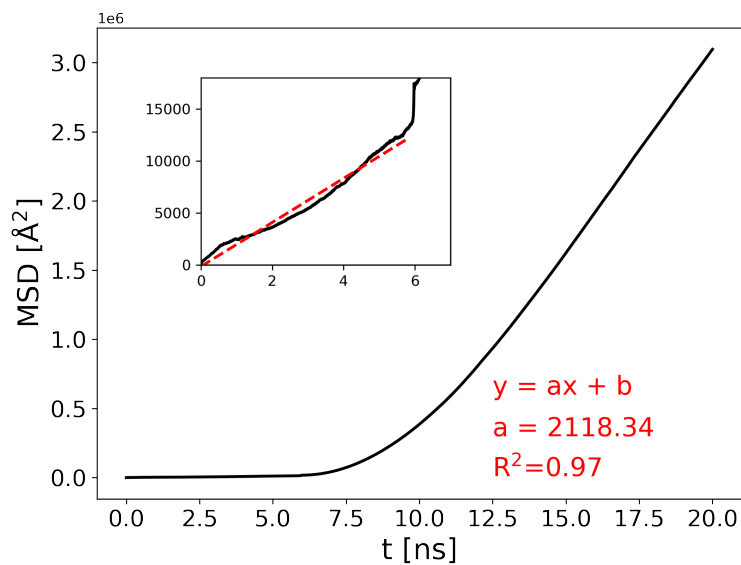


Figura A.3.12. Perfil de MSD del agua para el sistema S6 de membranas de GO@3C.

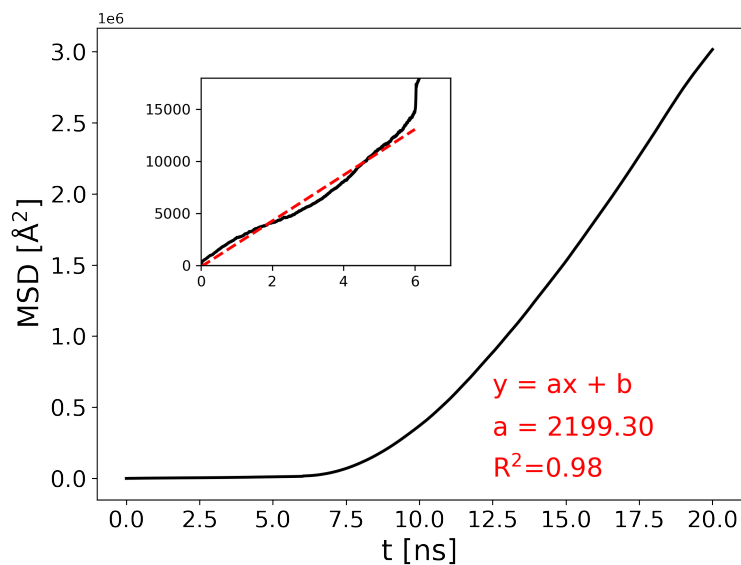


Figura A.3.13. Perfil de MSD del agua para el sistema S1 de membranas de GO@6C.

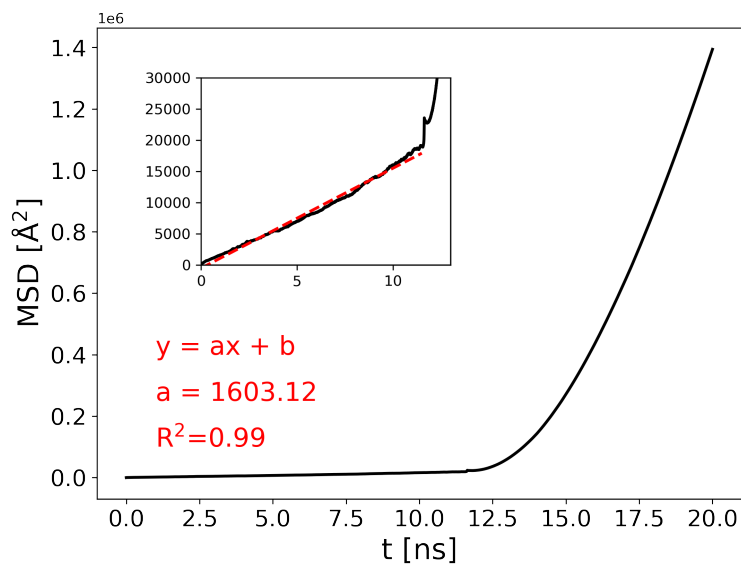


Figura A.3.14. Perfil de MSD del agua para el sistema S2 de membranas de GO@6C.

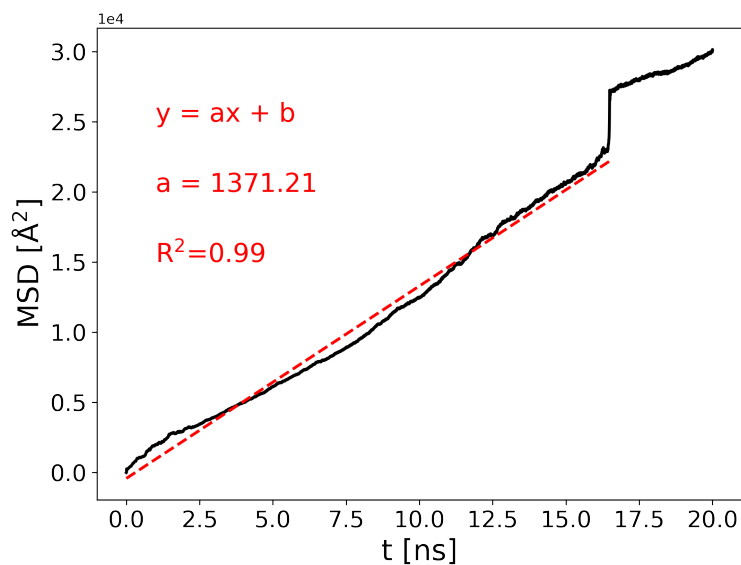


Figura A.3.15. Perfil de MSD del agua para el sistema S3 de membranas de GO@6C.

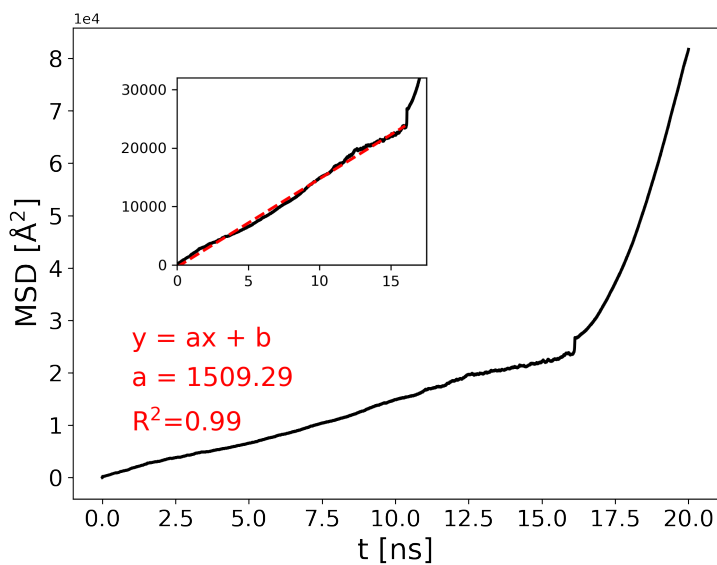


Figura A.3.16. Perfil de MSD del agua para el sistema S4 de membranas de GO@6C.

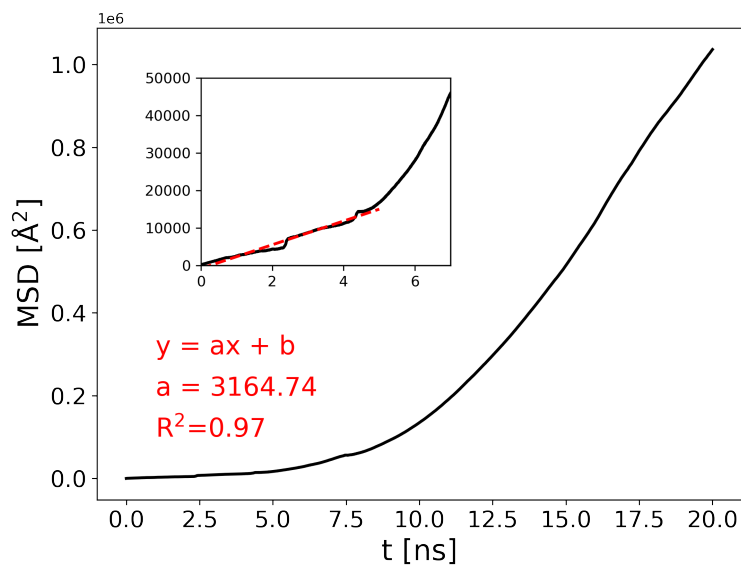


Figura A.3.17. Perfil de MSD del agua para el sistema S5 de membranas de GO@6C.

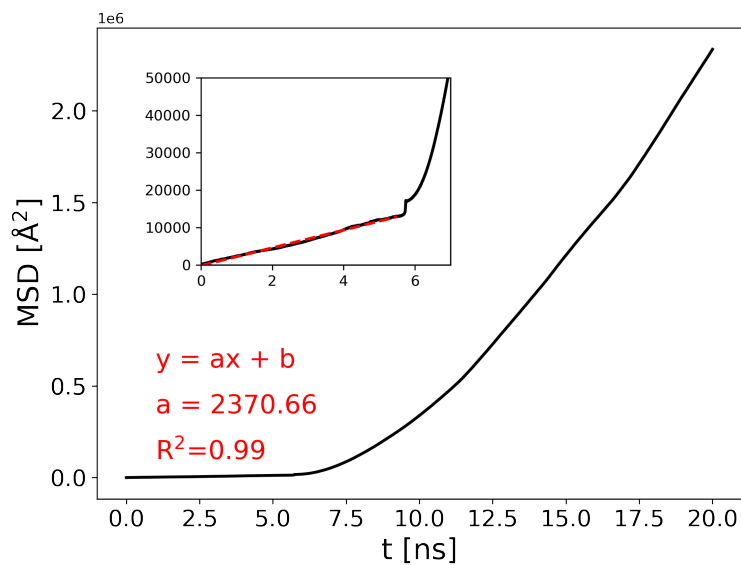


Figura A.3.18. Perfil de MSD del agua para el sistema S6 de membranas de GO@6C.

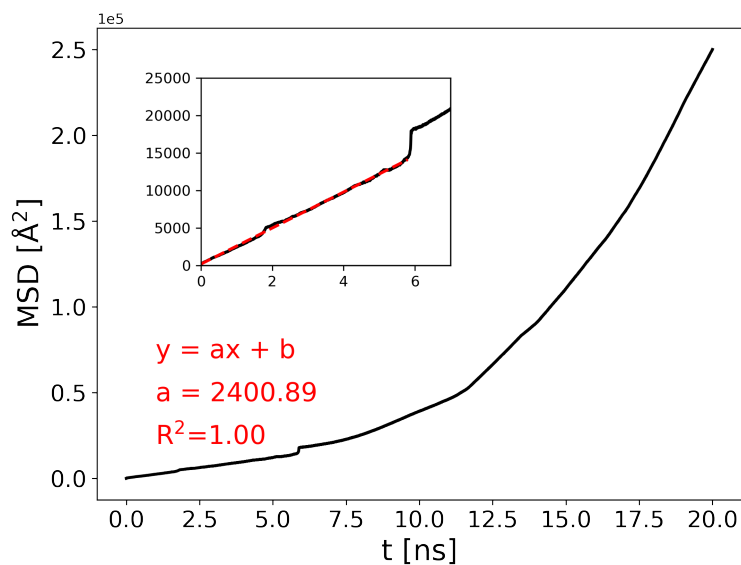


Figura A.3.19. Perfil de MSD del agua para el sistema S1 de membranas de GO@10C.

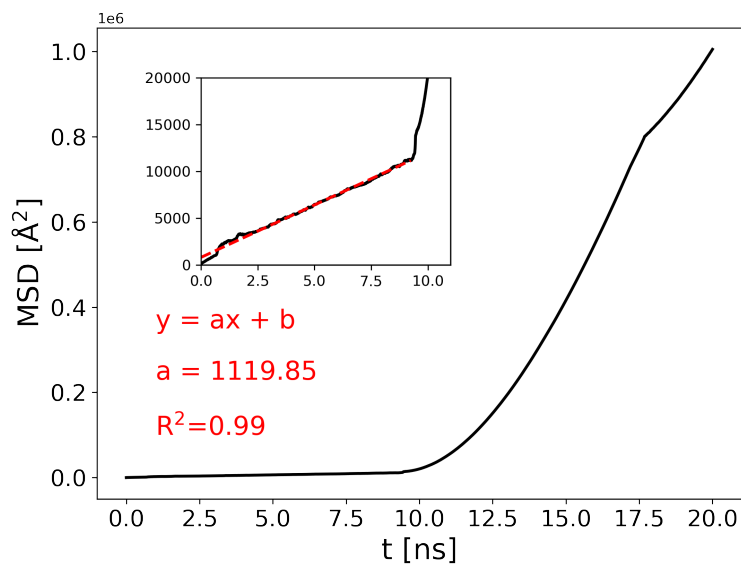


Figura A.3.20. Perfil de MSD del agua para el sistema S2 de membranas de GO@10C.

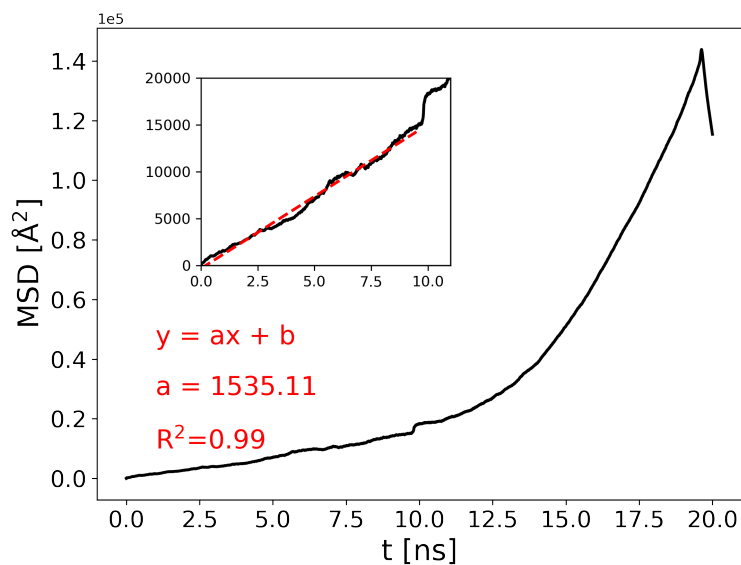


Figura A.3.21. Perfil de MSD del agua para el sistema S3 de membranas de GO@10C.

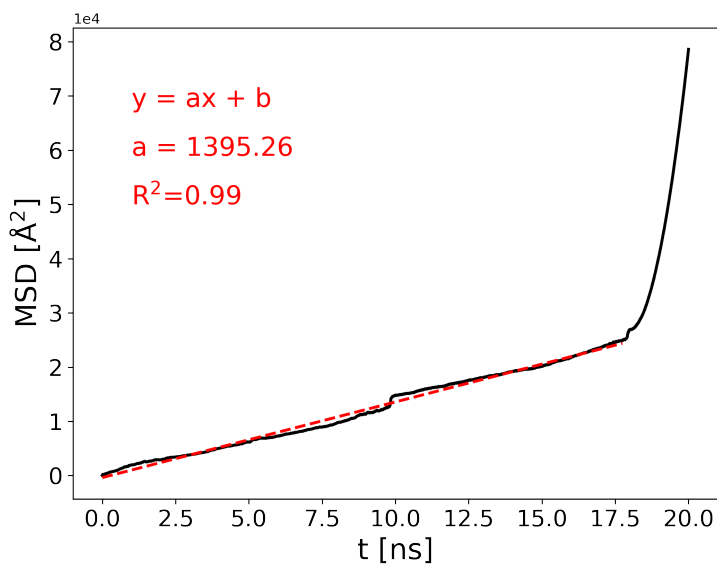


Figura A.3.22. Perfil de MSD del agua para el sistema S4 de membranas de GO@10C.

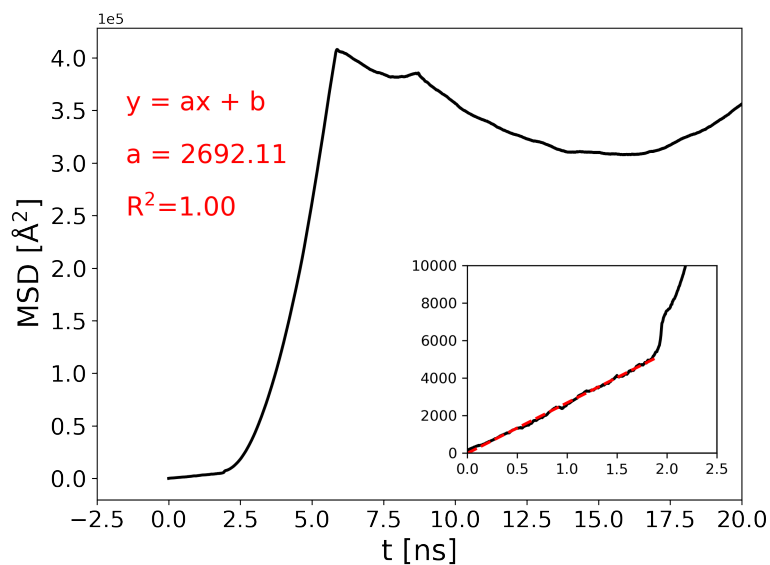


Figura A.3.23. Perfil de MSD del agua para el sistema S5 de membranas de GO@10C.

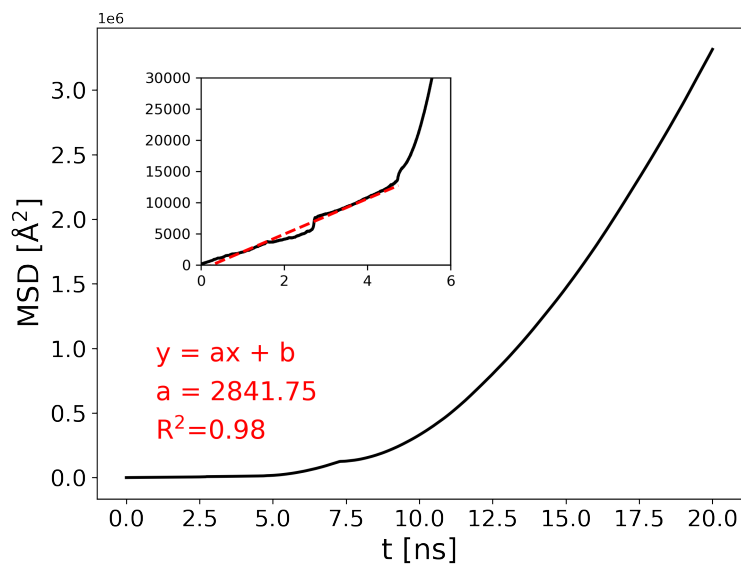
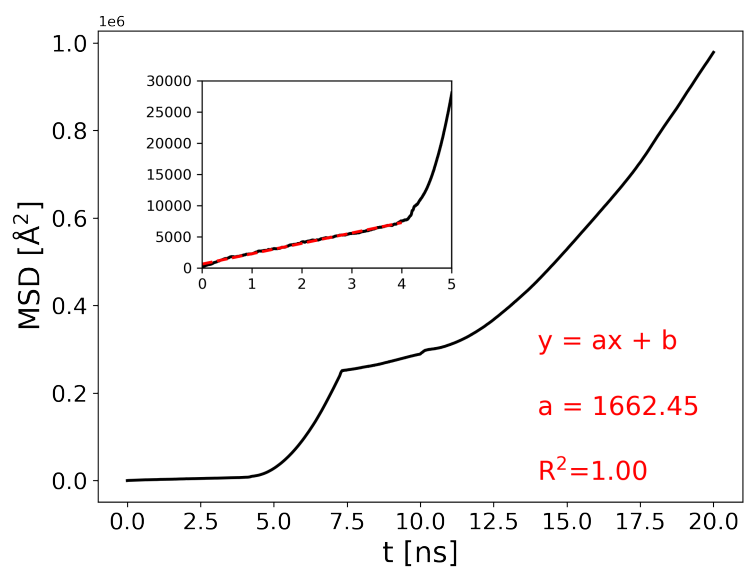


Figura A.3.24. Perfil de MSD del agua para el sistema S6 de membranas de GO@10C.



A.4. Perfiles de MSD del tolueno

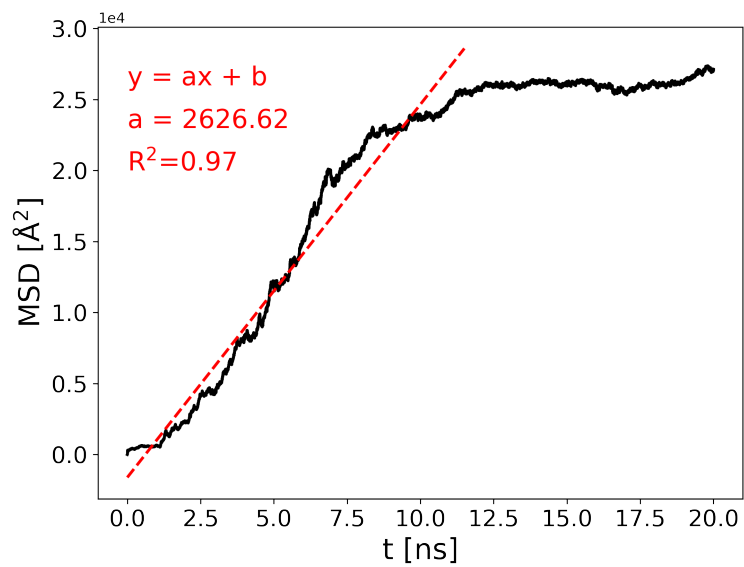
Figura A.4.1. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S1 de membranas de GO.

Figura A.4.2. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S2 de membranas de GO.

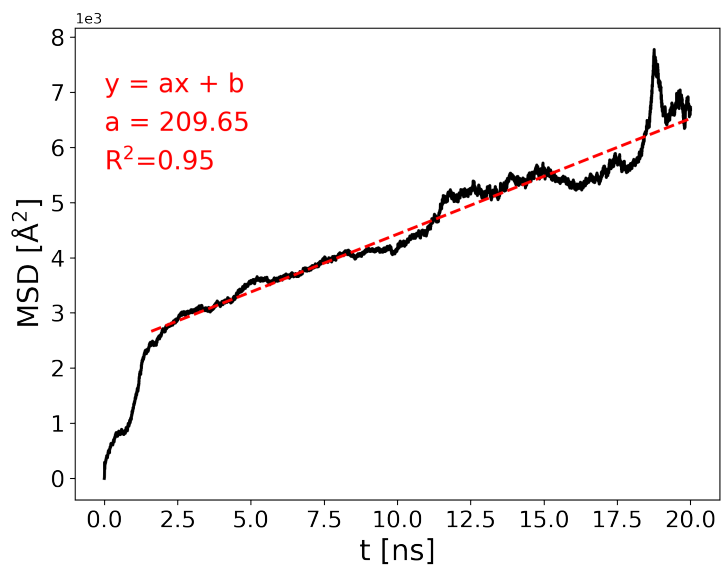


Figura A.4.3. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S3 de membranas de GO.

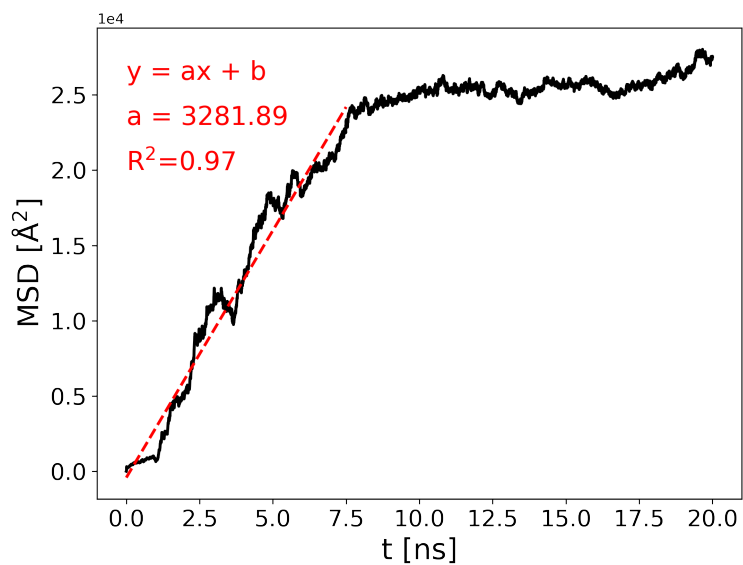


Figura A.4.4. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S4 de membranas de GO.

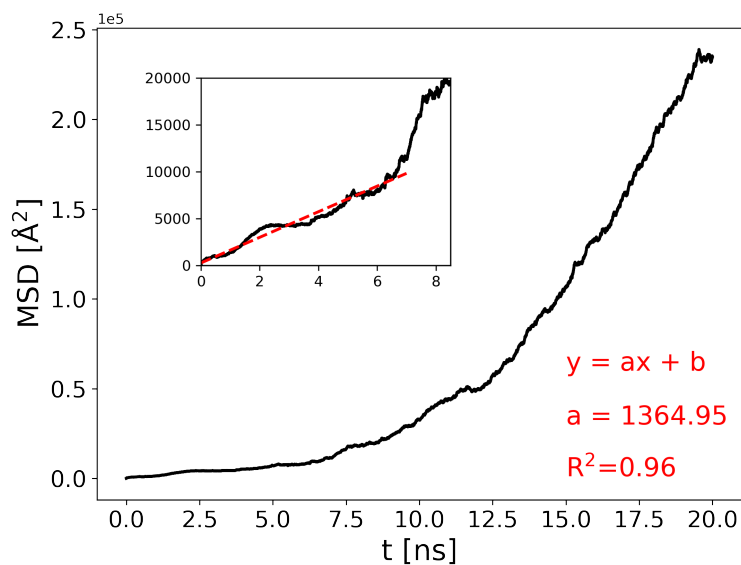


Figura A.4.5. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S5 de membranas de GO.

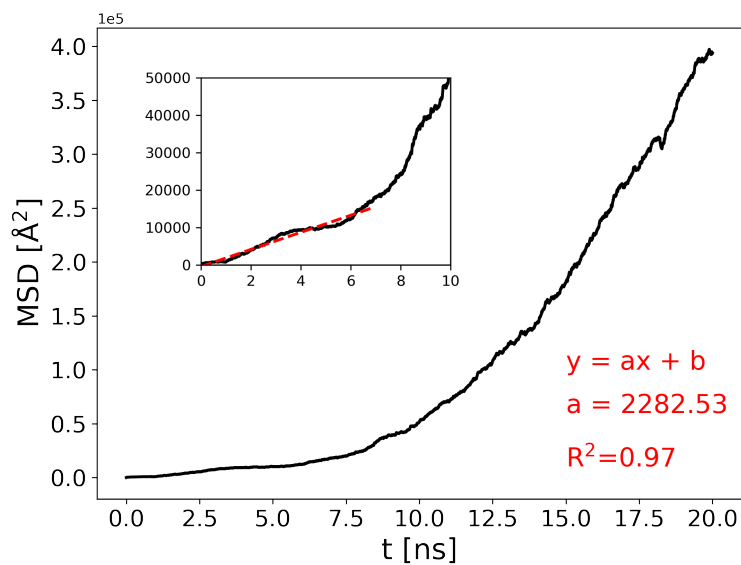


Figura A.4.6. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S6 de membranas de GO.

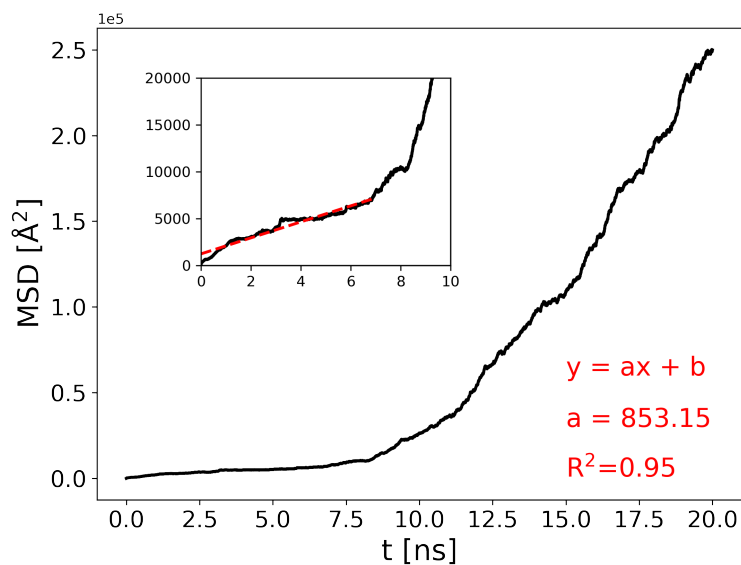


Figura A.4.7. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S1 de membranas de GO@3C.

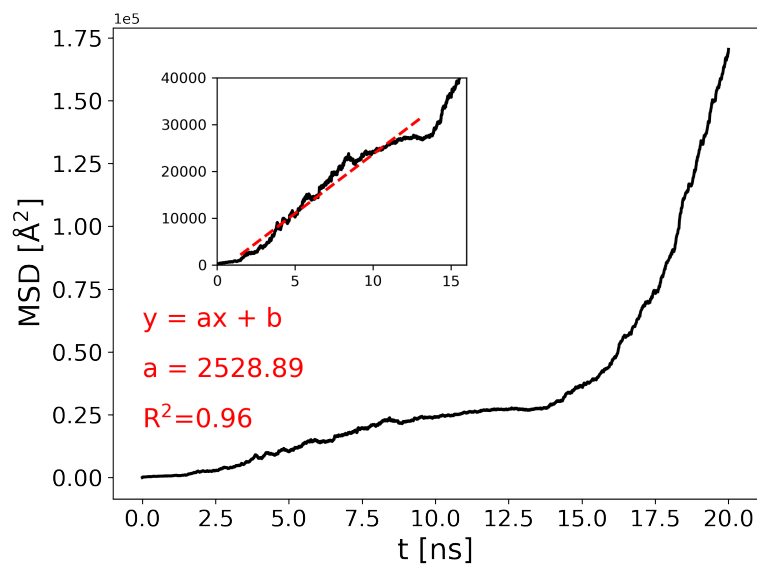


Figura A.4.8. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S2 de membranas de GO@3C.

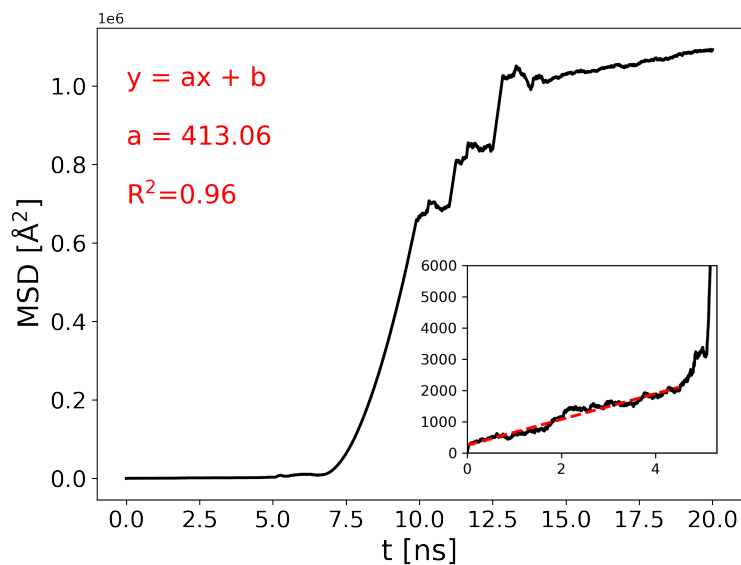


Figura A.4.9. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S3 de membranas de GO@3C.

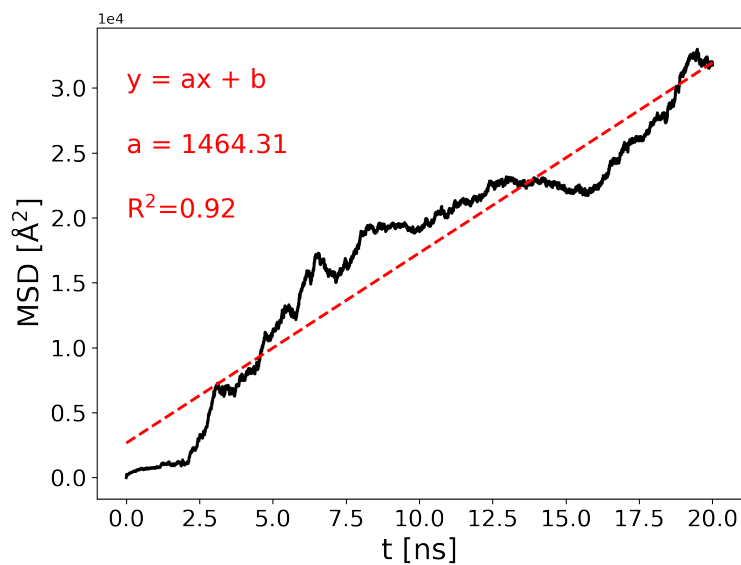


Figura A.4.10. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S4 de membranas de GO@3C.

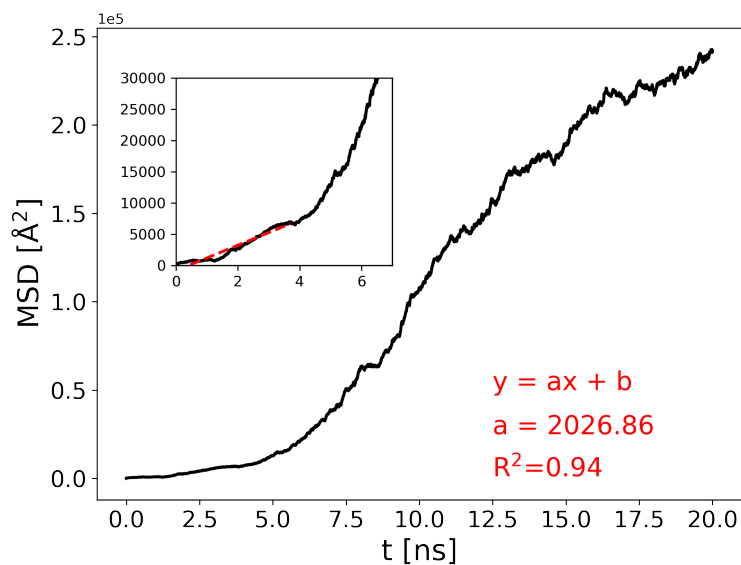


Figura A.4.11. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S5 de membranas de GO@3C.

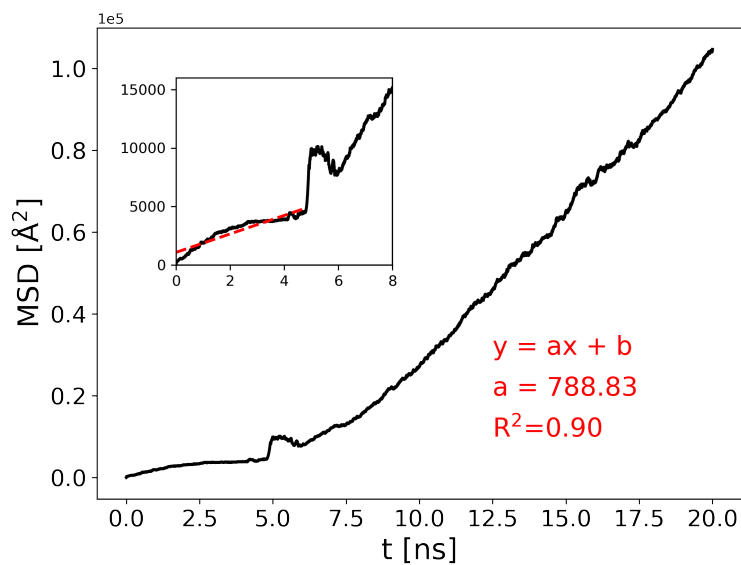


Figura A.4.12. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S6 de membranas de GO@3C.

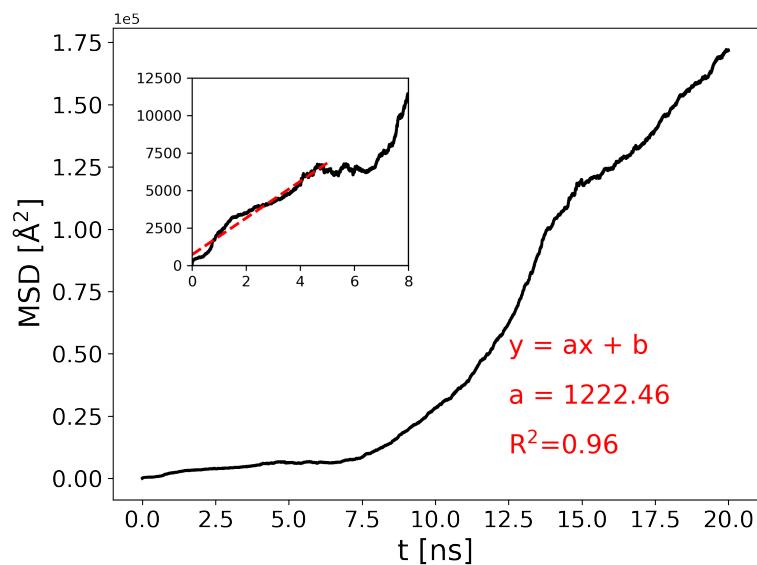


Figura A.4.13. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S1 de membranas de GO@6C.

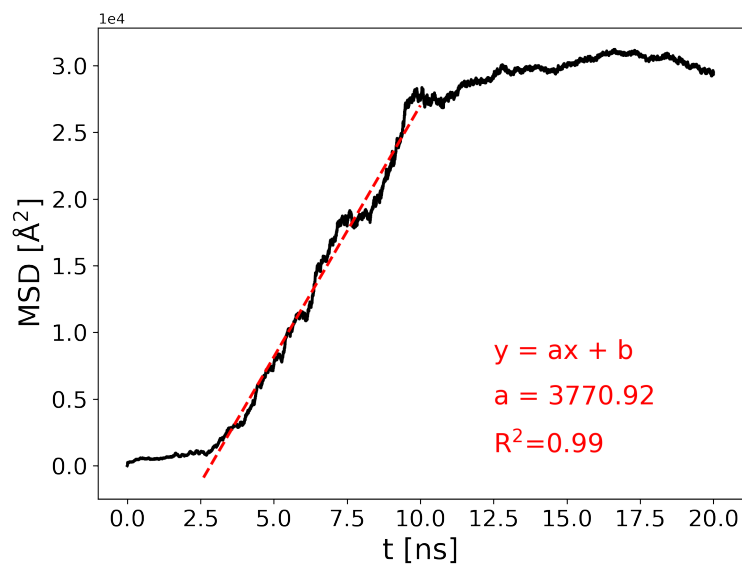


Figura A.4.14. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S2 de membranas de GO@6C.

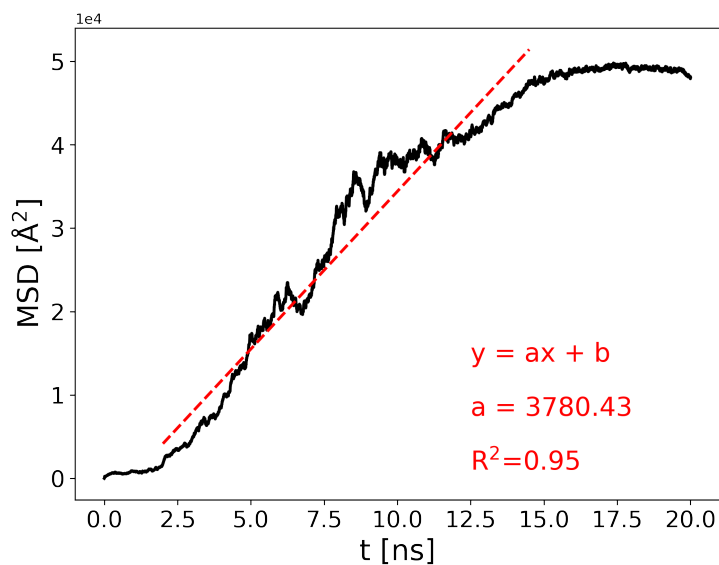


Figura A.4.15. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S3 de membranas de GO@6C.

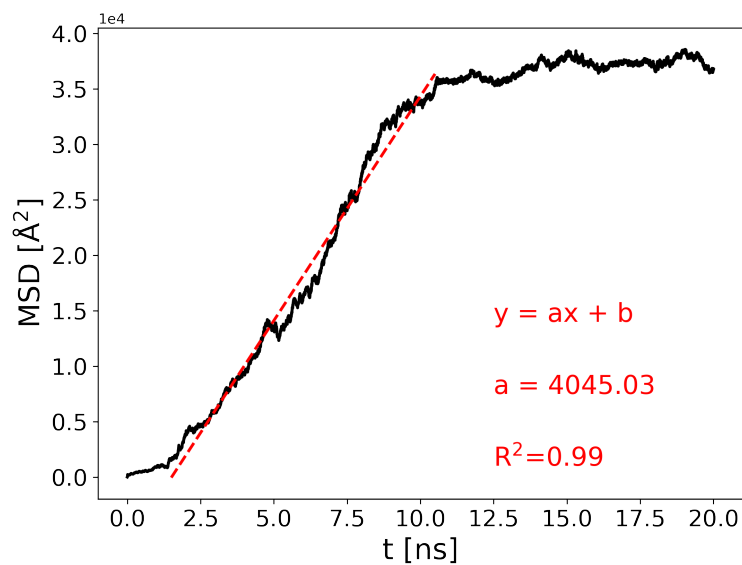


Figura A.4.16. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S4 de membranas de GO@6C.

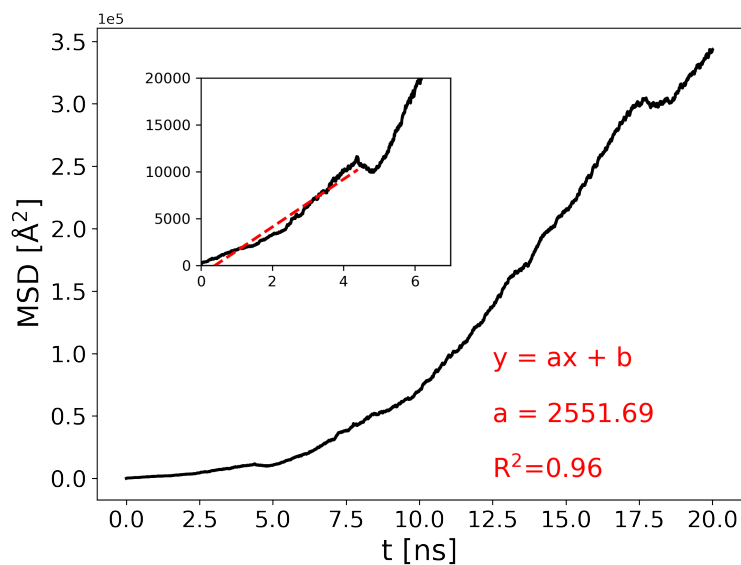


Figura A.4.17. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S5 de membranas de GO@6C.

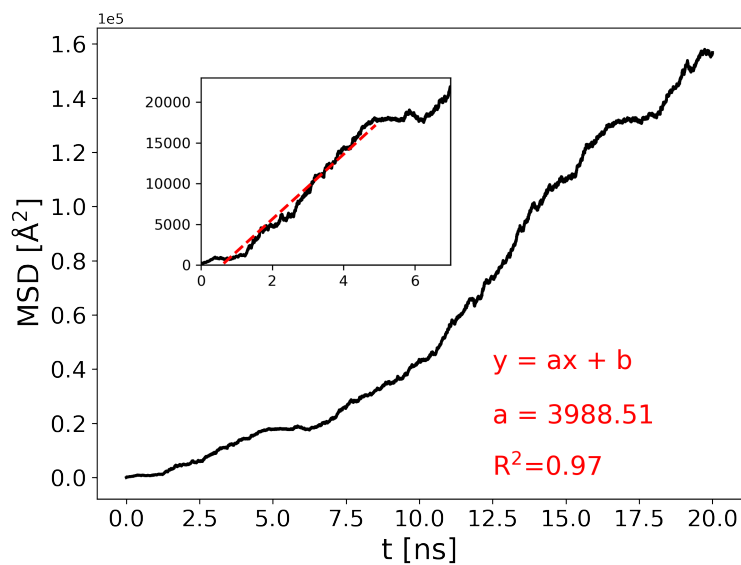


Figura A.4.18. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S6 de membranas de GO@6C.

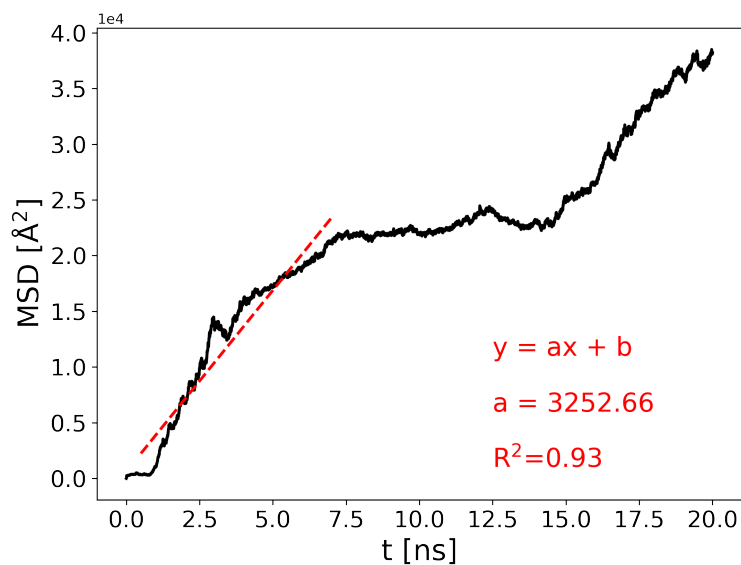


Figura A.4.19. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S4 de membranas de GO@10C.

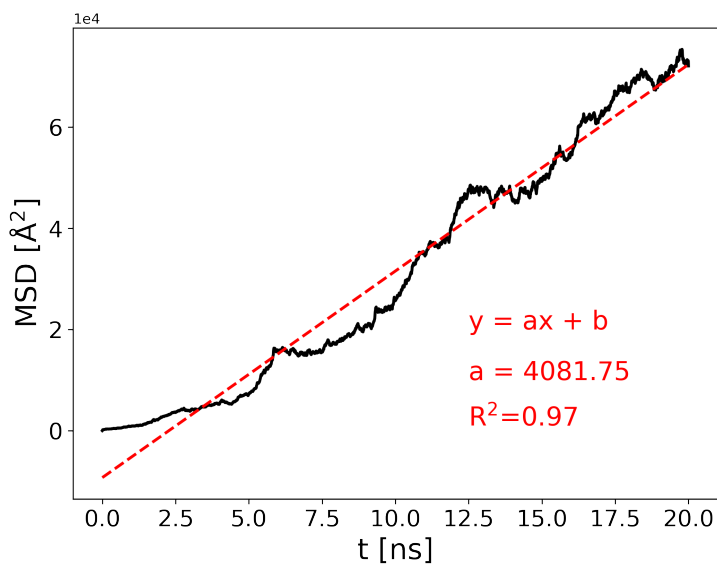


Figura A.4.20. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S5 de membranas de GO@10C.

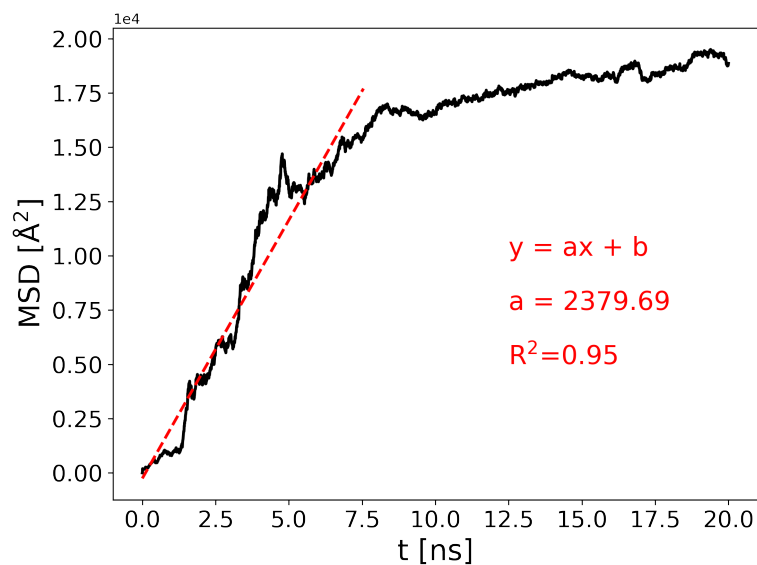
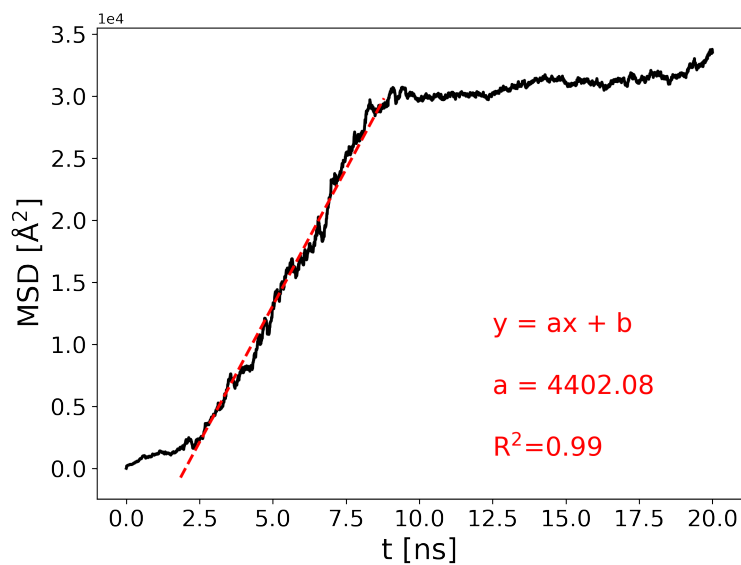


Figura A.4.21. Perfil de MSD del tolueno para el sistema S6 de membranas de GO@10C.



Apéndice B. Parámetros de los modelos de moléculas

B.1. Óxido de grafeno y óxido de grafeno modificado con alquilaminas

Con make-graphitics se generaron los archivos topológicos de las nanohojas de GO. Estos archivos contienen todos los parámetros que modelan las estructuras para el campo de fuerza OPLS-AA. En los archivos se realizaron las siguientes modificaciones:

- * Se cambió el valor **354** *atom type* por **13** *atom type*.
- * Se eliminaron las masas del tipo de átomo 354 y 349 que se generan pues este tipo de átomos no existen (error del software).
- * Se eliminaron los tipos de átomo 354 y 349 de la sección de *Pair Coeffs*.
- * Se modificó la constante de fuerza del impropio de 21.0 a 10.0 en la sección *Improper Coeffs*.

Los scripts utilizados para la modificación de las nanohojas de GO con el fin de hacerlas periódicas en un eje de coordenadas y para la sustitución de algunos grupos oxidados con alquilaminas fueron desarrollados por el grupo de investigación LEAM.

B.2. Agua

Para el agua se utilizó avogadro para contruir la molécula y obtener un archivo de salida pdb compatible con packmol. Luego, los parámetros para los tipos de átomos que se asignaron corresponden al campo de fuerza SPC. Estos son:

Átomo	ϵ	σ	Carga
H	0	0	0.410
O	0.1553	3.166	-0.820

B.3. Tolueno

Al igual que el agua, se realizó la misma operación con Avogadro, sin embargo, los parámetros que se usaron en el tolueno corresponden para el campo de fuerza OPLS-AA, estos son:

Átomo	ϵ	σ	Carga
C1	0.07	3.55	-0.115
C2	0.07	3.55	0
C3	0.066	3.5	-0.18
H1	0.03	2.42	0.115
H2	0.03	2.5	0.06

