

Estudio Teórico-Experimental de las Propiedades Interfaciales de Materiales Basados  
en Óxido de Grafeno en Sistemas de Agua y Aceite

Brayan Alberto Arenas Blanco

Tesis de investigación para Optar al Título de Doctor en Física

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias

Asesor

Rafael Cabanzo Hernández

Magister en Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de ciencias

Escuela de Física

Doctorado en Física

Bucaramanga

2023

## **Dedicatoria**

*A Dios, que me permitió culminar satisfactoriamente este camino. Gracias por todas las enseñanzas y oportunidades que consigo trajo.*

## Agradecimientos

Quiero dar especial agradecimiento a mis padres académicos Rafael Cabanzo Hernández y Enrique Mejía Ospino, quienes han sido mis modelos a seguir tanto en lo laboral como en lo personal. Sin su ayuda no hubiera sido posible llegar a este punto de mi vida. Infinitas gracias por todo su apoyo y confianza brindada.

A mi compañera de vida Claudia Cajicá, por enseñarme el verdadero amor y brindarme su apoyo incondicional en momentos de dificultad. Gracias por toda la felicidad que me brinda.

A mi madre Jackeline Blanco, por su constante apoyo emocional y económico brindado durante el desarrollo de la investigación.

A Leonardo Muñoz Rugeles por las herramientas computacionales brindadas para el desarrollo de la investigación.

A Andrés Camilo López, quien ha sido un gran amigo y colega durante el desarrollo de esta investigación, gracias por todas las anécdotas y experiencias vividas.

A Claudia Valderrama y Diana Ibarra por su amistad brindada a lo largo del proyecto.

A los integrantes del laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular LEAM por las vivencias y colaboraciones para la realización de la investigación.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, y en especial al Doctor Jorge Martín del Campo por permitirme hacer uso de los recursos de cómputo de la súper computadora Miztli.

A la Doctora Perla B. Balbuena y al Doctor Jeffrey Bullard por permitirme realizar la pasantía de investigación en Texas A&M University y por el apoyo económico durante la estancia.

Al centro de súper cómputo de la Universidad Industrial de Santander por los recursos computacionales prestados para el desarrollo de los objetivos de esta investigación.

A los laboratorios de la Universidad Industrial de Santander por permitirme hacer uso de los equipos e instrumentos necesarios para alcanzar los objetivos propuestos.

***“The first principle is that you must  
not fool yourself,  
and you are the easiest person to  
fool”.***

***-Richard  
Feynman-***

Tabla de contenido

|   |    |
|---|----|
| Introducción.....                           | 19 |
| 1. Marco teórico .....                      | 26 |
| 1.1. Materiales grafénicos .....            | 26 |
| 1.1.1. Grafito y grafeno.....               | 26 |
| 1.1.2. Óxido de Grafeno.....                | 30 |
| 1.1.3. Funcionalización química del GO..... | 33 |
| 1.2 Fisicoquímica de superficies .....      | 34 |
| 1.2.1 Superficies líquidas.....             | 34 |
| 1.2.2 Tensión superficial .....             | 35 |
| 1.2.3. Ecuación de Young-Laplace .....      | 38 |
| 1.2.4. Método de la gota colgante .....     | 40 |
| 1.3. Surfactantes .....                     | 42 |
| 1.3.1. Efecto hidrofóbico .....             | 47 |
| 1.4. Emulsiones.....                        | 51 |
| 1.4.1. Emulsiones Pickering .....           | 52 |
| 1.5. Mojabilidad y ángulo de contacto ..... | 55 |
| 1.6. Dinámica Molecular.....                | 57 |
| 1.6.1. Campo de Fuerza .....                | 59 |
| 1.6.2. Interacciones no enlazantes.....     | 62 |
| 2. Metodología .....                        | 66 |
| 2.1. Sección Experimental.....              | 66 |
| 2.1.1. Síntesis de GO .....                 | 66 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.1.2. Funcionalización química del GO con n-alkilamina .....  | 68  |
| 2.1.3. Caracterización de los materiales .....                 | 69  |
| 2.1.4. Evaluación de las propiedades interfaciales .....       | 71  |
| 2.1.5. Pruebas de emulsificación.....                          | 73  |
| 2.2. Sección Computacional.....                                | 74  |
| 2.2.1. Modelos de GO y GO@n-alkilamina .....                   | 74  |
| 2.2.2. Cálculos de tensión interfacial .....                   | 75  |
| 2.2.3. Cálculos de ángulo de contacto.....                     | 80  |
| 3. Resultados experimentales .....                             | 84  |
| 3.1. Caracterización espectroscópica .....                     | 84  |
| 3.1.1. Espectroscopia FTIR .....                               | 84  |
| 3.1.2. Espectroscopia Raman .....                              | 85  |
| 3.1.3. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) ..... | 87  |
| 3.1.4. Difracción de rayos X .....                             | 90  |
| 3.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....           | 92  |
| 3.2. Evaluación de las propiedades interfaciales .....         | 94  |
| 3.2.1. Medidas de tensión interfacial .....                    | 94  |
| 3.2.2. Medidas de ángulo de contacto.....                      | 96  |
| 3.2.3. Pruebas de emulsificación.....                          | 97  |
| 4. Resultados computacionales-Tensión interfacial .....        | 106 |
| 4.1. Cálculos de tensión interfacial.....                      | 106 |
| 4.1.1. Sistema Agua-Tolueno.....                               | 106 |
| 4.1.2. Sistema Agua/GO/Tolueno.....                            | 111 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.1.3. Sistema Agua/aGO/Tolueno .....     | 114 |
| 5. Resultados computacionales-Mojabilidad |     |
| 5.1. Sistema Agua-GO .....                | 124 |
| 5.2. Sistema Agua-aGO. ....               | 125 |
| 6. Conclusiones.....                      | 131 |
| 7. Recomendaciones.....                   | 132 |
| 8. Divulgación.....                       | 133 |

**Lista de Figuras**

Figura 1. Estructura del grafito..... 27

Figura 2. Formas alotrópicas del carbono (Geim & Novoselov, 2009). ..... 28

Figura 3. Oxidación del grafito. .... 30

Figura 4. Modelos propuestos del GO (Dreyer, 2014). ..... 31

Figura 5. Modelo ampliado de Lerf-Klinowski. .... 32

Figura 6. Funcionalización del GO con n-alkilaminas. .... 33

Figura 7. Densidad de un líquido en función de la distancia perpendicular a la superficie.  
..... 35

Figura 8. Esquema para la definición de la tensión superficial. .... 36

Figura 9. Modelo molecular de la interfase líquido-vapor. .... 37

Figura 10. Efecto de la diferencia de presión interna ***P<sub>a</sub>*** y externa ***P<sub>b</sub>*** sobre una película delgada. .... 38

Figura 11. Esquema geométrico de la superficie líquida sometida a tensión (adaptado de (Pasteur, 1941). ..... 39

Figura 12. a) Esquema básico de la técnica de la gota colgante y b) Ejemplo del perfil de la gota obtenido (Adaptado de (Berry, 2015)). ..... 41

Figura 13. Proceso iterativo para la obtención del perfil de contorno de la gota (Adaptado de (J. D. Berry et al., 2015). ..... 42

Figura 14. a) Modelo de surfactante típico. b) Tipos de surfactantes. .... 43

Figura 15. Escala de HLB para un surfactante molecular..... 44

|   |    |
|---|----|
| Figura 16. Algunas formas de agregación de los surfactantes (Hans-Jürgen Butt, 2003).<br>.....  | 45 |
| Figura 17. Orientación de las moléculas surfactantes en la interfase del sistema<br>agua/aceite.....                                    | 47 |
| Figura 18. Micela Directa (Izquierda) y micela inversa (Derecha). Tomado de (Abdeldaim,<br>2018) .....                                  | 48 |
| Figura 19. Determinación de la concentración micelar crítica de un surfactante. Adaptado<br>de (DataPhysics-Instruments, 2023).....     | 50 |
| Figura 20. Características y mojabilidad de emulsiones Pickering.....   | 52 |
| Figura 21. Modelo de gota estabilizada por GO. ....   | 54 |
| Figura 22. a) Definición del ángulo de contacto. b) Posibles estados de mojabilidad....   | 55 |
| Figura 23. Definición del ángulo de torsión $\tau$ (izquierda) y flexión $\chi$ (derecha).....  | 62 |
| Figura 24. Potencial de Lennard-Jones 12-6. ....  | 64 |
| Figura 25. Esquema de la síntesis de GO por el método de Tour.....  | 67 |
| Figura 26. Esquema de la funcionalización de GO con n-alquilamina.....  | 68 |
| Figura 27. Dispersabilidad del GO en a) agua, b) tolueno, del GO@3C en c) agua, d)<br>tolueno y del GO@12C en e) agua y f) tolueno..... | 72 |
| Figura 28. Creación de las superficies de cada material para las medidas de ángulo de<br>contacto. ....                                 | 73 |
| Figura 29. Modelo de la estructura de a) GO y b) GO@n-alquilamina. ....   | 76 |
| Figura 30. Modelo SPC del agua. ....  | 77 |
| Figura 31. Especificaciones de la molécula de Tolueno.....  | 77 |
| Figura 32. Configuración inicial de cada sistema. ....  | 78 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 33. a) Vista frontal de la configuración inicial del sistema, b) vista panorámica y c) dimensiones de las cintas utilizadas.....  | 81  |
| Figura 34. Definición geométrica del ángulo de contacto para las medidas de mojabilidad .....  | 82  |
| Figura 35. Espectro infrarrojo del GO, GO@3C y GO@12C. ....  | 84  |
| Figura 36. Espectro Raman del GO (negro), GO@3C (rojo) y GO@12C (azul).....  | 86  |
| Figura 37. Espectros XPS del a) GO, b) GO@3C y c) GO@12C. ....   | 88  |
| Figura 38. Deconvolución de las señales a) C1s y b) O1s del GO. ....   | 88  |
| Figura 39. Deconvolución de las señales a) C1s, b) O1s y c) N1s del GO@3C.....   | 88  |
| Figura 40. Deconvolución de las señales a) C1s, b) O1s y c) N1s del GO@3C.....   | 89  |
| Figura 41. Perfil de difracción del GO, GO@3C y GO@12C. ....   | 90  |
| Figura 42. Micrografía electrónica del a) GO, b) GO@3C y c) GO@12C.....  | 93  |
| Figura 43. Medidas de tensión interfacial Agua-Tolueno en función de la concentración de cada material.....  | 94  |
| Figura 44. Medidas de ángulo de contacto estático para el a) GO, b) GO@3C y c) GO@12C.....   | 96  |
| Figura 45. Emulsiones formadas usando GO a diferentes relaciones v/v de tolueno/agua: a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4 y e) 0.5.....   | 99  |
| Figura 46. Micrografías e histogramas de la distribución de tamaño de gota de la emulsión de GO a la relación tolueno/agua 0.4: a) emulsión recién creada y b) después de 1 hora. .... | 99  |
| Figura 47. Emulsiones formadas usando GO@3C a diferentes relaciones v/v de tolueno/agua: a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4 y e) 0.5. ....   | 100 |

Figura 48. Micrográficas e histogramas de la distribución de tamaño de gota de la emulsión de GO@3C a la relación tolueno/agua 0.4: a) emulsión recién creada y b) después de 1 hora. .... 100

Figura 49. Emulsiones formadas usando GO@12C a diferentes relaciones v/v de agua/tolueno: a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4 y e) 0.5. .... 101

Figura 50. Micrográficas e histogramas de la distribución de tamaño de gota de la emulsión de GO@12C a la relación tolueno/agua 0.3: a) emulsión recién creada y b) después de 1 hora. .... 101

Figura 51. a) Temperatura en función del tiempo durante el equilibrio NVT y NPT. b) Energía potencial intermolecular en función del tiempo para cada etapa de equilibrio. c) Presión total promedio en función del tiempo para la etapa NPT y d) Perfil de densidad de masa de cada fase a lo largo del eje z de la caja de simulación (Las líneas punteadas representan el ancho de la interfase). .... 107

Figura 52. a) Tensión interfacial  $\gamma$  en función del tiempo, b) Función de distribución radial entre los átomos de oxígeno e hidrógeno del agua y c) Número de puentes de Hidrógeno en función del tiempo. .... 109

Figura 53. Configuración final de la simulación Agua (Rojo) -Tolueno (Azul) con 3 hojas de GO en cada interfase (algunas hojas fueron removidas por claridad). .... 111

Figura 54. Función de Distribución Radial entre los Oxígenos de los bordes del GO y las moléculas de agua en función del tiempo. .... 112

Figura 55. a) Número de puentes de Hidrógeno en función del tiempo entre el GO y las moléculas de agua y b) Perfil de densidad de masa del sistema Agua-GO-Tolueno. . 112

Figura 56. Configuración final para cada uno de los sistemas de 3 hojas en cada interfase: a) GO@1C, b) GO@3C, c) GO@5C, d) GO@7C, e) GO@9C y f) GO@12C (Algunas hojas fueron removidas por claridad). ..... 115

Figura 57. Perfiles de densidad de masa para cada uno de los sistemas de 3 hojas en cada interfase: a) GO@1C, b) GO@3C, c) GO@5C, d) GO@7C, e) GO@9C y f) GO@12C..... 116

Figura 58. Histograma del número de puentes de Hidrógeno promedio para cada caso. .... 118

Figura 59. Configuración final de hojas de GO@12C: a) Perpendicular a la interfase, b) paralela a la interfase, c) orientación promedio de las hojas de cada estructura respecto del tiempo y d) Energía intermolecular entre cada material y las moléculas de tolueno en función del tiempo..... 119

Figura 60. a) Configuración final de la gota de agua sobre la superficie de GO, b) Perfil de densidad sobre el plano XZ y c) Ajuste del contorno de la gota. Los puntos rojos corresponden a los puntos considerados para el ajuste del contorno de la gota. .... 124

Figura 61. Perfiles de densidad de cada sistema de aGO con grados de sustitución del 25% y 50%: GO@1C, GO@3C, GO@5C, GO@7C, GO@9C y GO@12C (la línea gris representa el plano escogido para la medida del ángulo de contacto aparente)..... 126

Figura 62. Relación entre el ángulo de contacto de Young  $\theta_Y$ , el ángulo de contacto aparente  $\theta_a$  y factores de rugosidad  $\lambda$  para cada sistema: a)25% de sustitución y b) 50% de sustitución (el valor de 0 en el eje x corresponde al GO sin funcionalizar). .... 129

**Lista de Anexos**

|   |     |
|---|-----|
| Anexo 1. Script de entrada utilizado para los cálculos de Tensión Interfacial por Dinámica Molecular. ....  | 160 |
| Anexo 2. Script de entrada utilizado para los cálculos de ángulo de contacto por Dinámica Molecular. ....   | 162 |
| Anexo 3. Temperatura y energía potencial en función del tiempo durante la etapa de equilibrio para los sistemas con 2, 4 y 6 hojas de cada material: a) GO, b) GO@1C, c) GO@3C, d) GO@5C, e) GO@7C, f) GO@9C y g) GO@12C..... | 163 |
| Anexo 4. Temperatura y Energía Potencial en función del tiempo durante la etapa de equilibrio para los sistemas con 25% de sustitución: a) GO, b) GO@1C, c) GO@3C, d) GO@5C, e) GO@7C, f) GO@9C y g) GO@12C.....              | 170 |
| Anexo 5. Temperatura y Energía Potencial en función del tiempo durante la etapa de equilibrio para los sistemas con 50% de sustitución: a) GO@1C, b) GO@3C, c) GO@5C, d) GO@7C, e) GO@9C y f) GO@12C.....                     | 172 |
| Anexo 6. Curvas de ajuste para cada sistema con 25% de sustitución: a) GO@1C, b) GO@3C, c) GO@5C, d) GO@7C, e) GO@9C y f) GO@12C.....   | 174 |
| Anexo 7. Curvas de ajuste para cada sistema con 50% de sustitución: a) GO@1C, b) GO@3C, c) GO@5C, d) GO@7C, e) GO@9C y f) GO@12C.....   | 175 |

### Abreviaturas

**aGO:** alkylamine-Graphene Oxide

**DRX:** Difracción de Rayos X

**FTIR:** Fourier-transform infrared spectroscopy

**GO:** Graphene Oxide

**GO@1C:** GO@metilamina

**GO@3C:** GO@propilamina

**GO@5C:** GO@pentilamina

**GO@7C:** GO@heptilamina

**GO@9C:** GO@nonilamina

**GO@12C:** GO@dodecilamina

**HLB:** Hydrophilic-Lipophilic Balance

**IFT:** Interfacial Tension

**NVE:** Number of particles, Volume, Energy

**NPT:** Number of particles, pressure, Temperature

**NVT:** Number of particles, volume, Temperature

**O/W:** Oil-in-Water

**OPLS-AA:** Optimized Potential for Liquid Simulations- All Atoms

**rGO:** reduced-Graphene Oxide

**SASA:** Solvent Access Surface Area

**SEM:** Scanning Electron Microscopy

**SDS:** Sodium Dodecylsulfate

**SPC:** Single Point Charge

**VO-79:** Violantrone -79

**W/O:** Water-in-Oil

**XPS:** X-ray photoelectrons spectroscopy

## Resumen

**Título:** Estudio Teórico-Experimental de las Propiedades Interfaciales de Materiales Basados en Óxido de Grafeno en Sistemas de Agua y Aceite\*

**Autor:** Brayan Alberto Arenas Blanco†

**Palabras Clave:** Óxido de grafeno, Tensión Interfacial, Mojabilidad, Alquilaminas, Dinámica Molecular.

**Descripción:** En esta investigación, se desarrolló una metodología experimental y computacional para el estudio de la actividad interfacial del Óxido de Grafeno (GO) y Óxido de Grafeno amino modificado en sistemas de agua y tolueno. Las etapas para el desarrollo de la parte experimental fueron las siguientes: 1) Síntesis de GO por exfoliación química de grafito por el método modificado de Hummers, 2) Funcionalización in situ del GO con n-propilamina (GO@3C) y n-dodecilamina (GO@12C), 3) Caracterización de los materiales obtenidos por las técnicas espectroscópicas FTIR, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, Difracción de rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido, 4) Medición de la tensión interfacial por el método de la gota colgante para los sistemas Agua/Tolueno/Material y, por último, 5) Medición del ángulo de contacto entre el agua y nanomaterial mediante el método de la gota sésil. Los resultados obtenidos de los análisis espectroscópicos confirmaron la funcionalización covalente del GO con las alquilaminas. Las medidas realizadas por el método de la gota colgante y la gota sésil permitieron determinar el efecto de la modificación estructural del GO sobre las propiedades interfaciales del sistema Agua/Tolueno, disminuyendo la tensión interfacial del sistema en función de la concentración de acuerdo con la regla de Traube y aumentando la hidrofobicidad del GO a medida que la longitud de la cadena alifática de la alquilamina crece. Para la parte computacional, se realizaron simulaciones por Dinámica Molecular utilizando el software LAMMPS. La tensión interfacial del sistema Agua/Tolueno fue calculada mediante la teoría de Kirkwood-Buff, variando el número de hojas y longitud de cadena alifática del GO. Los cálculos de ángulo de contacto fueron realizados mediante la obtención del perfil de densidad de una gota de agua depositada sobre la superficie de cada material para un rango de longitudes de cadena alifática desde uno hasta 12 átomos de carbono. Los cálculos de tensión interfacial mostraron que el GO amino modificado tiende a disminuir la tensión interfacial del sistema cuando las longitudes de las cadenas alifáticas son largas y cuando el número de hojas aumenta. Finalmente, las medidas de ángulo de contacto entre el agua y la superficie del material mostraron que la hidrofiliidad del GO decrece a medida que la longitud de cadena alifática y el porcentaje de funcionalización aumenta.

---

\*Tesis Doctoral

†Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Enrique Mejía Ospino, Doctorado en Ciencias Químicas. Rafael Cabanzo Hernández, Magister en Física.

### Abstract

**Title:** Theoretical-experimental study of the interfacial properties of graphene oxide-based materials in water and oil systems\*

**Author(s):** Brayan Alberto Arenas Blanco\*\*

**KeyWords:** Graphene Oxide, Interfacial Tension, Wettability, Alkylamines, Molecular Dynamics.

**Description:** In this research, an experimental and computational methodology was developed for the study of the interfacial activity of Graphene Oxide (GO) and amino modified Graphene Oxide in water and toluene systems. The steps for the development of the experimental part were as follows: 1) GO synthesis by chemical exfoliation of graphite by Hummers' modified method, 2) In situ functionalization of GO with n-propylamine (GO@3C) and n-dodecylamine (GO@12C), 3) Characterization of the obtained materials by FTIR spectroscopic techniques, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and Scanning Electron Microscopy, 4) Interfacial tension measurement by the hanging drop method for the Water/Toluene/Material systems and, finally, 5) Measurement of the contact angle between water and nanomaterial by the sessile drop method. The results obtained from the spectroscopic analyses confirmed the covalent functionalization of GO with alkylamines. Measurements performed by the hanging drop and sessile drop method allowed determining the effect of the structural modification of GO on the interfacial properties of the Water/Toluene system, decreasing the interfacial tension of the system as a function of concentration according to Traube's rule and increasing the hydrophobicity of GO as the aliphatic chain length of the alkylamine grows. For the computational part, Molecular Dynamics simulations were performed using LAMMPS software. The interfacial tension of the Water/Toluene system was calculated by Kirkwood-Buff theory, varying the number of sheets and aliphatic chain length of GO. Contact angle calculations were performed by obtaining the perfil density of a water droplet deposited on the surface of each material for a range of aliphatic chain lengths from one to 12 carbon atoms. Interfacial tension calculations showed that the modified amino GO tends to decrease the interfacial tension of the system when the aliphatic chain lengths are long and when the number of sheets increases. Finally, contact angle measurements between the water and the material surface showed that the hydrophilicity of the GO decreases as the aliphatic chain length and the percentage of functionalization increases.

---

\* Doctoral Thesis

† Faculty of Sciences. Physics School. Director: Enrique Mejía Ospino, PhD in Chemical Sciences. Rafael Cabanzo Hernández, Master in Physics.

## Introducción

El Óxido de Grafeno (GO) es un precursor del grafeno que puede ser obtenido a partir de la exfoliación química de hojuelas de grafito (Hummers, 1958; Marcano, 2010). A diferencia del grafeno, el GO posee alta reactividad química debido a los diferentes grupos funcionales oxigenados que decoran su estructura, lo cual le permite reaccionar con una gran cantidad de moléculas (Abdelaal et al., 2020; Dreyer et al., 2014; Konkena & Vasudevan, 2012). Esta característica ha permitido la creación de nuevos materiales que han sido aplicados en diferentes campos de la ciencia e ingeniería (Dai et al., 2016; Konios et al., 2014; Li et al., 2014; Yadav et al., 2018). Algunos de estos campos de estudio se centran en la modificación selectiva del GO para controlar sus propiedades térmicas, eléctricas, su dispersabilidad y actividad interfacial (Garg et al., 2014; Jaafar et al., 2018; Lee et al., 2013; Qiu et al., 2017; Singh et al., 2011). La actividad interfacial del GO se debe tanto a su estructura bidimensional como a su anfipilicidad, lo cual facilita su adsorción en la interfase de un sistema dado (Creighton et al., 2014; Kim et al., 2010; Shao et al., 2014). Este interesante comportamiento ha dado paso a la manufactura de diversos materiales capaces de modificar las propiedades interfaciales de sistemas inmiscibles como la tensión superficial/interfacial, propiedades reológicas, coloidales, etc (L. Chen et al., 2018; Radnia et al., 2018, 2019; Wu et al., 2017; Y. Yang et al., 2017). Por esta razón, el GO ha sido ampliamente utilizado como un excelente agente emulsificante en la industria petrolera para actividades de recobro mejorado de hidrocarburos (Arenas-Blanco et al., 2021; Contreras Ortiz et al., 2019), en la industria alimenticia y cosmética (Croitoru et al., 2019; Sundramoorthy & Gunasekaran, 2014;

Wang et al., 2019). A pesar de estas excepcionales características del GO, algunos estudios han mostrado que sus propiedades fisicoquímicas deben ser mejoradas para garantizar una mayor eficiencia y un mejor desempeño (Aher et al., 2019; L. Chen et al., 2018; Q. Hou et al., 2016; Q. Liu et al., 2006). Adicionalmente, debido a la alta complejidad en la estructura del GO, su mecanismo de emulsificación aún es un tema que requiere profunda investigación, ya que las propiedades fisicoquímicas e interfaciales del GO dependen fuertemente de su método de obtención y de las condiciones químicas del sistema en el que se encuentra (Haubner et al., 2010; Marcano et al., 2010; McCoy et al., 2014, 2019; Qiao et al., 2019; Thickett & Zetterlund, 2015). Por ejemplo, la dispersabilidad del GO puede ser modificada variando la relación de grafito/agente oxidante, alterando el pH de la dispersión o si se encuentra en un ambiente altamente salino (Alam et al., 2017; Konios et al., 2014; Osman et al., 2019).

En la teoría de las emulsiones, la dispersabilidad del agente emulsificante juega un papel muy importante ya que este determina el tipo de emulsión que se puede formar de acuerdo a la regla de Bancroft, que establece que la fase en la que el emulsificante es más dispersable determina la fase continua de la emulsión (Bancroft, 1913). En consecuencia, diversos estudios se han realizado enfocados en el control de la dispersabilidad de materiales basados en GO. Por ejemplo, Konios y colaboradores evaluaron la dispersabilidad del GO y del GO reducido (rGO) en diferentes solventes orgánicos, encontrando que el rGO presenta mayor dispersabilidad en solventes no polares que el GO, demostrando que la eliminación de los grupos funcionales oxigenados del GO restaura parcialmente la estructura prístina del grafeno, volviéndolo altamente hidrofóbico (Konios et al., 2014). La dispersabilidad del GO y rGO también fue evaluada

por Gamot y colaboradores (Gamot et al., 2017). Ellos demostraron mediante medidas de ángulo de contacto que la mojabilidad del GO hacia el agua disminuye cuando el óxido de grafeno es parcialmente reducido. En este mismo estudio evaluaron la capacidad de emulsificación de ambos materiales, encontrando que es posible ocasionar una inversión de fase, es decir, pasar de emulsiones O/W a W/O al reducir térmicamente al GO (Kumar et al., 2015). Jang y colaboradores exploraron el cambio de la dispersabilidad del GO mediante la funcionalización química del rGO con diferentes alquilaminas (J. Jang, Pham, Hur, et al., 2014). Ellos mostraron que la dispersabilidad del GO modificado puede ser controlada en función de la longitud de la cadena alifática de la alquilamina, encontrando que este tipo de funcionalización mejora la dispersabilidad en solventes no polares en comparación con el rGO sin funcionalizar. Yang y colaboradores evaluaron las propiedades interfaciales del GO funcionalizado con octilamina en interfases líquido-líquido (H. Yang et al., 2018). Ellos encontraron que la funcionalización selectiva del GO confiere propiedades interfaciales distintas. La funcionalización del GO en los bordes fue capaz de disminuir la tensión interfacial del sistema agua-tolueno, justificando que la similitud estructural de los anillos aromáticos sin oxidar ubicados en el plano basal del GO modificado favorece la adsorción de moléculas de tolueno. Este efecto no fue evidenciado para el caso del GO funcionalizado en el plano basal, en el que la tensión interfacial del sistema agua-tolueno aumentó debido a la débil interacción entre el GO modificado y las moléculas de tolueno, lo cual ocasiona un mayor desorden interfacial. Fei y colaboradores realizaron un estudio de la capacidad del GO funcionalizado con hexilamina, dodecilamina y octadecilamina como estabilizador Pickering (Fei et al., 2016). Ellos encontraron que la funcionalización del GO con estas alquilaminas conlleva

a la formación de emulsiones W/O estables en un alto rango de pH de 1 a 13. Sus resultados también fueron soportados por las medidas de ángulo de contacto, en los que la mojabilidad del GO hacia el agua decrece significativamente a medida que la longitud de la cadena alifática es más larga.

A pesar de la gran cantidad de estudios experimentales realizados para comprender el comportamiento interfacial de los materiales basados en GO, las limitaciones experimentales y la falta de resolución en los procesos relacionados con la emulsificación dificulta la comprensión de estos fenómenos. Sin embargo, los estudios computacionales han permitido analizar estos fenómenos a nivel atómico, dando paso a la formulación de nuevas teorías que ayudan a adquirir una mayor comprensión de todos los procesos que a nivel experimental pueden resultar difíciles (Y. Zhang et al., 1995). Entre los métodos computacionales más utilizados en la actualidad, los estudios por Dinámica Molecular juegan un papel muy importante para la comprensión de fenómenos macroscópicos a partir del análisis microscópico y estadístico del mismo (Braun et al., 2019). Por ejemplo, Lan y colaboradores investigaron el mecanismo de desestabilización de emulsiones de agua y aceite usando hojas de GO (Lan et al., 2019). Ellos realizaron simulaciones por MD para analizar el efecto del GO en emulsiones estabilizadas por un modelo de asfalteno conocido como Violantrona-79 (VO-79), encontrando que el GO puede modificar la morfología de la interfase debido a la adsorción de moléculas de VO-79 y además puede aumentar la tensión interfacial del sistema, lo que favorece el proceso de demulsificación. Liu y colaboradores propusieron un mecanismo de demulsificación distinto. Ellos encontraron que el GO puede romper la película interfacial

formada por la red de asfaltenos, lo cual puede acelerar el proceso de coalescencia de las gotas de la emulsión (J. Liu, Li, Jia, et al., 2015). Gu y colaboradores estudiaron el comportamiento del GO en la interfase líquido-líquido del sistema agua-aceite (Gu et al., 2021). Ellos encontraron que la deprotonación de los grupos funcionales COOH del GO reducen su actividad interfacial en comparación con el GO sin deprotonar. Además, ellos investigaron el efecto del grado de oxidación del GO sobre la actividad interfacial, encontrando que es posible controlar la anfifilicidad del GO para optimizar su actividad interfacial. Jia y colaboradores realizaron estudios experimentales y simulaciones por MD para estudiar la actividad interfacial del GO y del GO modificado asimétricamente con dodecilamina sobre una cara del plano basal, en presencia de diferentes moléculas de asfaltenos (Jia et al., 2020). Ellos encontraron que el GO modificado mostró la mayor actividad interfacial, siendo capaz de disminuir la tensión interfacial del sistema agua-aceite a valores del orden de  $10^{-3}$  mN/m. Adicionalmente, el GO modificado mostró un gran efecto sinérgico con moléculas de surfactantes típicos, lo cual mejoró su actividad interfacial.

Por lo tanto, en esta investigación se estudió de forma experimental y computacional la actividad interfacial del GO y el GO modificado químicamente con diferentes alquilaminas (FGO) en sistemas de agua y aceite. Los resultados demostraron la capacidad que tiene el GO y el FGO de modificar la tensión interfacial del sistema Agua/Tolueno, dando paso a la formación de emulsiones con diferentes características fisicoquímicas. Las simulaciones por MD permitieron analizar el comportamiento interfacial de los materiales

a nivel atómico, complementado adecuadamente los resultados experimentales obtenidos.

En el **Capítulo 1** se muestran algunas definiciones y conceptos básicos sobre los materiales basados en óxido de grafeno aplicados en los fenómenos interfaciales asociados en los procesos de emulsificación y mojabilidad. También se muestran algunos conceptos básicos para comprender las simulaciones realizadas por Dinámica Molecular.

En el **Capítulo 2** se muestra la metodología realizada para el desarrollo de la investigación. Primero, se muestra la metodología para la síntesis, caracterización y evaluación a nivel experimental de los materiales basados en óxido de grafeno. Luego, se muestra la metodología para los cálculos de tensión interfacial mediante simulaciones por Dinámica Molecular. Finalmente, se muestra la metodología para la determinación de la mojabilidad y medición del ángulo de contacto superficie-agua mediante simulaciones por Dinámica Molecular.

En el **Capítulo 3** se describen los resultados obtenidos para la parte experimental de la investigación. Se muestran los resultados de la síntesis y caracterización de los materiales y su evaluación de las propiedades interfaciales.

En el **Capítulo 4** se muestran los resultados obtenidos de las simulaciones por Dinámica Molecular para el cálculo de la tensión interfacial.

Finalmente, en el **Capítulo 5** se muestran los resultados computacionales para el cálculo del ángulo de contacto material-agua.

## ***CAPÍTULO 1***

### ***MARCO TEÓRICO***

***“Los físicos están hechos de átomos. Un físico es un intento de un átomo de entenderse a sí mismo.”***

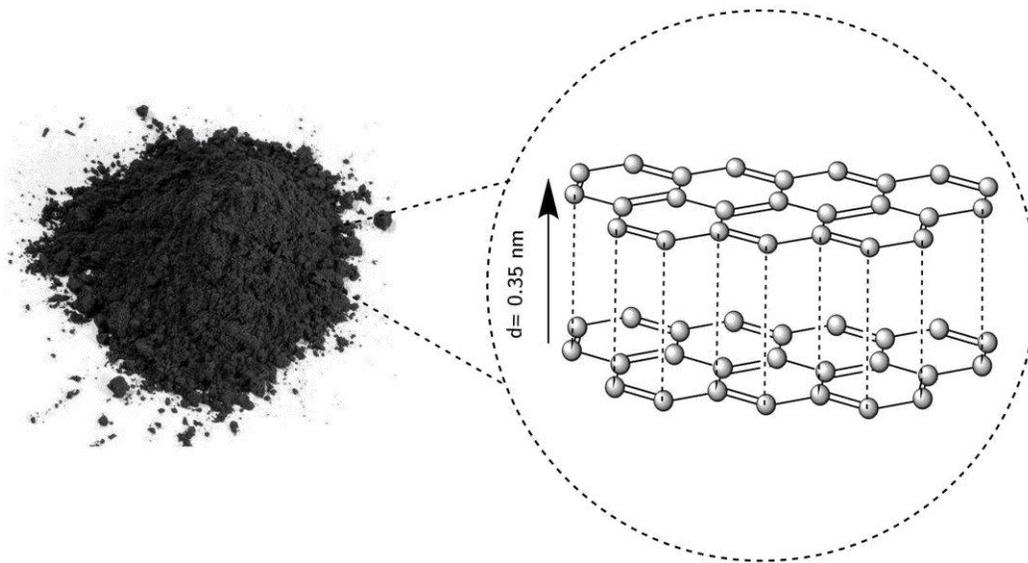
***-Michio Kaku***

## **1. Marco teórico**

### **1.1. Materiales grafénicos**

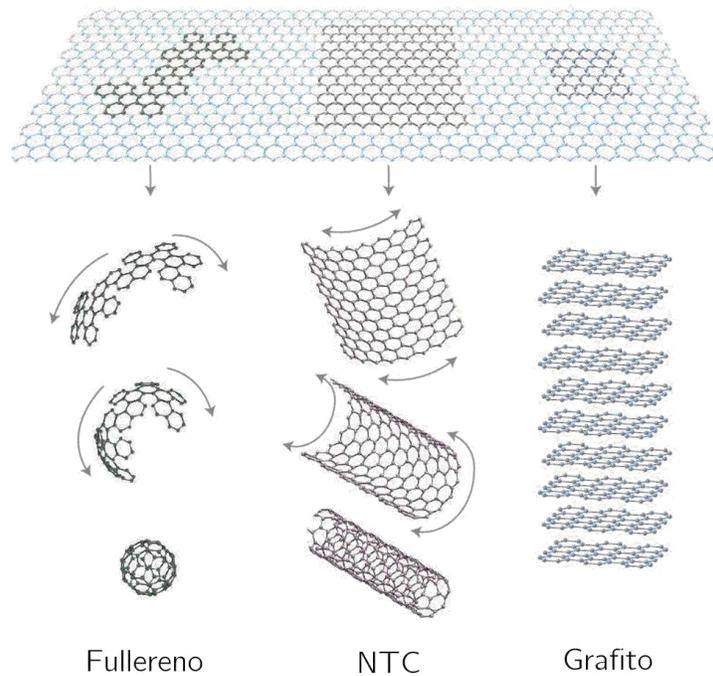
#### **1.1.1. Grafito y grafeno**

El grafito es una de las formas alotrópicas del carbono con mayor abundancia en la naturaleza a condiciones estándar de temperatura y presión. Su estructura con morfología laminar consiste en átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  enlazados covalentemente, formando una red de anillos aromáticos combinados, que interactúan de manera perpendicular al plano basal con láminas adyacentes mediante fuerzas de Van der Waals e interacciones entre orbitales p (Figura 1). A cada lámina constituyente del grafito se les conoce como grafeno (Singh, 2011).



**Figura 1.** Estructura del grafito.

Todos los alótropos conocidos del carbono poseen como estructura madre al grafeno (Figura 2). Sin embargo, a pesar de que desde el siglo XIX ya se tenía conocimiento teórico del grafeno, llama la atención el por qué se obtuvo de forma experimental hasta hace pocos años. La razón de esto es que los estudios realizados por L.Landau y R. Peierls demostraron mediante cálculos ab initio que el valor medio de las fluctuaciones térmicas de los fonones escalan logarítmicamente con el tamaño de la hoja, implicando que la estructura cristalina del grafeno se desintegre (Geim, 2009; Novoselov, 2004). Estudios posteriores mostraron que las oscilaciones en la tercera dimensión se acoplan a las oscilaciones en la superficie del cristal, lo cual estabiliza la estructura del grafeno (Barrios, 2012).



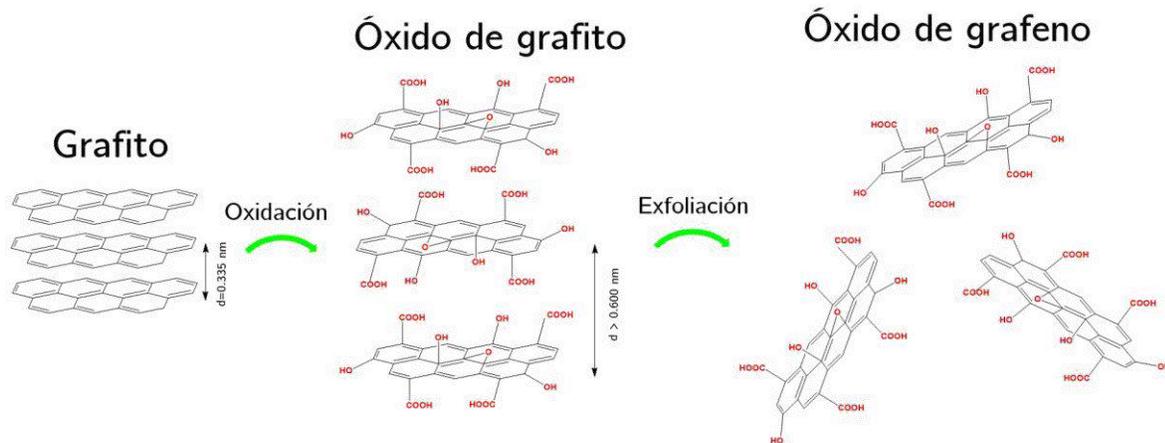
**Figura 2.** Formas alotrópicas del carbono (Geim & Novoselov, 2009).

Algunas de las propiedades que más se destacan del grafeno son las siguientes (Hernández, 2015):

- Es 200 veces más resistente que el mejor de los aceros y es más duro que el diamante.
- Posee alta elasticidad.
- En este material no hay calentamiento por transporte de carga.
- En él se presenta el efecto Hall cuántico anómalo a temperatura ambiente.
- Posee un módulo de Young del orden de los TPa, convirtiéndolo en un material capaz de soportar tensiones muy elevadas sin sufrir deformaciones plásticas.

Debido a estas espectaculares propiedades, en los últimos años se han venido desarrollando investigaciones enfocadas a la obtención de grafeno a gran escala. En general, los métodos de obtención se dividen en dos grandes grupos: métodos Top-Down y Bottom-Up (Q. Zhang, 2021). En los métodos Bottom-Up se toma como punto de partida grupos de átomos o moléculas a escala nanométrica y se construyen bloques de construcción, para eventualmente obtener una estructura más grande; ejemplos de estos métodos son el crecimiento epitaxial y la deposición química de vapor (Z. Zhang, 2019). Por otra parte, los métodos Top-Down consisten en la obtención de grafeno a partir de un precursor que lo contiene; algunos de estos métodos son la exfoliación mecánica sobre cinta adhesiva y la síntesis química.

En la síntesis química generalmente se toma al grafito como punto de partida, para posteriormente realizar un proceso de oxidación y exfoliación de las monocapas de grafeno (Figura 3). A este precursor del grafeno se le conoce actualmente como Óxido de Grafeno o GO (Dimiev, 2014). Finalmente, el GO es sometido a un proceso de reducción química o térmica para eliminar los grupos funcionales oxidados presentes en cada capa, para así obtener Óxido de Grafeno Reducido o rGO (Reduced Graphene Oxide), cuyas propiedades físicas y químicas se asemejan a las que exhibe el grafeno (Guardia, 2010).

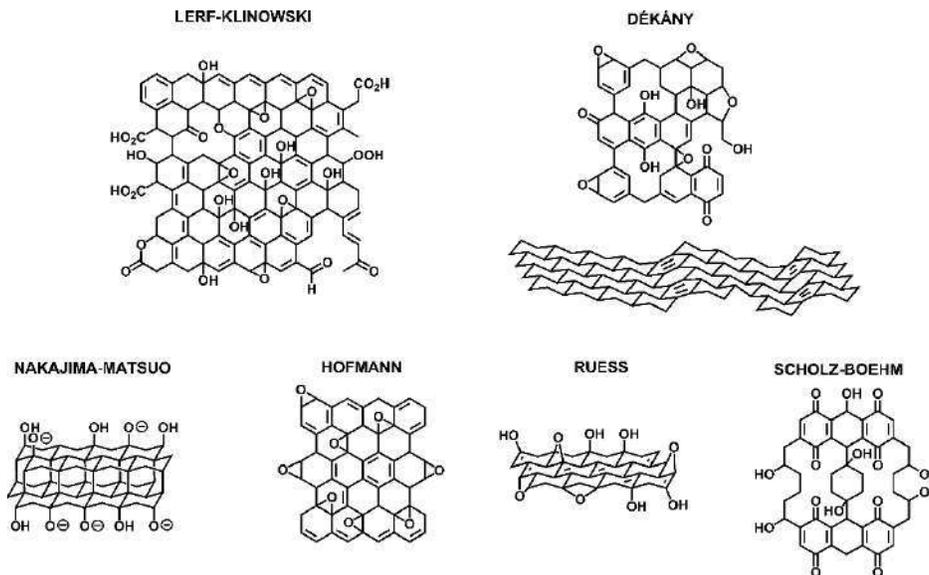


**Figura 3.** Oxidación del grafito.

### 1.1.2. Óxido de Grafeno

El Óxido de Grafeno en sí mismo ha despertado el interés de la comunidad científica, debido a que la presencia de los grupos oxigenados aumenta su reactividad química, permitiendo la funcionalización con una enorme cantidad de sustancias químicas y por lo tanto, la creación de nuevos materiales con distintas propiedades (Dreyer, 2014). Generalmente, el GO se encuentra conformado por grupos epóxido, hidroxilo y carboxilo, cuyo nivel de oxidación depende de las condiciones experimentales con las que se realiza la síntesis (He, 1996). La presencia de dichos grupos vuelve al GO en un material afín a solventes polares como el agua, a diferencia del grafeno y el rGO, cuya dispersabilidad es mayor hacia solventes no polares (Konios, 2014).

Debido a la alta sensibilidad del GO con los métodos de síntesis, a la fecha se han planteado diferentes modelos teóricos que buscan aproximarse a la estructura real de GO. Algunos de los modelos planteados son los siguientes:

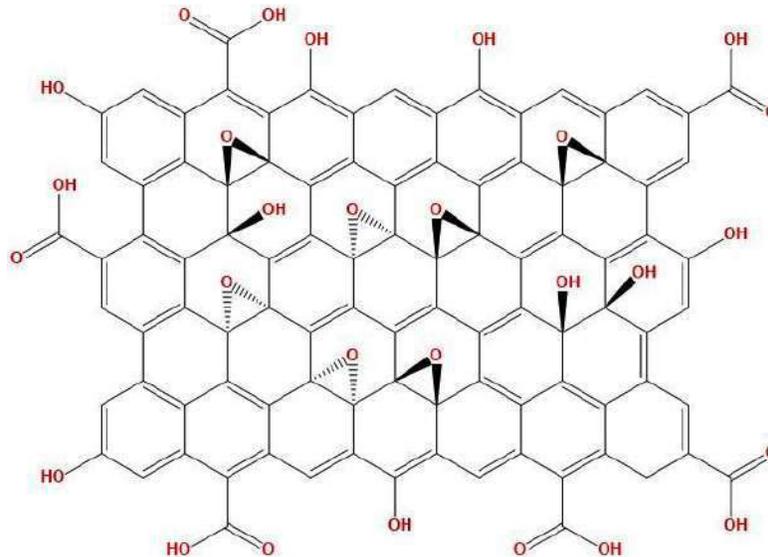


**Figura 4.** Modelos propuestos del GO (Dreyer, 2014).

Entre estos modelos, uno de los más aceptados es el de Lerf y Klinowski, el cual dice que los grupos epóxido e hidroxilo se distribuyen preferencialmente sobre el plano basal de la hoja, mientras que los grupos carboxilo se encuentran en los bordes (Siklitskaya, 2021).

Los grupos carboxilo se ionizan a  $\text{-COO}^-$  generando un aumento en las fuerzas de repulsión entre las hojas de GO, favoreciendo su dispersión en agua, mientras que los grupos hidroxilo y epóxido permiten la formación de enlaces de hidrógeno (Konkena, 2012). Estas características químicas explican su alta dispersabilidad en solventes

polares, y además permiten la creación de reacciones de amidación y sustitución nucleofílica sobre los grupos carboxilo y epóxido respectivamente.

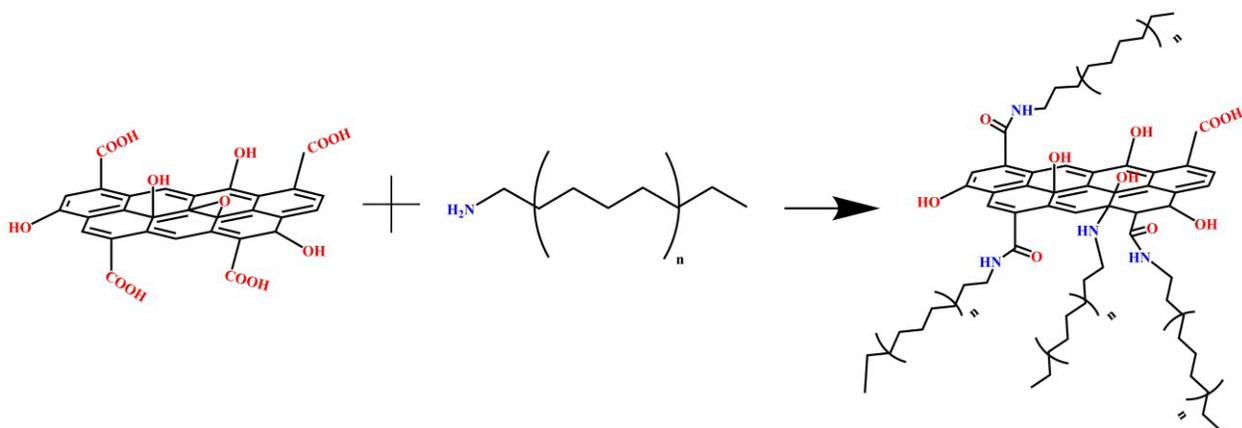


**Figura 5.** Modelo ampliado de Lerf-Klinowski.

Sin embargo, en el proceso de síntesis química del GO no todos los carbonos de la red del grafeno logran ser oxidados, de manera que el material obtenido poseerá en su estructura átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  característicos del grafeno prístino, y otras regiones tendrán hibridación  $sp^3$ . Esta estructura híbrida convierte al GO en un material anfífilo, capaz de adsorberse en la interfase de un sistema líquido-líquido para alterar sus propiedades interfaciales (Kim, 2010).

### 1.1.3. Funcionalización química del GO

La funcionalización química del GO consiste en la modificación de su estructura por la incorporación de moléculas, biomoléculas, polímeros, nanopartículas u óxidos metálicos, etc., con el fin de potencializar sus propiedades. Dicha modificación se puede realizar mediante una funcionalización covalente o no covalente (Georgakilas, 2016). Por ejemplo, en la funcionalización covalente del grafeno por agentes oxidantes para la obtención del GO ocurre un cambio de hibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$  de los átomos de carbono. Otro ejemplo es la introducción de N-alquilaminas sustituidas en la estructura del GO, la cual se da entre los grupos amino de dichas alquilaminas con los grupos carboxilo del GO mediante reacciones de amidación y por reacciones de sustitución nucleofílica con los grupos epóxido (Shanmugharaj, 2013). Un mecanismo de reacción planteado para este proceso se ilustra en la Figura 6.



**Figura 6.** Funcionalización del GO con n-alquilaminas.

Mediante este tipo de funcionalización es posible alterar la dispersabilidad del GO, pasando de un material altamente hidrofílico, a uno totalmente hidrofóbico, dependiendo

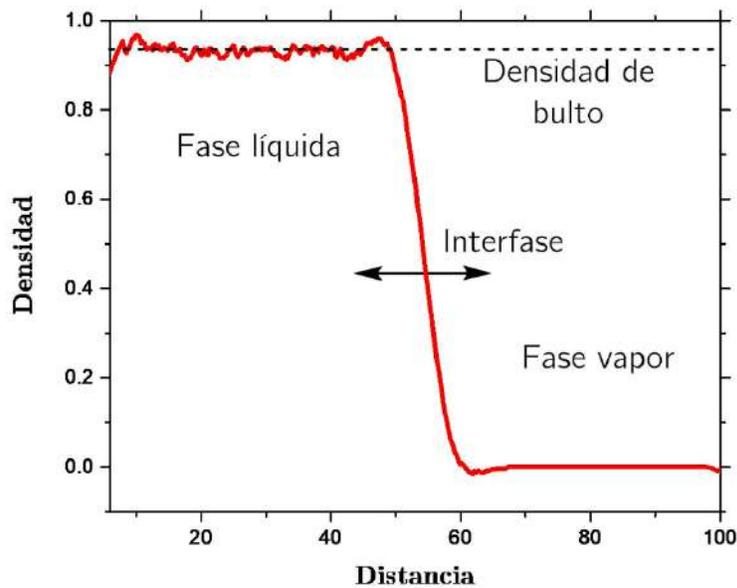
de la longitud de la cadena alifática de la alquilamina utilizada (Jang, 2014) y de la relación C/O del GO, siendo posible obtener un material anfifílico capaz de alterar las propiedades interfaciales de un sistema líquido-líquido o sólido-líquido. Por lo tanto, el GO amino modificado posee características importantes que lo convierten en un excelente candidato para la formación y/o desestabilización de emulsiones, ya que estudios recientes han mostrado que los materiales grafénicos pueden comportarse como un tensoactivo, por ejemplo, para procesos de recobro mejorado de hidrocarburos (Chen, 2018).

En la siguiente sección se muestra la teoría asociada a la fisicoquímica de los fenómenos interfaciales en procesos de emulsificación y de mojabilidad.

## **1.2 Fisicoquímica de superficies**

### **1.2.1 Superficies líquidas**

Una superficie se puede definir como una frontera que separa dos fases con un espesor bien definido. Un criterio para definir su espesor es el cambio en la densidad del líquido a medida que avanzamos desde el cuerpo del líquido hacia su fase de vapor. Este cambio no ocurre de forma abrupta, sino que va decreciendo de manera suave a medida que nos alejamos de la superficie que separa las dos fases (Figura 7).

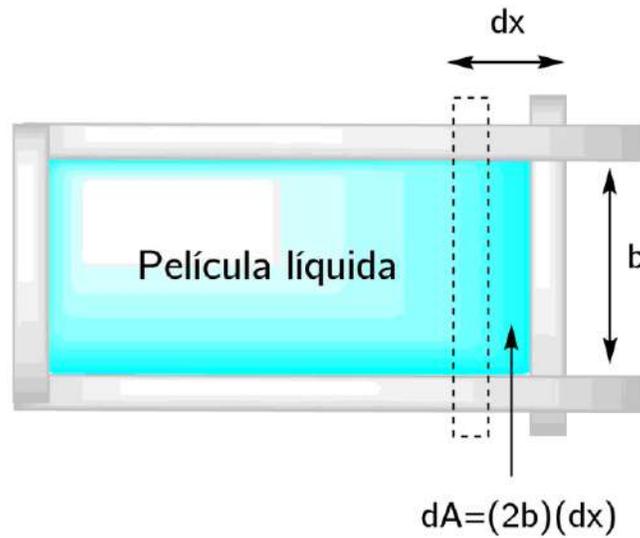


**Figura 7.** Densidad de un líquido en función de la distancia perpendicular a la superficie.

Es importante resaltar la diferencia entre una superficie y una interfase. El término superficie hace referencia a la región que separa una fase líquida o sólida de una fase vapor, mientras que el término interfase consiste en la frontera que separa las fases líquido-líquido, sólido-líquido, líquido-gas o sólido-gas (Navascues, 1979).

### 1.2.2 Tensión superficial

Una de las propiedades más importantes de todos los fluidos es la tensión superficial. Para entender su origen, consideremos una película de líquido de espesor finito (una cara frontal y posterior) confinada en un marco de pared móvil de ancho  $b$ , que se desplaza una longitud  $dx$ , como se ilustra en la Figura 8.

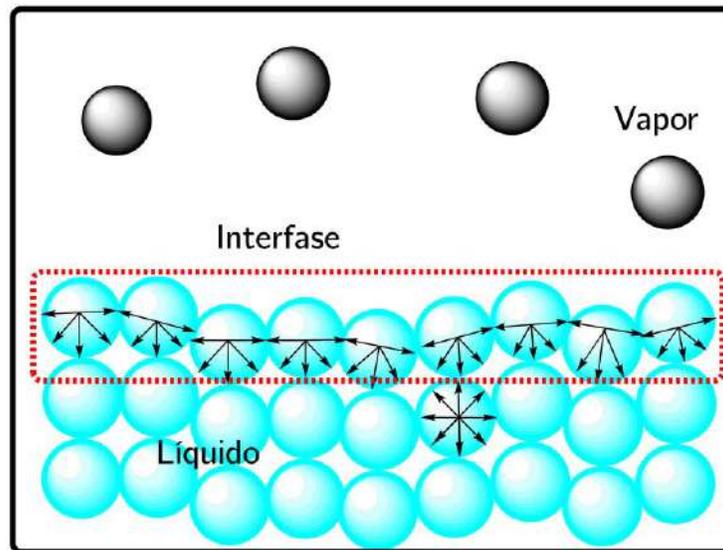


**Figura 8.** Esquema para la definición de la tensión superficial.

El trabajo  $dW$  necesario para desplazar la pared móvil una distancia  $dx$  es proporcional al diferencial de área  $dA$  creada por dicho desplazamiento. Es decir:

$$dW = \gamma dA \quad 1$$

A la constante de proporcionalidad  $\gamma$  se le conoce como tensión superficial o tensión interfacial. A nivel molecular, la tensión superficial surge por la descompensación energética que sufren las moléculas que se encuentran en la superficie o interfase de un sistema (Figura 9).

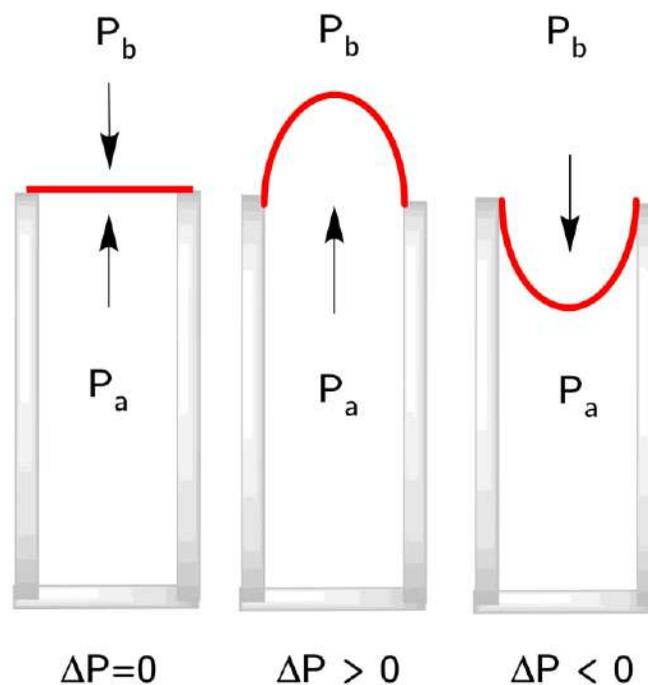


**Figura 9.** Modelo molecular de la interfase líquido-vapor.

Para las moléculas es energéticamente favorable estar rodeadas por otras, lo cual ocurre en las zonas que se encuentran en el seno de la fase líquida. Para las moléculas de la superficie (zona punteada), estas se encuentran parcialmente rodeadas por otras, de manera que existe una fuerza de tensión que minimiza el área superficial y mantiene a las moléculas de la superficie unidas. Esta es la definición mecánica de la tensión superficial; es la fuerza por unidad de longitud necesaria para aumentar el área superficial de un líquido (Marchand, 2011). Por otra parte, para compensar esta fuerza neta sobre la superficie del líquido, es necesario traer moléculas del volumen hacia la interfase del sistema. Este proceso requiere la realización de trabajo, de manera que, desde este punto de vista, la tensión superficial es la energía necesaria para llevar moléculas del seno del líquido a la interfase y así crear área superficial (M. V. Berry, 1971).

### 1.2.3. Ecuación de Young-Laplace

La tensión superficial (o interfacial) entre dos fases se puede determinar a partir de la ecuación de Young-Laplace (Berry, 2015). Esta ecuación relaciona los radios de curvatura de una superficie líquida curvada por una diferencia de presión entre la gota líquida y el medio exterior. Consideremos un tubo capilar y una membrana delgada en uno de sus extremos, como se ilustra en la Figura 10.

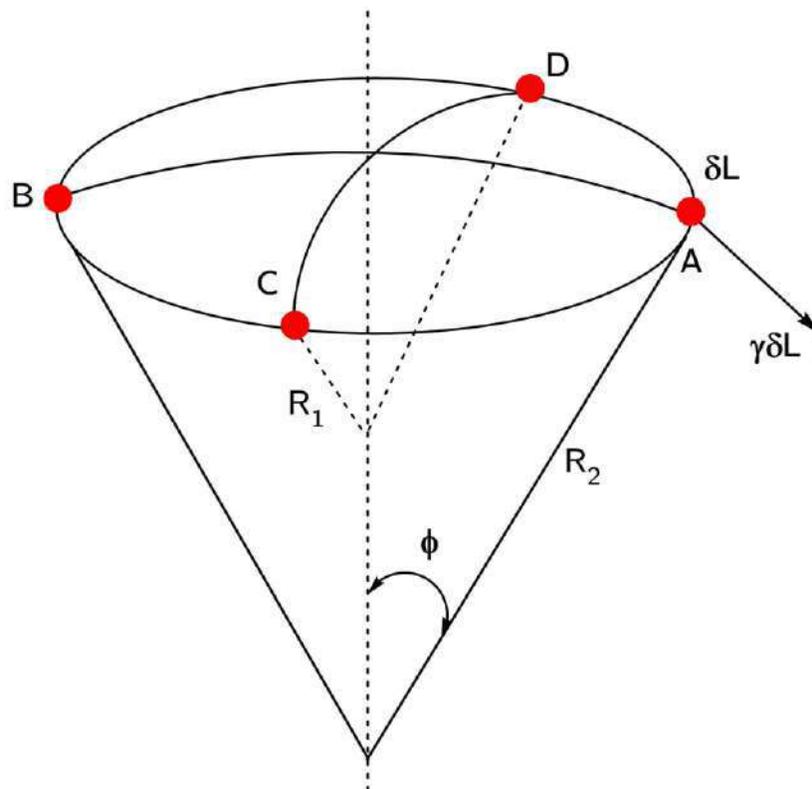


**Figura 10.** Efecto de la diferencia de presión interna  $P_a$  y externa  $P_b$  sobre una película delgada.

Para lograr curvar la superficie, es necesario que exista una diferencia de presión  $\Delta P$  entre la parte interna y externa del capilar, de manera que es posible definir matemáticamente los radios de curvatura principales  $R_1$  y  $R_2$  de esta superficie (Figura

11). Extendiendo esta idea para el caso de una gota líquida, la curvatura de dicha gota también dependerá de la tensión superficial entre la gota y la fase vapor. Si se toma un elemento infinitesimal de la superficie líquida y se impone una condición de equilibrio mecánico alrededor del contorno formado por los puntos ABCD de la superficie de la Figura 11, se llega a la expresión (Pasteur, 1941):

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad 2$$



**Figura 11.** Esquema geométrico de la superficie líquida sometida a tensión (adaptado de (Pasteur, 1941)).

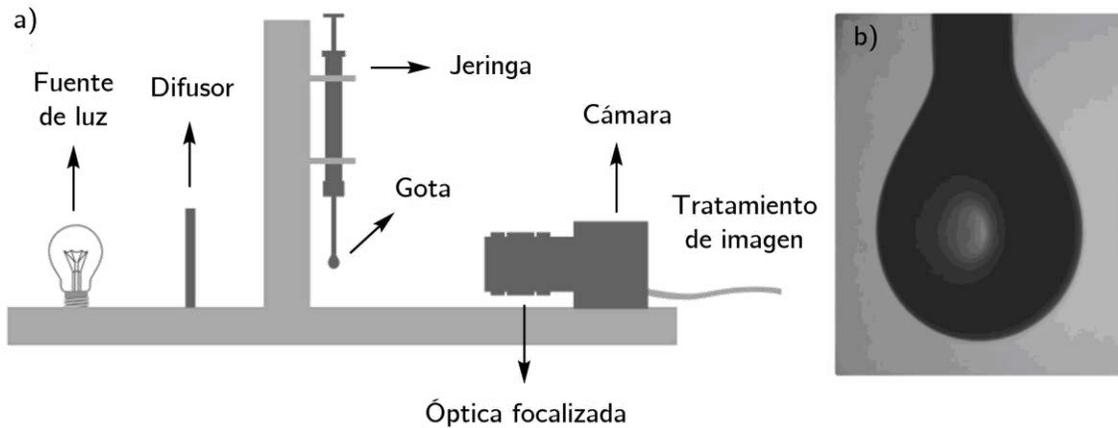
Cuando el tamaño de la estructura es tan grande que los efectos gravitacionales se comienzan a evidenciar, se deben tener en cuenta la presión hidrostática, de manera que la ecuación 2 se transforma a:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \rho g h \quad 3$$

donde  $\rho$  es la densidad del líquido,  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $h$  es la altura de la gota líquida.

#### 1.2.4. Método de la gota colgante

Entre las técnicas experimentales existentes para determinar la tensión superficial o interfacial, se destaca el método de la gota colgante (Berry, 2015). A partir de la captura del perfil de la gota líquida, es posible determinar geoméricamente el contorno y los radios de curvatura de la gota, con el fin de resolver la ecuación de Young-Laplace y así encontrar el valor de la tensión superficial o interfacial. En la figura 12 se muestra un esquema típico de esta técnica. Una vez capturada la imagen de la gota, el siguiente paso es la determinación del contorno de esta. Este proceso se logra resolviendo numéricamente el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales obtenidas a partir de la descomposición de la ecuación de Young-Laplace en coordenadas cilíndricas:



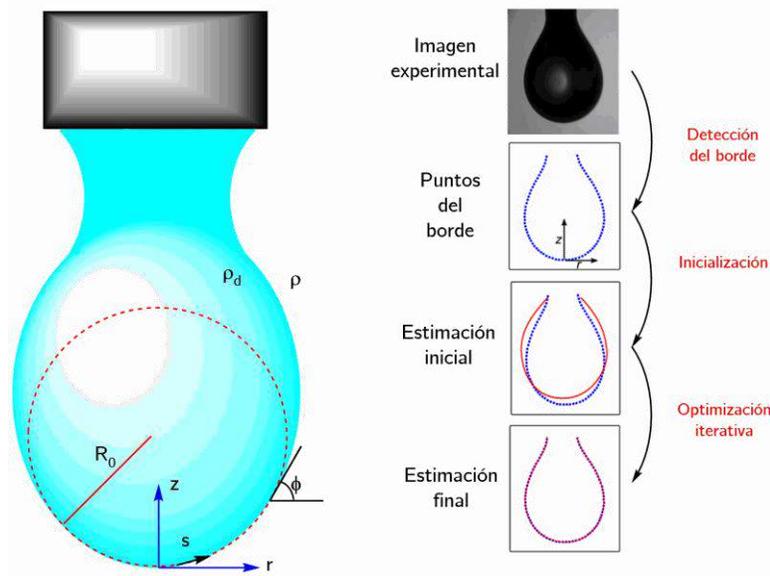
**Figura 12.** a) Esquema básico de la técnica de la gota colgante y b) Ejemplo del perfil de la gota obtenido (Adaptado de (Berry, 2015)).

$$\frac{d\phi}{d\bar{s}} = 2 - B_o\bar{z} - \frac{\text{sen}\phi}{\bar{r}}$$

$$\frac{d\bar{r}}{d\bar{s}} = \text{cos}\phi \quad 4$$

$$\frac{d\bar{z}}{d\bar{s}} = \text{sen}\phi$$

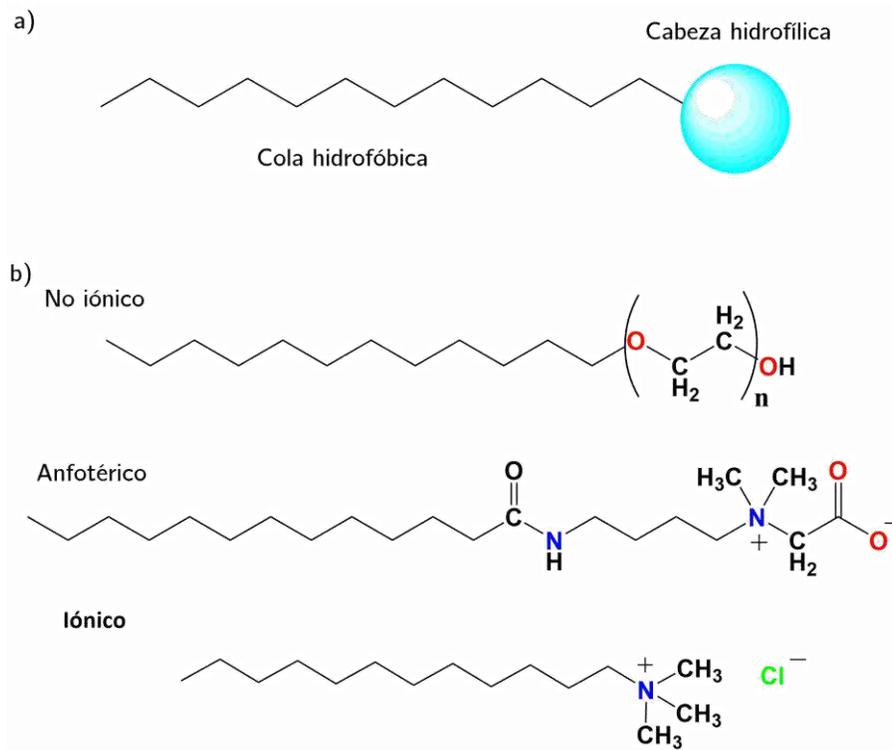
Donde la barra en los símbolos indica cantidades adimensionales escaladas por el radio de curvatura del ápice de la gota  $R_0$ ,  $r$ ,  $\phi$  y  $z$  representan las coordenadas cilíndricas y  $B_o = \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\gamma}$  es el número Bond, que indica el balance entre la tensión interfacial y las fuerzas gravitacionales. La solución numérica de este conjunto de ecuaciones acopladas se resuelve de manera iterativa, encontrando en cada iteración un perfil de contorno cada vez más aproximado al perfil real de la gota obtenida por la cámara (Figura 13).



**Figura 13.** Proceso iterativo para la obtención del perfil de contorno de la gota (Adaptado de (J. D. Berry et al., 2015)).

### 1.3. Surfactantes

Son sustancias químicas con propiedades anfífilas debido a la presencia de grupos polares (grupos cabeza) y no polares (grupos cola) en su estructura, generalmente éstos últimos corresponden a largas cadenas hidrocarbonadas (Holmberg, 2003) (Figura 14). Dependiendo del tipo de carga eléctrica del grupo polar, los surfactantes pueden ser clasificados en catiónicos, aniónicos o anfóteros (Massarweh, 2020). El carácter anfílico de los surfactantes le confiere propiedades interfaciales que dependen del equilibrio entre las características hidrofóbicas e hidrofílicas en la estructura del surfactante.



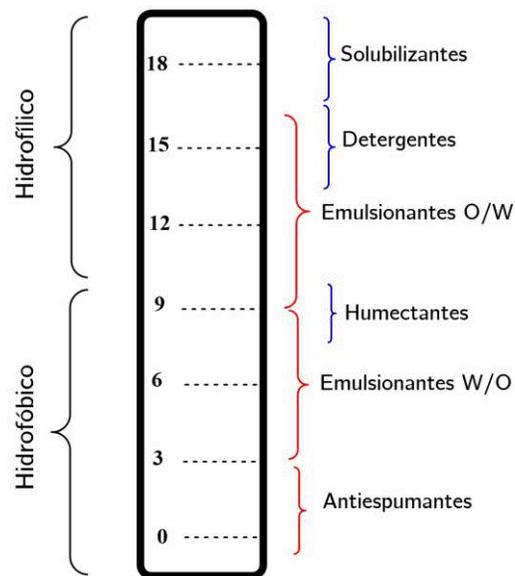
**Figura 14.** a) Modelo de surfactante típico. b) Tipos de surfactantes.

Este equilibrio o balance puede ser cuantificado mediante el cálculo del HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance), cuyo valor adimensional oscila entre 0 y 20 y da una idea tanto de la dispersabilidad del surfactante como de su actividad interfacial (Gbadamosi, 2019). Entre las diferentes ecuaciones empíricas planteadas para calcular este valor, la ecuación de Kawakami es ampliamente usada (Bağ, 2016; Ohba, 1962):

$$HLB = 7 + 11.7 \log \left( \frac{M_W}{M_O} \right) \quad 5$$

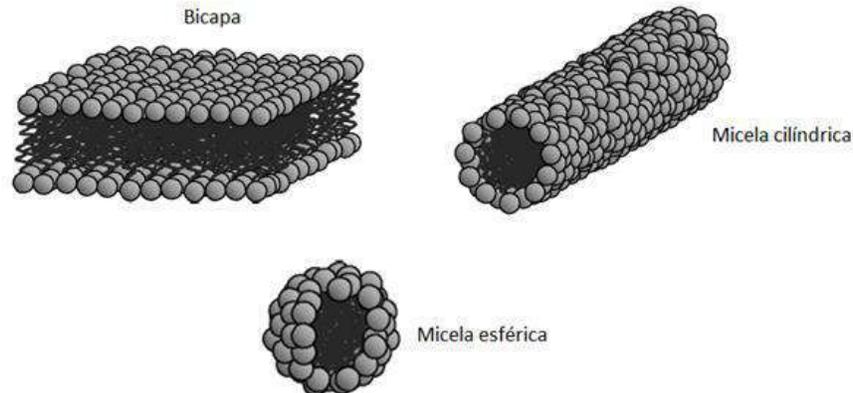
Donde  $M_W$  y  $M_O$  son las masas moleculares de los grupos hidrofílicos y lipofílicos respectivamente. El efecto sobre un sistema de dos fases inmiscibles se puede predecir

dependiendo del valor del HLB: para valores mayores que 9, los surfactantes tienden a ser dispersables en la fase acuosa, mientras que para valores menores que 9, los surfactantes son preferentemente dispersables en la fase oleosa (Figura 15).



**Figura 15.** Escala de HLB para un surfactante molecular.

Los surfactantes moleculares se pueden agregar formando bloques estructurales llamados micelas o bicapas (Hubbard, 2004). En general, estas estructuras se pueden clasificar en dos grupos: el primero, consta de agregados discretos con forma esférica, prolata o cilíndrica. El segundo consta de autoensambles donde los agregados están conectados a distancias macroscópicas en una, dos o tres dimensiones (Figura 16).



**Figura 16.** Algunas formas de agregación de los surfactantes (Hans-Jürgen Butt, 2003).

Las condiciones termodinámicas del sistema en el que se encuentre un surfactante pueden afectar considerablemente su comportamiento fisicoquímico, por ejemplo, salinidad, altas temperaturas, altas presiones, etc. Para el caso de surfactantes no iónicos, la salinidad no afecta considerablemente su efecto interfacial, mientras que en los surfactantes iónicos ocurre una atenuación de la interacción entre las cargas de las moléculas, que pueden afectar su agregación. Para la mayoría de surfactantes iónicos, la dispersabilidad aumenta a partir de cierto valor crítico de temperatura (temperatura de Krafft), mientras que para los surfactantes no iónicos, ocurre un efecto contrario; a partir de cierto punto (punto nube), la dispersabilidad del surfactante disminuye considerablemente (Belhaj, 2020).

Dependiendo de la estructura química, algunos surfactantes poseen la capacidad de adsorberse en la interfase agua/aceite o dispersarse en alguna de estas dos fases para

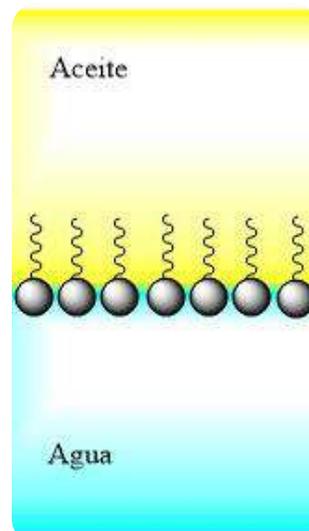
formar estructuras organizadas. Estas dos propiedades son el principio fundamental para la formación de emulsiones.

Adsorción: las moléculas del surfactante se ubican en la interfase de los fluidos inmiscibles, de manera que el grupo hidrofílico interacciona con la fase acuosa y el grupo hidrofóbico con la fase oleosa. Debido a que la materia en general tiende a estar en el mínimo estado de energía, los surfactantes deben ubicarse en la interfase de un sistema inmisible, debido a que en dicha posición las moléculas poseen menor energía libre. Para disminuir dicha energía y que el sistema sea estable, las moléculas del surfactante se desplazan espontáneamente desde el seno de la fase en la que se encuentran dispersas hasta la interfase.

Asociación: Cuando las moléculas de surfactante saturan por completo la interfase del sistema, las moléculas fuera de dicha posición experimentan interacciones repulsivas con las moléculas de cada fase, de manera que para poder contrarrestar dicha fuerza las moléculas tienden a formar agregados moleculares llamados micelas (Mohamed, 2018).

### 1.3.1. Efecto hidrofóbico

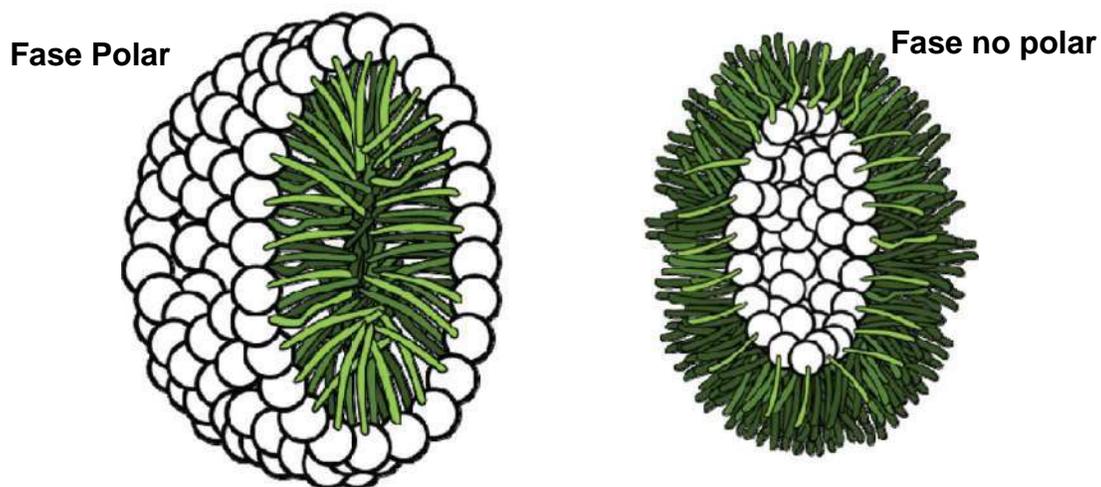
Cuando los surfactantes se incorporan en un sistema de dos fases inmiscibles, estos pueden distribuirse de manera ordenada, formando estructuras de agregación. Mientras esto ocurre, la zona hidrófoba del surfactante puede distorsionar la distribución de los puentes de hidrógeno en el agua, formando una red de puentes de hidrógeno que rodean dicha zona. A este efecto se le conoce como efecto hidrofóbico (Jensen, 2004). Este efecto provoca una disminución local de la entropía de las moléculas y por lo tanto un aumento en la energía libre total del sistema. Cuando las moléculas del surfactante logran ubicarse en la interfase del sistema, las moléculas de agua involucradas en el efecto hidrofóbico se liberan, compensando la disminución local de la entropía. Este reordenamiento ocasiona que la zona polar de las moléculas de surfactante se ubique hacia la zona acuosa, mientras que la zona no polar del surfactante se orienta hacia la zona oleosa (Figura 17).



**Figura 17.** Orientación de las moléculas surfactantes en la interfase del sistema agua/aceite.

### 1.3.2. Micelas

Las micelas son polímeros de asociación en las que la parte hidrofóbica de cada molécula surfactante se orientan hacia la fase no polar, y la parte hidrofílica queda en contacto directo con la fase polar. Lo anterior, restringe las interacciones energéticamente desfavorables y permite la solvatación de los grupos polares del surfactante (Páez, 2018).



**Figura 18.** Micela Directa (Izquierda) y micela inversa (Derecha). Tomado de (Abdeldaim, 2018)

El proceso de formación de micelas se conoce como micelización y para que se dé, es necesario alcanzar cierta concentración de surfactante, conocida como la concentración micelar crítica (CMC) (Chakraborty, 2011) (Figura 19). El análisis termodinámico del proceso de micelización, se basa en la teoría de Gibbs. Para el caso de surfactantes no iónicos, el modelo de separación de fases dice que, a bajas concentraciones de surfactante, el potencial químico del surfactante dispersado es descrito por:

$$\mu_{surf}(solvente) = \mu_{surf}^0 + RT\ln(s) \quad 6$$

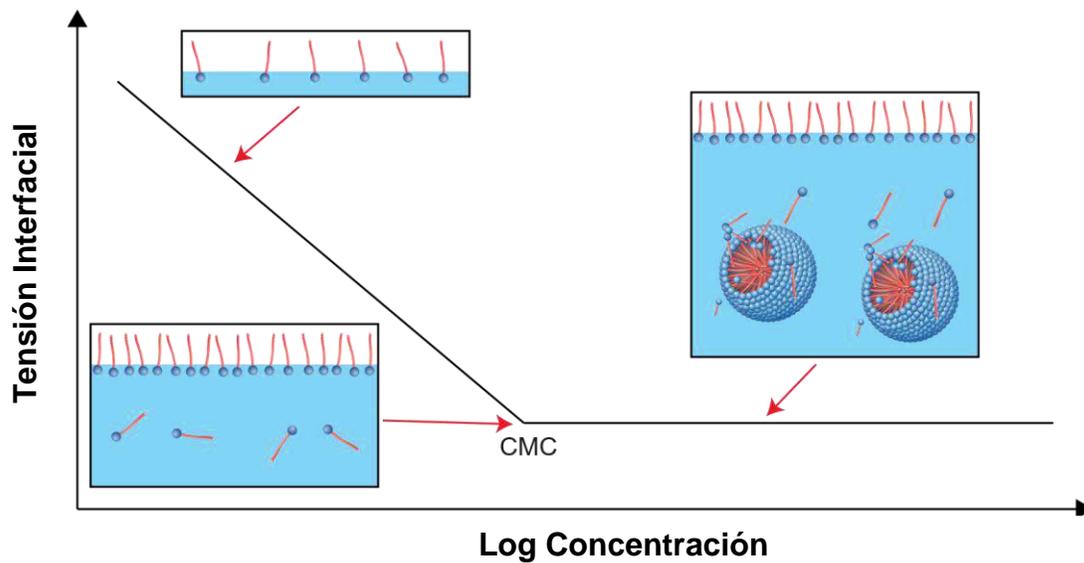
donde  $\mu_{surf}(solvente)$  es el potencial químico efectivo de una solución diluida a condiciones estándar,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  es la temperatura y  $s$  es la concentración de surfactante. Cuando la concentración de surfactante alcanza al valor de la CMC, el potencial químico del surfactante en una micela es igual que el potencial químico del surfactante disuelto en la solución:

$$\mu_{surf}(micela) = \mu_{surf}^0 + RT\ln(CMC) \quad 7$$

Mediante la ecuación 7, es posible encontrar el cambio en la energía de Gibbs por mol  $\Delta G_m$  en el proceso de micelización:

$$\Delta G_m^{micela} = \mu_{surf}(micela) - \mu_{surf}^0 = RT\ln(CMC) \quad 8$$

En general, los valores de  $CMC$  se encuentran por debajo de 1 M, de manera que de acuerdo con la expresión 8, el cambio en la energía de Gibbs es un valor negativo, es decir, que el proceso de micelización es espontáneo (Butt, 2003; Navascues, 1979).



**Figura 19.** Determinación de la concentración micelar crítica de un surfactante. Adaptado de (DataPhysics-Instruments, 2023).

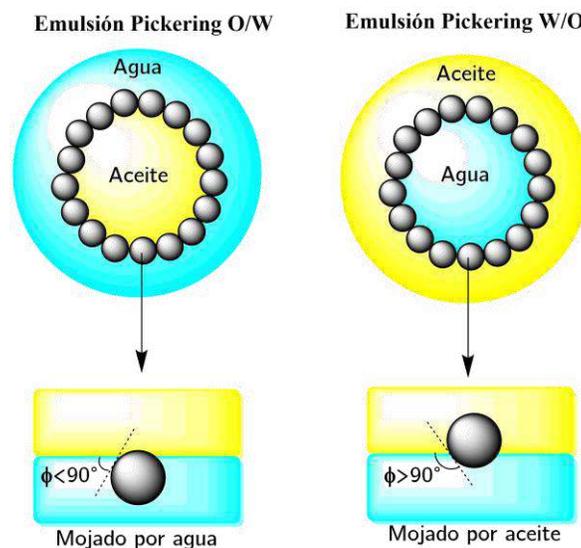
Como se mencionó previamente, es posible que una de las fases quede inmersa en el seno de la otra, dando origen a la formación de micelas directas o inversas (Figura 18). Una forma simple de predecir el tipo de micela y emulsión formada es mediante el cálculo del HLB. Este parámetro está soportado por la regla de Bancroft, que dice que el tipo de emulsión formada depende de la preferencia del surfactante hacia alguna de las fases, de manera que la fase continua de la emulsión es determinada por la fase a la que el surfactante es dispersable (Bancroft, 1913).

#### 1.4. Emulsiones

Una emulsión es un sistema coloidal formado entre dos fases inmiscibles o parcialmente miscibles en presencia de un surfactante o tensoactivo, donde una de ellas (fase dispersa) se encuentra inmersa en la otra (fase continua) en forma de gotas muy finas (Schramm, 2006). Dependiendo del valor del HLB, las emulsiones pueden ser de aceite en agua o directas (Oil-in-Water o O/W), de agua en aceite o inversas (Water-in-Oil o W/O) o mixtas (Mizuhara, 2020). En un sistema de dos fases inmiscibles, la dispersión en forma de gotas de una fase en la otra ocasiona un aumento del área interfacial, dando como resultado un aumento en la energía libre interfacial y por lo tanto un aumento en la tensión interfacial. Luego, la dispersión coloidal producida será termodinámicamente inestable, haciendo que las gotas dispersas sufran coalescencia y la fases nuevamente vuelven a separarse (Ho, 2022). Sin embargo, esto puede cambiar agregando un agente emulsionante o surfactante, lo cual hace que la tensión interfacial líquido-líquido disminuya y puede mejorar las propiedades mecánicas y reológicas de la interfase, dando a la emulsión mayor resistencia a la coalescencia y la floculación (Verdegan, 1989). La mayoría de las emulsiones no se forman de manera espontánea, por lo que es necesario adicionar algún tipo de energía externa para estimular el proceso emulsificación. Las emulsiones directas o inversas no están en un equilibrio termodinámico perfecto, de forma que al modificar la temperatura, pH, concentración de surfactante, entre otros, puede darse el fenómeno conocido como inversión de fase, que consiste en la transición desde una emulsión O/W hacia una emulsión W/O o viceversa (Kumar, 2015).

### 1.4.1. Emulsiones Pickering

Las emulsiones Pickering son emulsiones estabilizadas por partículas sólidas coloidales, las cuales al igual que los surfactantes, pueden adsorberse en la interfase del sistema (Sacanna, 2007). La función principal de dichas partículas es evitar la coalescencia de las gotas constituyentes de la fase dispersa para estabilizar la emulsión. Para el caso de partículas sólidas esféricas, esto se logra mediante un mecanismo de barrera estérica que se origina debido a la formación de una película sólida en la interfase, donde las partículas sólidas se encuentran densamente empaquetadas (Figura 20).



**Figura 20.** Características y mojabilidad de emulsiones Pickering.

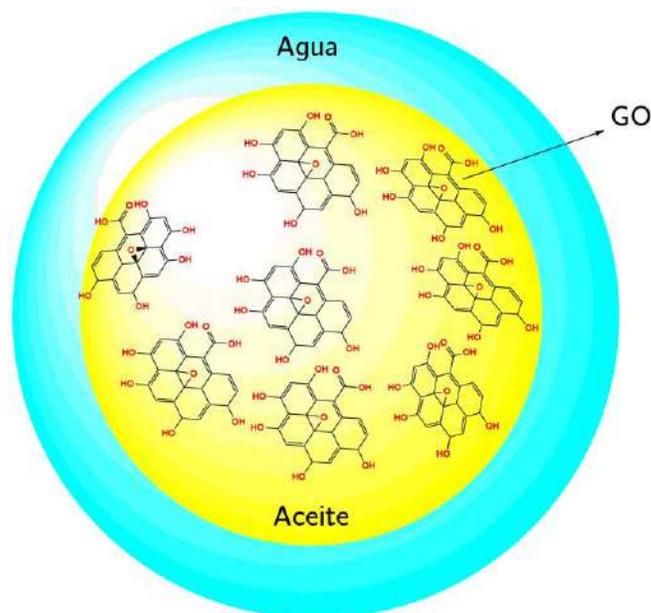
La integridad de la barrera estérica está determinada por la irreversibilidad del anclaje de las partículas en la interfase, es decir, dicha magnitud es proporcional a la cantidad de energía necesaria para remover las partículas de esta. Por ende, la emulsión será más estable cuanto mayor sea la cantidad de energía requerida para ello (Taherpour, 2018).

Para partículas sólidas no esféricas, este mecanismo de estabilización no solo se relaciona con la barrera estérica, sino que también puede ser el resultado de las fuerzas capilares de éstas sobre la interfase, inducidas por la forma de dichas partículas. Además de la forma de las partículas, el comportamiento Pickering de las mismas también depende de la concentración, el tamaño, la mojabilidad, las interacciones entre ellas y el pH del sistema (Yang, 2017).

Entre los factores anteriormente mencionados, se ha demostrado que la humectabilidad de la partícula es un factor clave en el tipo de emulsión Pickering y sus propiedades. Por ejemplo, la fase dispersa y la fase continua se definen con base en cuál de los dos fluidos moja más a las partículas, siendo así, que el líquido más humectante se convierte en la fase continua y el otro en la fase dispersa. Así mismo, el valor del ángulo de contacto trifásico determinará si se forman emulsiones O/W o W/O, de manera que si el valor de éste es inferior a  $90^\circ$  medido hacia la fase acuosa, se formarán emulsiones O/W y si es mayor a  $90^\circ$  serán W/O (Figura 20). No obstante, cuando el valor de dicho ángulo sea ligeramente mayor o menor que  $90^\circ$  la partícula podrá actuar como un estabilizador Pickering óptimo (Melorose, 2015).

La diferencia más evidente entre una emulsión convencional y una emulsión Pickering es que la primera se estabiliza mediante surfactantes moleculares, mientras que en la segunda se emplean partículas coloidales para lograr dicha estabilización (Gbadamosi et al., 2019). En el caso del GO, el comportamiento Pickering depende de la proporción de zonas hidrófilas e hidrófobas, de manera que si dicha proporción se encuentra

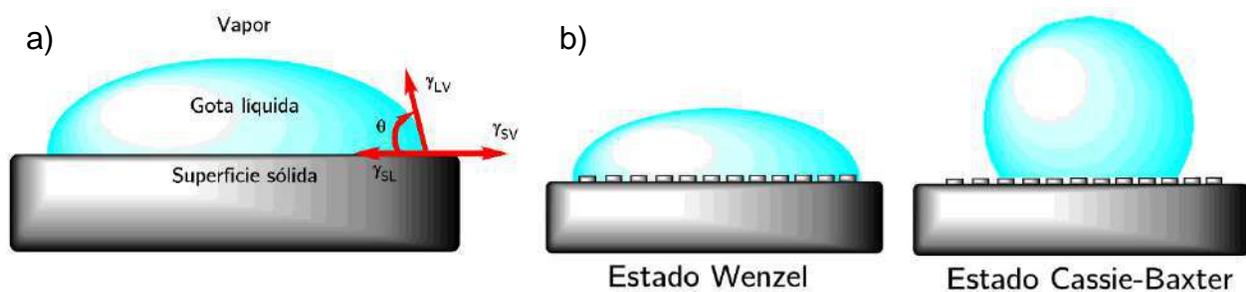
balanceada, el GO podría actuar como un estabilizador Pickering y será adsorbido con mayor facilidad en la interfase del sistema líquido-líquido (Kim et al., 2010). Debido al carácter anfifílico y a la morfología bidimensional del GO y dependiendo de las condiciones termodinámicas del sistema en el que se encuentre, este puede comportarse como un surfactante molecular o como una partícula coloidal (McCoy et al., 2019). Como surfactante molecular puede actuar como dispersante, ayudando a dispersar diversos materiales hidrófobos en solventes polares. Como partícula coloidal puede ubicarse en la interfase del sistema induciendo la formación de gotas sobre la fase continua, contribuyendo a la estabilidad de la emulsión. Además, las láminas de GO pueden formar una estructura densa que cubre parcial o totalmente la superficie de las gotas, evitando así el contacto entre estas con la fase continua, lo que evita la coalescencia (Figura 21). El tamaño y forma de las gotas pueden depender de la concentración del GO, temperatura, pH, salinidad, entre otros (Gamot et al., 2017).



**Figura 21.** Modelo de gota estabilizada por GO.

### 1.5. Mojabilidad y ángulo de contacto

La determinación del ángulo de contacto es una de las herramientas indispensables para el estudio y caracterización de superficies (Law, 2015). En los fenómenos que involucran actividades interfaciales y emulsiones, la medición de este ángulo permite conocer la afinidad de los materiales hacia la fase de interés. El ángulo de contacto puede ser obtenido a partir del perfil de una gota líquida depositada sobre la superficie del material, como se ilustra en la Figura 22a.



**Figura 22.** a) Definición del ángulo de contacto. b) Posibles estados de mojabilidad.

Considerando que la gota líquida se encuentra en equilibrio mecánico, Thomas Young estableció una relación entre el ángulo de contacto con las tensiones interfaciales presentes en el sistema:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad 9$$

donde  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  y  $\gamma_{LV}$  son las tensiones interfaciales sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor respectivamente, y  $\theta$  es el ángulo de contacto estático (Spika, 1987). Si el ángulo

de contacto es menor que  $90^\circ$ , la superficie es mojada por el líquido, y si el ángulo es mayor que  $90^\circ$ , la superficie no es mojable por dicho líquido (Schuster et al., 2015). Las características morfológicas de la superficie sobre la cual cae la gota afectan su estado dinámico. Dependiendo de la rugosidad de la superficie, es posible clasificar el estado de mojabilidad en dos tipos: Wenzel y Cassie-Baxter (Seo et al., 2015). En el modelo Wenzel, el líquido moja completamente cada área de la superficie rugosa, mientras que en el estado Cassie-Baxter el líquido no penetra las ranuras o poros creados por la rugosidad (Figura 22b).

En el modelo Wenzel, el ángulo de contacto aparente sobre una superficie rugosa totalmente mojada viene dada por:

$$\cos \theta_a = \lambda \cos \theta_Y \quad 10$$

donde  $\theta_a$  es el ángulo de contacto aparente,  $\theta_Y$  es el ángulo de contacto de Young y  $\lambda$  es el factor de rugosidad que determina la relación entre el área de la superficie sólida real respecto al área aparente. Según el modelo Cassie-Baxter, cuando un líquido moja una superficie porosa, se puede formar algunos paquetes de aire y la interfase sólido-líquido se convierte en una interfase compuesta. En este caso, el ángulo de contacto aparente se calcula a partir de la ecuación:

$$\cos \theta_{CB} = f \cos \theta + f - 1 \quad 11$$

donde  $\theta_{CB}$  es el ángulo Cassie-Baxter y  $f$  es la fracción de área sólido-líquido.

## 1.6. Dinámica Molecular

La dinámica molecular es un método computacional que permite analizar las interacciones entre átomos y moléculas desde el punto de vista clásico (Hollingsworth, 2018). Consiste en la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton para cada átomo, teniendo en cuenta las interacciones intermoleculares e intramoleculares del sistema. En dinámica molecular, la evolución en el tiempo de un sistema de  $N$  partículas viene descrita por la segunda ley de Newton:

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{d^2r_i}{dt^2} = -\nabla_i E(\mathbf{r}^N) \quad 12$$

donde  $P_i$  es el vector momentum del  $i$ -ésimo átomo y  $E(\mathbf{r}^N)$  es la energía potencial total del átomo con posición  $r_i$ . Una forma de resolver este conjunto de  $3N$  ecuaciones diferenciales parciales acopladas es mediante la integración numérica por el método Verlet, para así obtener la trayectoria de los átomos en función del tiempo (Grubmüller et al., 1991). En este método, la ecuación de la posición y velocidad para cada átomo en función del tiempo se describe mediante las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{f(t)}{2m} \delta t^2 \\ \mathbf{v}(t + \delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{f(t+\delta t)+f(t)}{2m} \delta t \end{aligned} \quad 13$$

donde  $\delta t$  representa el paso de tiempo,  $v(t)$  es la velocidad de la partícula y  $\frac{f(t)}{m}$  es la aceleración. La ecuación 13 representa la base de algoritmo Verlet para simulaciones en dinámica molecular. Un esquema general del algoritmo es el siguiente:

- Dada la posición y velocidad de la partícula en el instante  $t$ , se computan las fuerzas sobre cada átomo usando el campo de fuerza.
- Se actualizan las posiciones a partir de la ecuación 14.
- Se actualizan parcialmente las velocidades a partir de las fuerzas actuales:

$$v \leftarrow v + \frac{f}{2m} \delta t \quad 14$$

- Computar las nuevas fuerzas para el instante  $f(t + \delta t)$  a partir de las nuevas posiciones  $r(t + \delta t)$ .
- Finalizar la actualización del arreglo de velocidades con la ecuación 14.
- Regresar al paso 1.

A partir del concepto de ensamble termodinámico, es posible determinar propiedades macroscópicas de un sistema mediante la información obtenida a nivel microscópico (Horn, 2003). De manera general, una simulación por dinámica molecular consta de los siguientes pasos (Braun et al., 2019):

- Definición de una configuración inicial, estableciendo las posiciones y velocidades de cada átomo en el sistema.
- Definición del campo de fuerza a utilizar.
- Establecer condiciones y parámetros termodinámicos del sistema (temperatura, presión, energía, volumen, densidad, tiempo, paso de tiempo, condiciones de frontera, etc).
- Minimización de la energía y la fuerza total del sistema.

- Etapa de equilibrio usando un ensamble microcanónico (NVE), canónico (NVT) o isotérmico-isobárico (NPT).
- Etapa de producción: cálculo de la variable física de interés.

### 1.6.1. Campo de Fuerza

En dinámica molecular existen distintos campos de fuerza que permiten describir las interacciones intramoleculares e intermoleculares de un sistema dado (Monticelli, 2013). La diferencia entre un campo de fuerza u otro radica en la función matemática de la energía potencial para describir la interacción. En esta investigación se mostrará brevemente el campo de fuerza OPLS-AA, el cual fue utilizado en todas las simulaciones (Jorgensen et al., 1996).

**Tensión de enlaces:** Para encontrar una forma de describir las interacciones por tensión en los enlaces, es útil considerar cómo cambia la energía de un enlace en términos de su longitud. La energía de un enlace es más baja en una longitud de equilibrio. Si el enlace se comprime, las nubes de electrones de los dos átomos que lo forman se superpondrán gradualmente. Esto conduce a un rápido aumento de energía. Si el enlace se estira más allá del equilibrio, la energía comienza a aumentar, hasta al punto en el que los átomos se disocian (Khalid, 2011). Para pequeñas desviaciones de la longitud del enlace de equilibrio, la energía  $E(r)$  se puede escribir como una expansión de Taylor en  $r - r_0$ , donde  $r_0$  representa la longitud del enlace de equilibrio:

$$E(r) = E(r_0) + \left. \frac{dE}{dr} \right|_{r=r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2E}{dr^2} \right|_{r=r_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3E}{dr^3} \right|_{r=r_0} (r - r_0)^3 + \dots 15$$

Para pequeños estiramientos, la expresión 15 se trunca en  $(r - r_0)^2$ . Esto se llama aproximación armónica. Cuando la energía es  $E(r) = 0$ , es decir  $r = r_0$ , la primera derivada respecto a  $r$  es igual a 0, conduciendo a la ecuación del potencial armónico:

$$E_{tensión}(r) = \frac{1}{2} K (r - r_0)^2 \quad 16$$

donde  $K = \frac{d^2E}{dr^2}$  es la constante de fuerza.

**Flexión de enlaces:** La flexión del ángulo de enlace también se puede modelar a partir del potencial armónico descrito previamente:

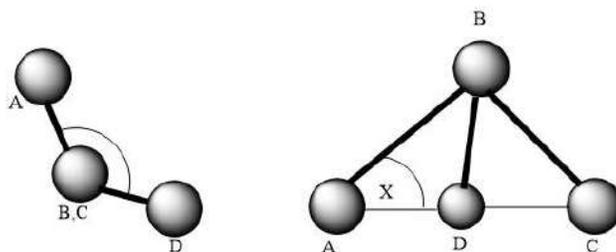
$$E_{flexión}(\theta) = \frac{1}{2} K_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad 17$$

donde  $K_{\theta}$  es la constante de fuerza de flexión del ángulo,  $\theta$  es el ángulo de enlace real y  $\theta_0$  es el ángulo de equilibrio formado por tres átomos enlazados consecutivos. La energía necesaria para distorsionar un ángulo fuera del equilibrio es mucho menor que la necesaria para distorsionar un enlace, por lo que las constantes de fuerza de flexión tienden a ser más pequeñas que las de estiramiento.

**Torsiones propias e impropias:** Las interacciones del ángulo de torsión son diferentes a las interacciones de estiramiento y flexión, ya que las barreras de rotación internas son bajas en comparación con las otras interacciones, lo que significa que los cambios en los ángulos diedros pueden ser grandes. Además, el potencial de torsión  $E_{propio}$  es periódico a través de una rotación de  $360^\circ$ . Esto implica que sería inapropiado aproximar el potencial  $E_{propio}$  mediante una serie de Taylor. Adicionalmente, este potencial puede adoptar formas muy diferentes dependiendo de los átomos que lo formen. Por lo tanto, la forma funcional elegida debería poder modelar una amplia variedad de potenciales distintos. Para el campo de fuerza OPLS-AA, este tipo de interacción se modela a partir de la siguiente expresión:

$$E_{propio}(\tau) = \frac{1}{2} \sum V_n \cos(n\tau) \quad 18$$

donde  $V_n$  son las constantes de fuerza de rotación torsional y  $\tau$  es el ángulo torsional real. El número de términos necesarios en la serie de Fourier depende de la complejidad del potencial torsional y de la aproximación deseada. Otro tipo de interacción torsional es aquella que ocurre fuera del plano de interacción. Si tomamos cuatro átomos (A, B, C, D) que forman tres ángulos (ABC, ABD y CBD), entonces se requiere un costo energético para poder desplazar al átomo B fuera del plano formado por A, C y D (Figura 23).



**Figura 23.** Definición del ángulo de torsión  $\tau$  (izquierda) y flexión  $\chi$  (derecha).

Usualmente, esta energía necesaria para lograr el desplazamiento se calcula mediante el siguiente potencial:

$$E_{impropio} = \frac{1}{2} K_{\chi} (\chi - \chi_0)^2 \quad 19$$

donde  $\chi$  es el ángulo entre el plano que contiene los átomos A,C,D y los enlaces AB, BC y CD.

### 1.6.2. Interacciones no enlazantes

Las interacciones no enlazantes se presentan entre átomos pertenecientes a una misma molécula o entre átomos de moléculas distintas. Generalmente, las interacciones no enlazantes se dividen en dos tipos: interacciones electrostáticas e interacciones de Van der Waals.

**Interacción electrostática:** La interacción electrostática surge debido a la distribución de cargas en una molécula. Un ejemplo simple es la molécula de fluoruro de hidrógeno (HF), donde el átomo de hidrógeno es ligeramente positivo y el flúor es ligeramente negativo. Dentro del marco del campo de fuerza, esta distribución desigual de carga se

puede modelar colocando cargas puntuales en cada uno de los sitios atómicos. Debido a la conservación de la carga de una molécula neutra, la carga total debe ser igual a cero. Así, en el ejemplo anterior tendríamos  $Q_H = Q_F$ . La interacción entre estas cargas puntuales generalmente se modela mediante el potencial de Coulomb:

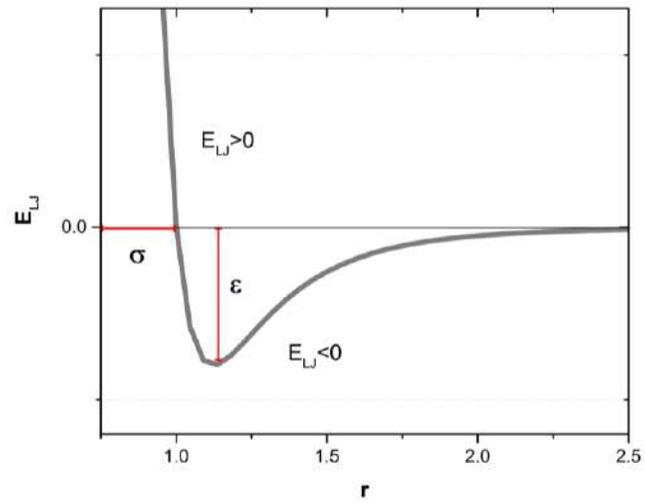
$$E_{Coulomb} = k \frac{Q_1 Q_2}{r} ; r < r_c \quad 20$$

donde  $k$  es la constante de Coulomb,  $Q_1$  y  $Q_2$  son los pares de cargas puntuales,  $r$  es la distancia de separación entre cargas y  $r_c$  es una distancia de corte límite que anula la interacción (Liu, 2021).

**Interacciones de Van der Waals:** Las interacciones de Van der Waals representan a todas aquellas interacciones de atracción y repulsión entre los átomos, que no están consideradas en el potencial eléctrico; es decir, interacciones de dispersión, repulsión, inducción, entre otras (Tee et al., 1966). El potencial de Lennard-Jones 12-6 es uno de los modelos computacionales más utilizados para representar las interacciones de Van der Waals. La forma de este potencial viene descrita en la siguiente ecuación:

$$E_{LJ} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad 21$$

donde  $\varepsilon$  es la profundidad del pozo de potencial y  $\sigma$  es la distancia de separación interatómica donde las fuerzas de atracción y repulsión están equilibradas, tal que  $E_{LJ} = 0$  (Figura 24).



**Figura 24.** Potencial de Lennard-Jones 12-6.

## **CAPÍTULO 2**

### **METODOLOGÍA**

*“Un sutil pensamiento erróneo puede dar lugar a una indagación fructífera que revela verdades de gran valor.”*

*-Isaac Asimov-*

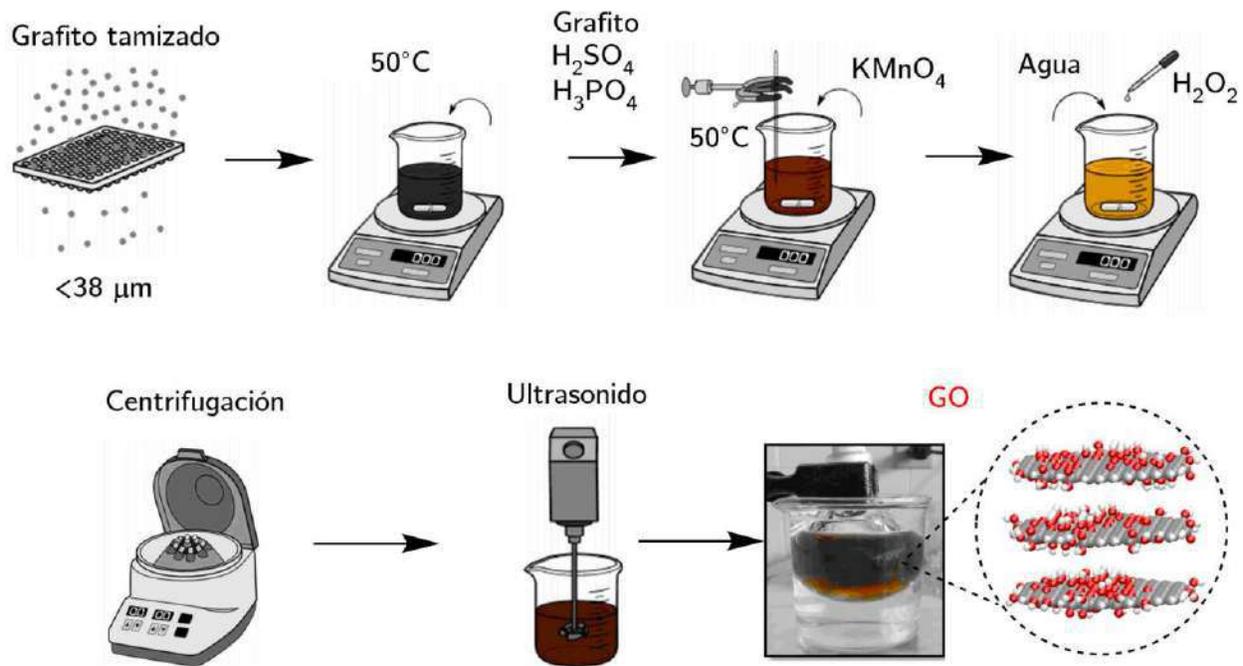
## 2. Metodología

### 2.1. Sección Experimental

A continuación, se describe el procedimiento realizado para la síntesis y caracterización de los materiales en su evaluación de las propiedades interfaciales.

#### 2.1.1. Síntesis de GO

La síntesis de GO se realizó siguiendo el método de Tour (Marcano et al., 2010). Un esquema de este proceso se encuentra en la Figura 25. Inicialmente se hizo una selección del tamaño del grafito, tomando cierta cantidad de polvo de grafito y tamizándolo en una malla de acero, para obtener un tamaño de hojuela menor a  $38 \mu\text{m}$ . En un vaso de precipitado se mezclaron 2 g de grafito tamizado, 150 mL de  $H_2SO_4$  y 17 mL de  $H_3PO_4$  y se ajustó la temperatura de la mezcla a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  en constante agitación durante 30 minutos para aumentar la separación entre las láminas de grafeno (grafito intercalado) y favorecer la acción del agente oxidante (A. M. Dimiev et al., 2014). Luego, a la misma condición de temperatura, se adicionó lentamente 9 g de  $KMnO_4$ , 0.5 g cada 5 minutos. Finalizada la adición del agente oxidante, la mezcla se mantuvo a la misma temperatura y agitación durante 6 horas. El producto obtenido se transfirió a un vaso de precipitado de 600 mL y se adicionaron 300 mL de agua desionizada a  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ . La oxidación se detuvo agregando gota a gota  $H_2O_2$  al 30 % hasta que se eliminara la efervescencia en la mezcla y su coloración pasara de tonalidad parda a amarilla.



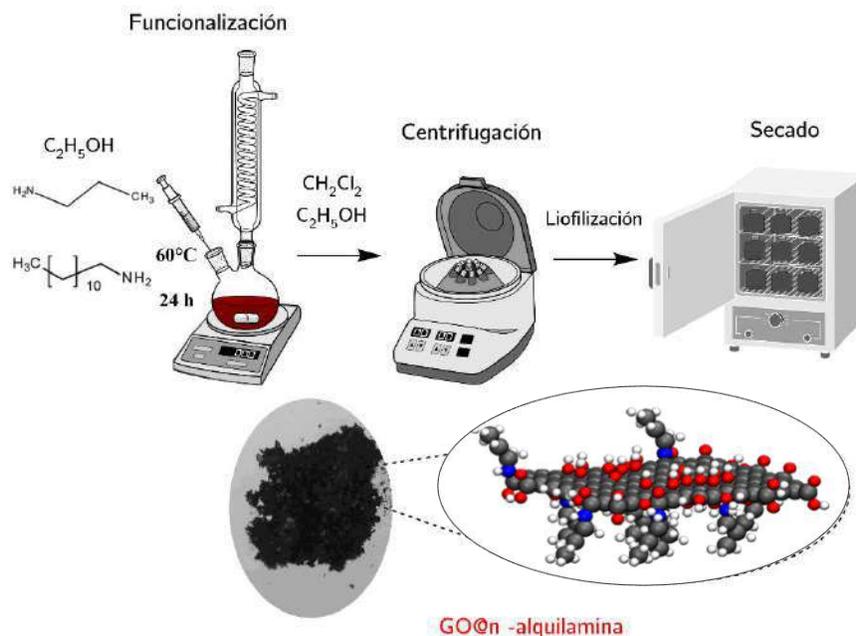
**Figura 25.** Esquema de la síntesis de GO por el método de Tour.

Para purificar el material obtenido, la mezcla se dejó decantar a temperatura ambiente y en reposo durante 24 horas. Finalizado este tiempo se descartó el sobrenadante y el material precipitado fue lavado varias veces por centrifugación utilizando para el primer lavado una solución al 10 % de *HCl* y luego con agua desionizada, hasta alcanzar un pH de aproximadamente 5 y obtener óxido de grafito. Finalmente, el óxido de grafito fue trasvasado a un vaso de precipitado de 1000 mL y se adicionaron 600 mL de agua desionizada; la dispersión fue sometida a ultrasonido durante 1 hora en intervalos ON/OFF de 1 segundo en un baño frío para evitar el sobrecalentamiento y eventual reducción térmica del óxido de grafito, utilizando una sonda Sonics Vibra-Cell, modelo VCX 750 W, con una amplitud de potencia de 300 W. De esta manera la separación entre las láminas del óxido de grafito aumentaron su distancia interlamina y se obtuvo una

dispersión acuosa de Óxido de Grafeno (GO). Para terminar, la dispersión se congeló a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se liofilizó durante 5 días para obtener GO sólido para la respectiva caracterización, funcionalización y evaluación.

### 2.1.2. Funcionalización química del GO con n-alkilamina

La funcionalización química del GO con propilamina y dodecilamina se realizó siguiendo el método reportado en las siguientes referencias (Jang, et al., 2014 ; Shanmugharaj et al., 2013), el cual se encuentra ilustrado en la Figura 26.



**Figura 26.** Esquema de la funcionalización de GO con n-alkilamina.

Se preparó una dispersión acuosa tomando 500 mg de GO sólido en 100 mL de agua desionizada, para obtener una solución con una concentración de 50 ppm. Seguidamente se preparó una solución de 0.02 moles de n-alquilamina (dodecilamina y propilamina) en 50 mL de etanol y se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente. La dispersión de GO se dispuso en un montaje de reflujo a 60°C con agitación constante, y se fue adicionando lentamente 10 mL de la dispersión de alquilamina cada 10 minutos. Terminada la adición de alquilamina, se dejó la reacción a las mismas condiciones de temperatura y agitación durante 24 horas. Terminado este tiempo, el material fue lavado varias veces con etanol y agua por centrifugación. Finalmente, el material fue secado y liofilizado por 5 días para obtener polvo de óxido de grafeno funcionalizado con propilamina (GO@3C) y óxido de grafeno funcionalizado con dodecilamina (GO@12C).

### 2.1.3. Caracterización de los materiales

**Espectroscopia FT-IR:** La espectroscopia FT-IR es una técnica que permite analizar la composición estructural de la materia en el intervalo de números de onda entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La transición entre los niveles energéticos vibracionales se da cuando la radiación electromagnética entra en resonancia con el dipolo eléctrico de la molécula estudiada, lo que permite identificar los grupos funcionales presentes en su estructura. En esta investigación se utilizó un espectrofotómetro FT-IR Nicolet IS50 en modo de Reflectancia Total Atenuada.

**Espectroscopia Raman:** Al igual que la espectroscopia FT-IR, la técnica Raman permite identificar las vibraciones moleculares a partir del cambio en la polarizabilidad del sistema molecular en el rango del infrarrojo. Con esta técnica se analizaron las bandas D y G de los materiales sintetizados, las cuales se asocian a los cambios de hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$  presentes en los materiales. El espectro Raman se obtuvo mediante un espectrómetro Horiba Scientific LabRAM HR Evolution Raman Spectrometer, con distancia focal de 600 mm, a una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$  y con una longitud de onda de excitación de 532 nm en un rango espectral de  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

**Espectroscopia por fotoelectrones de rayos X (XPS):** La técnica XPS es utilizada para determinar la energía de enlace entre los átomos de una muestra y también permite cuantificar el porcentaje de abundancia atómica en dicha muestra, encontrando el porcentaje de Carbono, Oxígeno y Nitrógeno en cada muestra. Las medidas por XPS de los materiales sintetizados se realizaron usando la plataforma de caracterización de superficies XPS / ISS / UPS construida por SPECS (Alemania), provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Se utilizó una fuente de rayos-X Al  $K\alpha$  monocromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 15 eV para los espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló usando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) el cual fue operado a  $57\mu\text{A}$ -2.3eV.

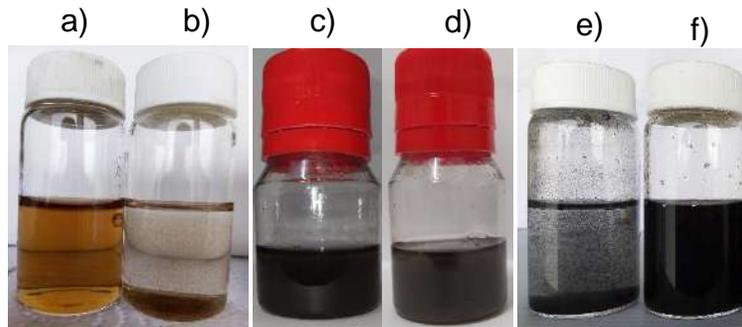
**Difracción de rayos X (DRX):** La difracción de rayos X es una técnica utilizada para el análisis estructural de los materiales. Este tipo de caracterización nos arroja información del ordenamiento y espaciado entre planos cristalográficos, permitiendo determinar propiedades físicas de un material. En esta investigación se utilizó un difractómetro de polvo D8-ADVANCE (Bruker) con geometría Davinci, en un rango de medición de  $2-70^\circ 2\theta$ , usando una fuente de rayos X  $\text{CuK}\alpha$  con longitud de onda de 1.54059 Å.

**Microscopia electrónica de barrido (SEM):** Esta técnica se emplea para conocer la morfología de los compositos obtenidos a partir de la retrodispersión de un haz de electrones. Adicionalmente, es posible hacer un análisis semicuantitativo de las especies químicas presentes en cada estructura química. Para esto se utilizó un microscopio SEM QUANTA 650 FEG (Thermo Fisher Scientific).

#### 2.1.4. Evaluación de las propiedades interfaciales

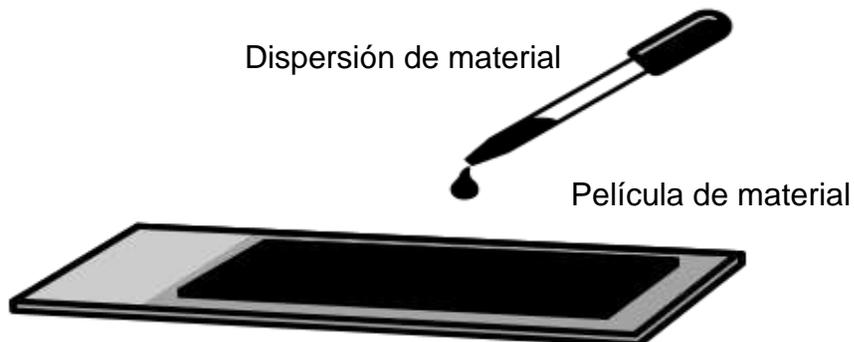
**Tensión interfacial:** La medida de la tensión interfacial Agua-Tolueno se realizó utilizando un tensiómetro KRUSS DSA 25E con software ADVANCE mediante el método de gota colgante estática. Para ello, se prepararon 7 dispersiones de GO en agua desionizada en un rango de 0 ppm a 1000 ppm de concentración de material, cuyas concentraciones fueron 62, 125, 180, 250, 500, 750 y 1000 ppm y un volumen total de solución de 20 mL a temperatura ambiente, con el fin de determinar el valor mínimo de tensión interfacial en función de la concentración de material (Concentración Crítica). Debido a que el GO@12C presentó alta hidrofobicidad comparada con el GO, para las medidas de tensión interfacial se realizó el mismo procedimiento, pero cambiando el

disolvente por tolueno (Figura 27). Las medidas de tensión interfacial para cada punto se tomaron por triplicado con un tiempo entre medidas de 5 minutos y en orden arbitrario.



**Figura 27.** Dispersabilidad del GO en a) agua, b) tolueno, del GO@3C en c) agua, d) tolueno y del GO@12C en e) agua y f) tolueno.

**Determinación de la mojabilidad:** Para las medidas del ángulo de contacto se realizó el método de la gota sésil, usando el equipo KRUSS DSA 25E con software ADVANCE. Para el GO y GO@3C se prepararon dos dispersiones en agua y se depositaron lentamente gotas de cada dispersión sobre portaobjetos de vidrio. Una vez las superficies quedaron totalmente cubiertas, se dejó secar a temperatura ambiente por 3 días (Figura 28). Para el caso del GO@12C, se dispersó el material en thinner, ya que este mostró dispersar bastante bien al material y también presentó una alta evaporación a temperatura ambiente.



**Figura 28.** Creación de las superficies de cada material para las medidas de ángulo de contacto.

Cada medida se realizó depositando una gota de agua sobre cada superficie, realizando medidas cada 10 minutos durante 1 hora.

### 2.1.5. Pruebas de emulsificación

Para la preparación de las emulsiones, se tomaron 10 *mL* de cada dispersión de GO, GO@3C y GO@12C a temperatura ambiente, teniendo en cuenta que para los casos del GO y GO@3C el solvente utilizado fue agua desionizada y para el GO@12C el solvente fue tolueno. Las concentraciones de cada dispersión se ajustaron teniendo en cuenta los valores de concentración crítica para sistema. Para cada material, se prepararon mezclas de agua/tolueno en relaciones de volumen de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 utilizando una sonda de ultrasonido con una potencia de 150 W a pulsaciones On/Off de 1 segundo (Sonics Vibra-Cell, Modelo VCX 750). Las emulsiones fueron caracterizadas midiendo la distribución de tamaño de gotas utilizando un microscopio OlympusBX51 a una

magnificación de 100x. Inmediatamente después de la creación de las emulsiones, se tomaron 10  $\mu\text{L}$  de esta a temperatura ambiente, se depositaron sobre un portaobjetos de vidrio y se cubrió con un cubreobjetos. Las micrografías obtenidas fueron analizadas utilizando el software ImageJ v 1.53 (Schneider et al., 2012). Finalmente, las emulsiones formadas a condiciones óptimas fueron clasificadas usando un conductímetro Hanna Edge HI 2030.

## **2.2. Sección Computacional**

A continuación, se describe la metodología realizada para las simulaciones por Dinámica Molecular.

### **2.2.1. Modelos de GO y GO@n-alquilamina**

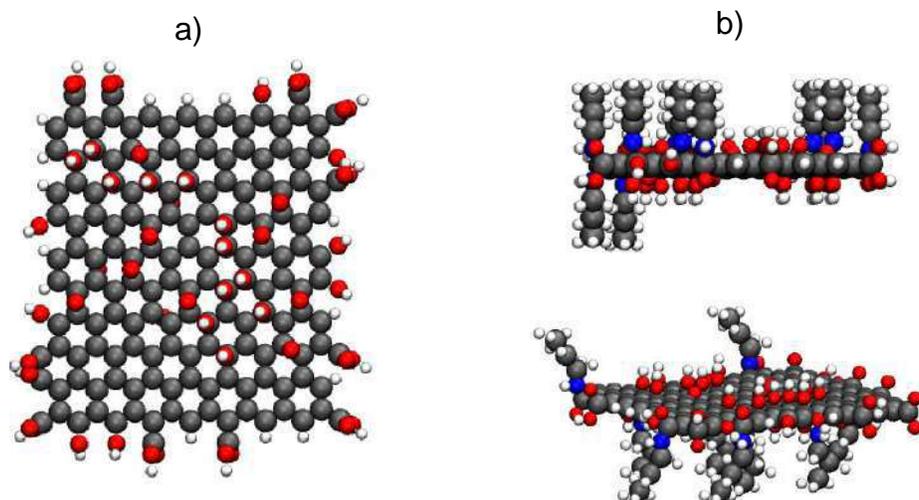
Las estructuras de GO utilizadas para las simulaciones por dinámica molecular fueron basadas en el modelo de Lerf-Klinowski (H. He et al., 1996), utilizando el script `make-graphitics` (Sinclair et al., 2018; Sinclair & Coveney, 2019; Vassaux et al., 2019; J. Yang et al., 2014), el cual permite controlar el tamaño de cada hoja de GO y su grado de oxidación a partir del cálculo de la relación C/O. Este script arroja la información topológica del GO utilizando el campo de fuerza OPLS-AA descrito anteriormente.

Las estructuras de GO@n-alquilamina fueron creadas teniendo en cuenta tanto las reacciones de amidación con los grupos COOH de los bordes de la hoja y la sustitución

nucleofílica con los grupos epóxidos distribuidos sobre el plano basal, utilizando el campo de fuerza OPLS-AA. Para esto, se construyó, en el grupo de investigación, un script en Python que toma como entrada el archivo obtenido por make-graphitics, para luego funcionalizar al GO con la longitud de cadena alifática de la alquilamina deseada y también permite ajustar el porcentaje de sustitución (<https://github.com/emejiao/Amino-modified-Graphene-Oxide>).

### 2.2.2. Cálculos de tensión interfacial

Para los cálculos de tensión interfacial, se utilizó una hoja de GO neutra con dimensiones de  $2 \times 2 \text{ nm}^2$  y relación  $C/O=2.5$  (Figura 29). Esta relación fue escogida debido a que los resultados por la técnica XPS arrojaron un valor cercano a este. Para las estructuras de GO@n-alquilamina, el porcentaje de sustitución fue ajustado al 50%, es decir, la mitad de los grupos funcionales oxigenados reaccionaron con las alquilaminas, y se utilizaron diferentes alquilaminas con longitudes de cadena alifática de 1, 3, 5, 7, 9 y 12 átomos de carbono, etiquetados respectivamente por GO@1C, GO@3C, GO@5C, GO@7C, GO@9C y GO@12C. En la Tabla 1 se muestra la cantidad y tipos de átomos presentes en cada estructura creada.



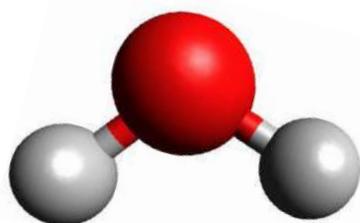
**Figura 29.** Modelo de la estructura de a) GO y b) GO@n-alkilamina.

**Tabla 1.** Número y tipos de átomos en cada estructura.

| <b>Estructura</b> | $N_{Carbonos}$ | $N_{Oxígenos}$ | $N_{Hidrógenos}$ | $N_{Nitrógenos}$ |
|-------------------|----------------|----------------|------------------|------------------|
| GO                | 162            | 65             | 55               | 0                |
| GO@1C             | 174            | 59             | 103              | 12               |
| GO@3C             | 198            | 59             | 151              | 12               |
| GO@5C             | 222            | 59             | 199              | 12               |
| GO@7C             | 246            | 59             | 247              | 12               |
| GO@9C             | 270            | 59             | 295              | 12               |
| GO@12C            | 306            | 59             | 367              | 12               |

Para las moléculas de agua se escogió el modelo de Carga Puntual Simple SPC (del inglés Single Point Charge) (Figura 30), junto con el algoritmo SHAKE, el cual impone ligaduras holónomas en los grados de libertad vibracionales de la molécula, haciéndolas

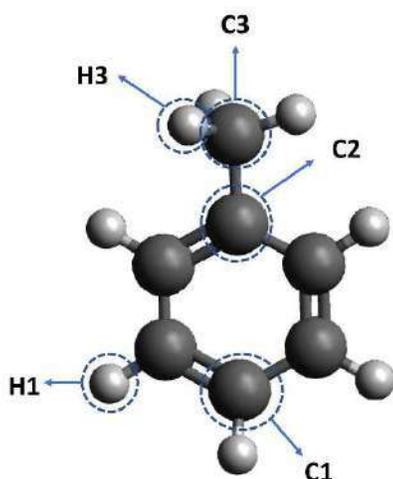
rígidas y disminuyendo el costo computacional (Berendsen et al., 1981; Ryckaert et al., 1977).



|                    |        |
|--------------------|--------|
| $Q_O(e)$           | -0.820 |
| $Q_H(e)$           | 0.410  |
| $r_0(\text{Å})$    | 1.0    |
| $\theta^\circ$     | 109.47 |
| $\epsilon_{Ox-Ox}$ | 0.1553 |
| $\epsilon_{O-H}$   | 0      |
| $\sigma_{O-H}$     | 0      |
| $\sigma_{O-O}$     | 3.166  |

**Figura 30.** Modelo SPC del agua.

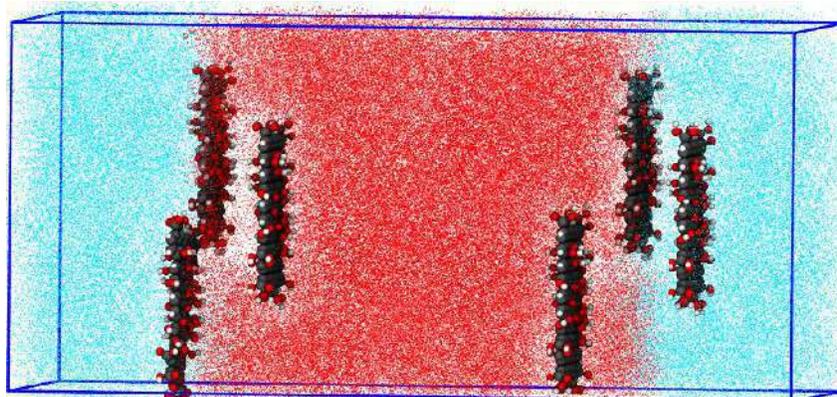
Para las moléculas de tolueno, se escogió el campo de fuerza OPLS-AA, cuyas especificaciones se encuentran en la Figura 31.



- C1: Carbonos  $sp^2$  del anillo.
- C2: Carbono del anillo unido al metilo.
- C3: Carbono  $sp^3$  del metilo.
- H1: Hidrógenos unidos al C1.
- H3: Hidrógenos unidos al C3.

**Figura 31.** Especificaciones de la molécula de Tolueno

Se realizó un total de 22 simulaciones utilizando una caja de simulación de  $5 \times 5 \times 11 \text{ nm}^3$  con condiciones periódicas de frontera en todas las direcciones. Primero, se realizó una simulación de control que consistió en dos bloques individuales de  $5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$  con 4172 moléculas de agua y 708 moléculas de tolueno respectivamente, correspondientes a los valores de densidad en fase líquida de  $0.997 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  y  $0.867 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  para el agua y el tolueno respectivamente. Este sistema fue tomado como punto de referencia para analizar las variaciones en la tensión interfacial calculada. Los demás sistemas consisten en los mismos bloques de agua y tolueno, pero se incorporaron 1, 2 y 3 hojas de cada material cerca a cada interfase, con el fin de evaluar su efecto sobre la tensión interfacial (Figura 32). Las hojas fueron ubicadas de manera paralela a la interfase, teniendo en cuenta diferentes reportes en la literatura (Creighton et al., 2014; Gu et al., 2021; Lan et al., 2019).



**Figura 32.** Configuración inicial de cada sistema.

**Detalles de la simulación:** Todas las simulaciones se realizaron utilizando el software LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) y fueron visualizadas con el software Visual Molecular Dynamics (Humphrey et al., 1996; Thompson et al., 2022). El script de entrada utilizado se encuentra en el Anexo 1. La configuración inicial de todos los sistemas se construyó con el software Packmol, con una tolerancia entre moléculas de 2.2 Å (Martínez et al., 2009). Las interacciones electrostáticas de largo alcance fueron evaluadas mediante el algoritmo Particle-Particle-Particle Mesh (PPPM) con una distancia de corte de 10 Å y una tolerancia de  $10^{-4}$  (Luty et al., 1994).

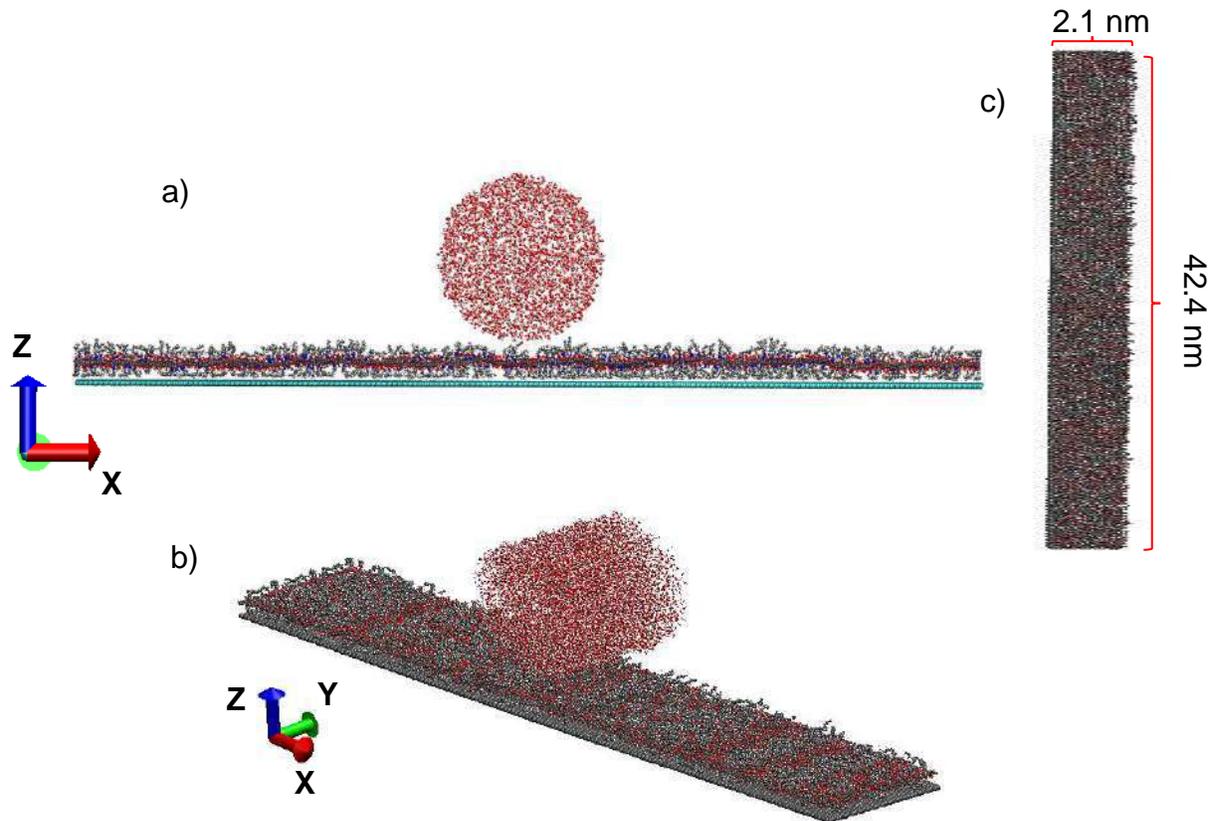
Primero, la energía total del sistema fue minimizada iterativamente ajustando las coordenadas de cada átomo hasta un valor alrededor de 180000 kcal/mol mediante el método del gradiente conjugado. Luego, se incorporó un termostato mediante el algoritmo Nosé-Hoover a 293.15 K durante una etapa de equilibrio de 3 ns en un ensamble canónico NVT (Número de partículas, Volumen y Temperatura constantes) con un paso de integración de 1 fs (Nosé, 1984). Luego, a esta misma temperatura se incorporó el termostato-barostato Nosé-Hoover, fijando la presión total del sistema a 1 atm durante una simulación de 5 ns en un ensamble NPT (Número de partículas, Presión y Temperatura constantes). Finalmente, se realizó una etapa de producción en un ensamble  $NAP_{zz}T$  durante 30 ns, manteniendo constante el área en el plano XY de la caja de simulación, la presión a 1 atm a lo largo del eje z y la temperatura a 293.15 K. En esta etapa, la tensión interfacial  $\gamma$  fue calculada a partir de la teoría de Kirkwood-Buff (Kirkwood, 1951; Navascues, 1979):

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[ P_{zz} - \frac{P_{xx} + P_{yy}}{2} \right] \quad 22$$

donde  $P_{xx}$  y  $P_{yy}$  son las componentes tangenciales a la interfase del tensor de presión y  $L_z$  es la longitud a lo largo del eje z de la caja de simulación (Lan et al., 2019).

### 2.2.3. Cálculos de ángulo de contacto

Para la determinación de la mojabilidad de cada material, se utilizaron cintas de GO, GO@1C, GO@3C, GO@5C, GO@7C, GO@9C y GO@12C con bordes periódicos y porcentajes de sustitución de 25 y 50%. El script utilizado para los cálculos de ángulo de contacto se encuentra en el anexo 2. Se analizó solamente la deposición de la gota sobre el plano basal de cada estructura, la cual contiene grupos epóxido, hidroxilo y su correspondiente alquilamina. Cada cinta fue depositada sobre un sustrato inmóvil de grafeno, con el fin de garantizar que las cintas de cada material estuvieran planas durante toda la simulación. Las dimensiones de cada cinta fueron de 42.4 nm y 2.1 nm en el eje X y Y respectivamente (Figura 33). Se usó el software Packmol para crear una gota de agua cilíndrica constituida por 3446 moléculas, cuyas dimensiones fueron de 2.1 nm de largo y 3.9 nm de radio. Esta elección se realizó teniendo en cuenta diversos estudios en los que demuestran que bajo estas condiciones, el efecto de la línea de tensión sobre el ángulo de contacto se hace cero (Kanduč, 2017; Marmur et al., 2017; Wei et al., 2014).



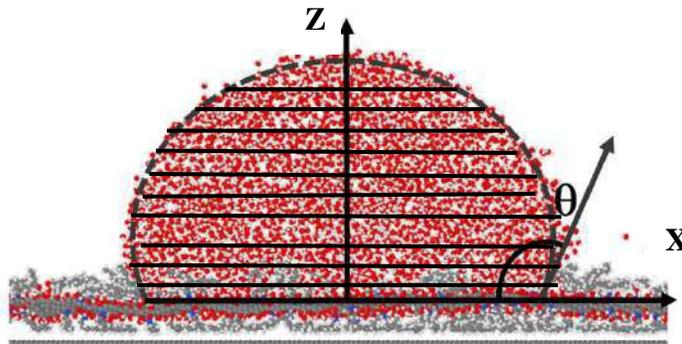
**Figura 33.** a) Vista frontal de la configuración inicial del sistema, b) vista panorámica y c) dimensiones de las cintas utilizadas.

**Detalles de la simulación:** Para estas simulaciones se utilizó un ensamble NVT a una temperatura de 293.15 K con un paso de integración de 1 fs durante una simulación de 10 ns. Nuevamente, los campos de fuerza OPLS-AA para las superficies y SPC para el agua fueron utilizados. El algoritmo SHAKE descrito previamente también fue utilizado para las moléculas de agua. Inicialmente, el sistema fue minimizado iterativamente usando el algoritmo del gradiente conjugado. Luego los primero 5 ns fueron utilizados

como etapa de equilibrio y deposición de la gota sobre cada superficie. Finalmente, durante los últimos 5 ns fueron utilizados como etapa de producción, donde en cada nanosegundo se calculó el perfil de densidad de masa de las moléculas de agua a diferentes alturas sobre el plano XZ utilizando la expresión:

$$\rho(R) = \frac{\rho_1}{2} \left( 1 - \tanh \left( \frac{2(R-R_e)}{w} \right) \right) \quad 23$$

Donde  $\rho_1$  es la densidad de la fase de bulto del agua,  $R$  y  $R_e$  son las distancias desde el origen hasta la superficie de la gota y la región interfacial de la gota donde la densidad del agua es igual a la mitad de la densidad de bulto del agua, respectivamente, y  $w$  es el espesor de la interfase (Werder et al., 2003). El contorno líquido-vapor fue ajustado a la ecuación de una circunferencia y el ángulo de contacto fue calculado por el cruce entre la circunferencia y el plano basal de cada superficie (Figura 34).



**Figura 34.** Definición geométrica del ángulo de contacto para las medidas de mojabilidad

## ***CAPÍTULO 3***

### ***RESULTADOS EXPERIMENTALES***

*“La ciencia no puede resolver el último misterio de la naturaleza. Y eso se debe a que, en última instancia, nosotros mismos somos una parte del misterio que estamos tratando de resolver.”*

*–Max Planck–*

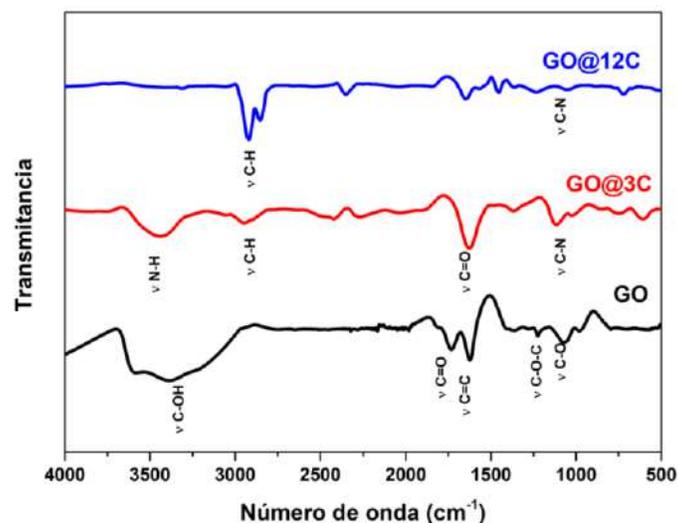
### 3. Resultados experimentales

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para la parte experimental de esta investigación.

#### 3.1. Caracterización espectroscópica

##### 3.1.1. Espectroscopia FTIR

La Figura 35 muestra el espectro FTIR del GO (negro), GO@3C (rojo) y GO@12C (azul). La banda típica a  $3430\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de los enlaces -OH del grupo hidroxilo, mientras que a  $1735\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda correspondiente al estiramiento de los enlaces C=O del grupo carbonilo, a  $1228\text{ cm}^{-1}$  se encuentran el modo vibracional de tensión de los enlaces C-O-C y a  $1052\text{ cm}^{-1}$  la tensión de los enlaces C-OH (Marcano et al., 2010).



**Figura 35.** Espectro infrarrojo del GO, GO@3C y GO@12C.

Para el caso del GO@3C y GO@12C, la señal correspondiente a la tensión de los grupos -OH es mucho más débil y estrecha que en el GO, indicando la eliminación de algunos de estos grupos debido a las reacciones de amidación con los ácidos carboxílicos. Para el caso del GO@12C dicha señal presentó una reducción aún mayor que en el GO@3C, posiblemente porque las alquilaminas largas pueden crear un impedimento estérico sobre los grupos funcionales vecinos en el plano basal, favoreciendo la reacción de amidación con los ácidos carboxílicos ubicados en los bordes (Dreyer et al., 2010). Alrededor de los  $3300\text{ cm}^{-1}$ , los espectros del GO@3C y el GO@12C mostraron una nueva banda correspondiente a la tensión de los enlaces -NH del grupo amino de la alquilamina, indicando que la reacción de amidación propuesta es adecuada. Finalmente, a  $2920\text{ cm}^{-1}$  se observó la presencia de una nueva banda correspondiente a la tensión asimétrica de los enlaces -CH de las cadenas alquílicas y a  $1030\text{ cm}^{-1}$  se observó una banda asociada al estiramiento de los enlaces C-N. Estos resultados verifican la presencia de alquilaminas sobre la estructura del GO.

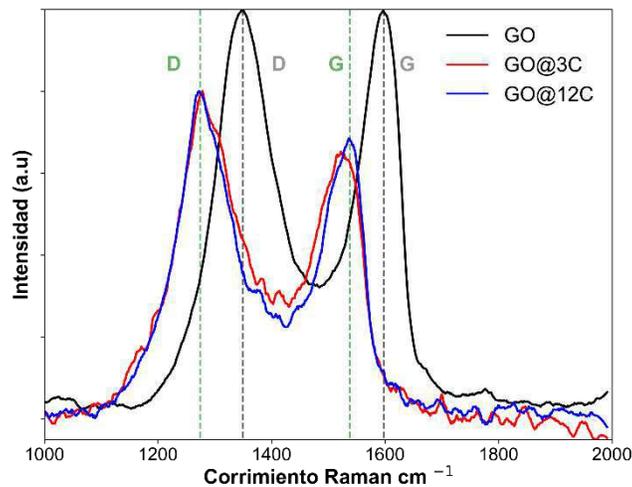
### 3.1.2. Espectroscopia Raman

La Figura 36 muestra el espectro Raman de cada uno de los materiales sintetizados. Las bandas D y G fueron analizadas en cada espectro. Para el GO, la banda D se encuentra ubicada alrededor de los  $1350\text{ cm}^{-1}$  y está relacionada a los defectos estructurales y huecos presentes en la estructura del GO, cambios de hibridación y efectos de borde, mientras que la banda G alrededor de los  $1600\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a los carbonos con hibridación  $sp^2$  del grafeno prístino (Scardaci, 2021). Para el caso del GO@3C y

GO@12C, ocurrió un corrimiento de las bandas hacia menores valores de número de onda. Esto puede estar asociado con el aumento de la masa del sistema debido a la inclusión de las cadenas alifáticas en la hoja del GO. Por lo tanto, la masa reducida  $\mu$  aumenta y la frecuencia natural de oscilación  $\nu$  disminuye de acuerdo con la ecuación:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
24

Donde  $k$  es la constante de fuerza del oscilador armónico.



**Figura 36.** Espectro Raman del GO (negro), GO@3C (rojo) y GO@12C (azul).

La relación entre el área bajo de la curva entre las bandas D y G permite determinar el grado de desorden estructural en cada material. La relación  $I_D/I_G$  para el GO, GO@3C y GO@12C fueron de 1.35, y 1.45 y 1.50 respectivamente, indicando que el nivel de

desorden de los materiales aumenta con la longitud de la cadena alifática de la alquilamina (Dimiev, 2017).

### 3.1.3. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Los espectros XPS de los materiales sintetizados se encuentran en las Figuras 37-40, y los porcentajes atómicos de Carbono, Nitrógeno y Oxígeno se encuentran en la Tabla 2. La contribución de cada grupo funcional fue calculada usando el ajuste de Shirley (Shirley, 1972). La relación C/O del GO fue de aproximadamente 2.5 y la deconvolución de las señales del Carbono C1s y Oxígeno O1s (Figura 38) muestran que su estructura consiste principalmente de los grupos funcionales C=C, C-O-C y COOH, de acuerdo con el modelo de Lerf-Klinowski mostrado anteriormente (Siklitskaya et al., 2021). Para el GO@3C y GO@12C a 400 eV apareció una nueva señal correspondiente al Nitrógeno N1s, confirmando la presencia del grupo amino en la estructura del GO (Figura 37b-c). La relación C/O para el GO@3C y GO@12C aumentó a 5.2 y 11.0 respectivamente, y el pico de interacción C-O disminuyó, lo cual confirma que la funcionalización ocurre con los ácidos carboxílicos y los grupos epóxido del GO. Además, las señales de los carbonos  $sp^2$  para el GO@3C y GO@12C también disminuyeron, mientras que la de los carbonos  $sp^3$  aumentó, de acuerdo al tipo de hibridación de las cadenas alifáticas de las alquilaminas (Figura 39 y 40) (Daud et al., 2017).

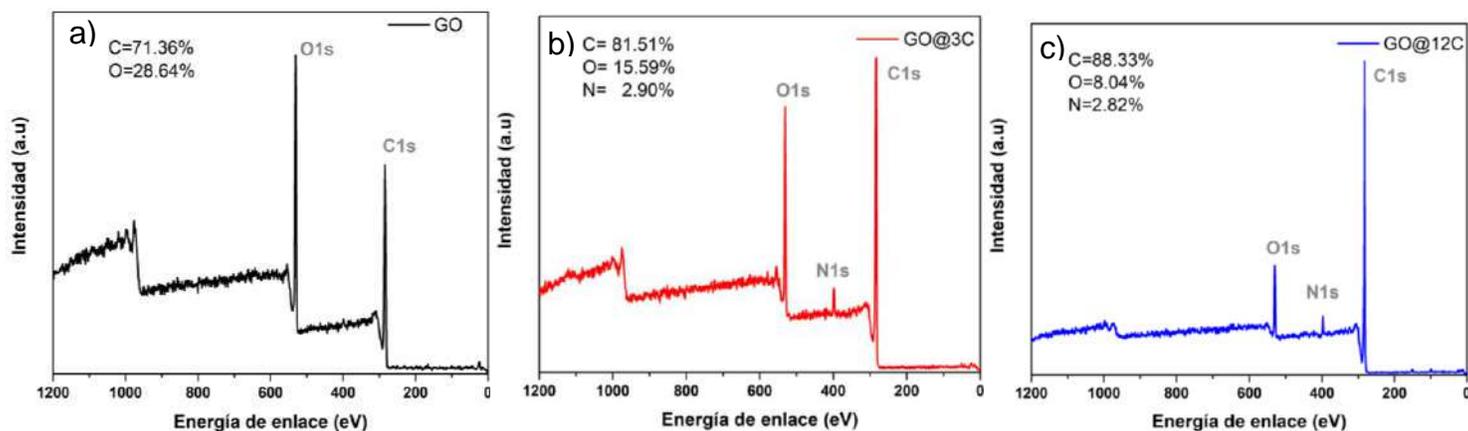


Figura 37. Espectros XPS del a) GO, b) GO@3C y c) GO@12C.

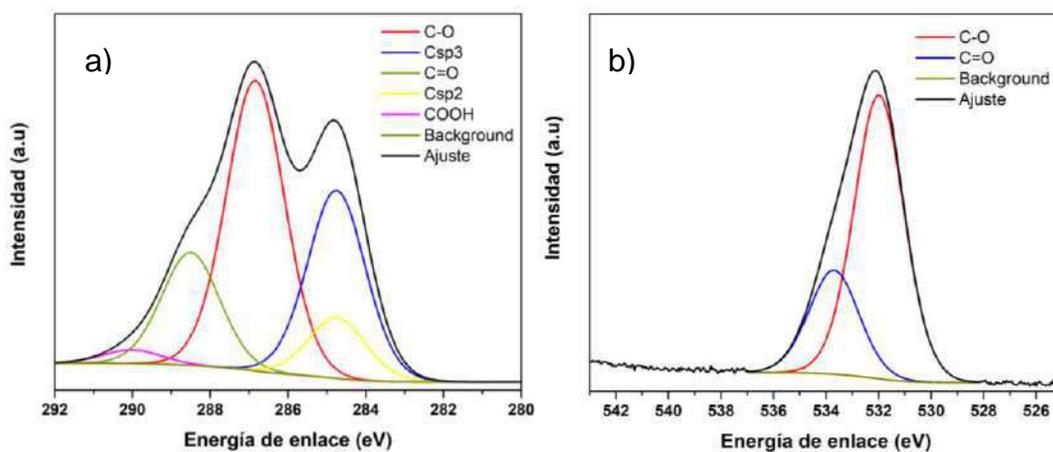


Figura 38. Deconvolución de las señales a) C1s y b) O1s del GO.

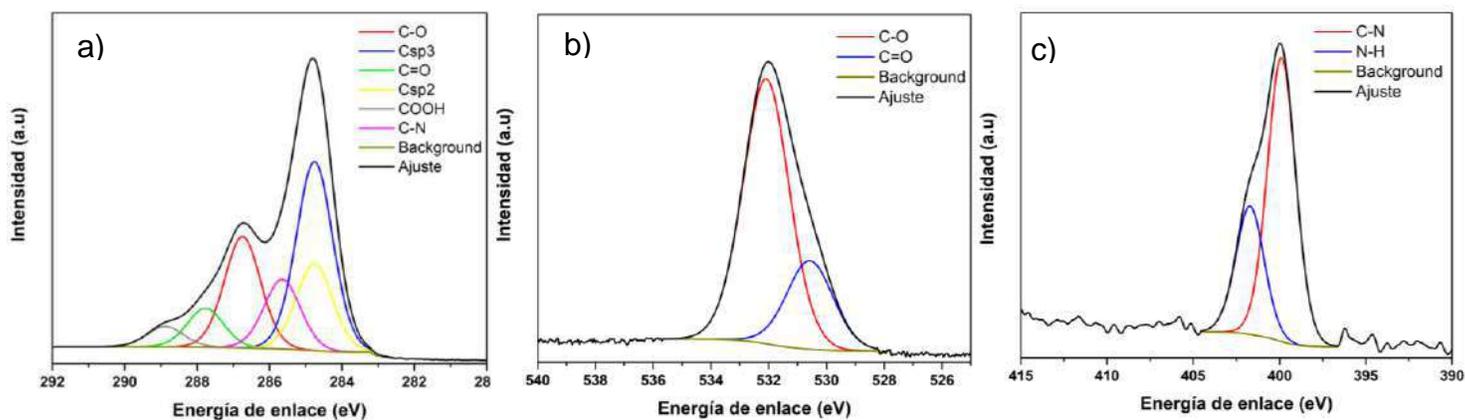
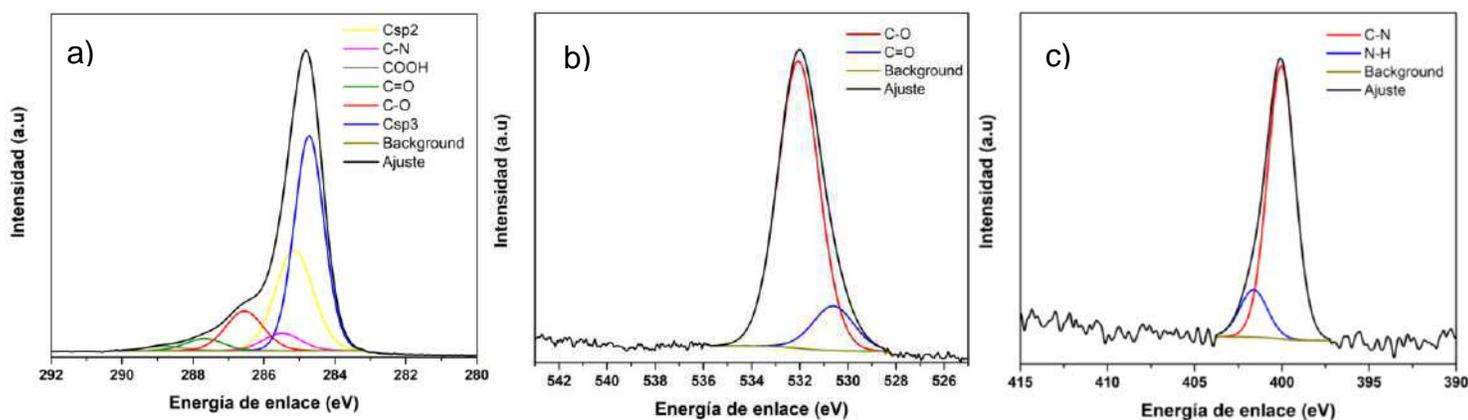


Figura 39. Deconvolución de las señales a) C1s, b) O1s y c) N1s del GO@3C.



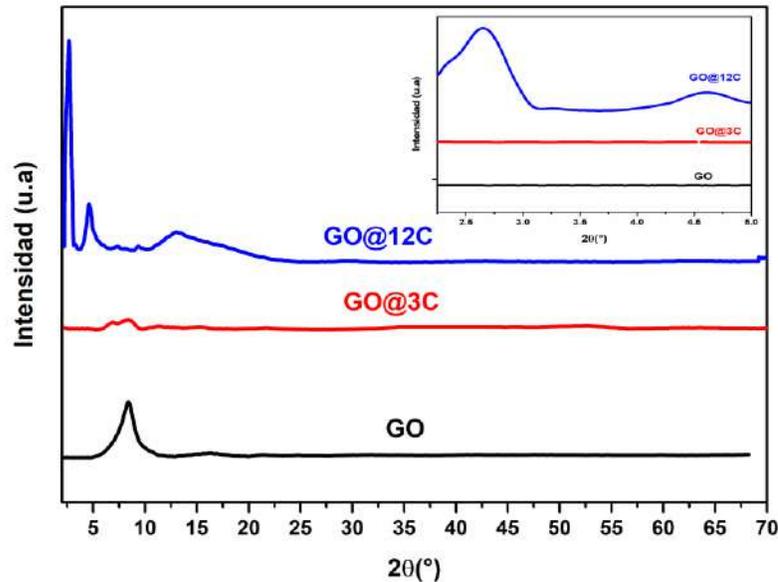
**Figura 40.** Deconvolución de las señales a) C1s, b) O1s y c) N1s del GO@3C.

**Tabla 2.** Composición elemental del GO, GO@3C y GO@12C.

| Elemento | Porcentaje atómico (%) |       |        |
|----------|------------------------|-------|--------|
|          | GO                     | GO@3C | GO@12C |
| C1s      | 71.36                  | 81.51 | 88.33  |
| O1s      | 28.64                  | 15.59 | 8.04   |
| N1s      | 0                      | 2.90  | 2.82   |

### 3.1.4. Difracción de rayos X

La estructura cristalina de los materiales sintetizados fue analizada mediante la técnica de difracción de rayos X. La Figura 41 muestra los perfiles de difracción para el GO, GO@3C y GO@12C.



**Figura 41.** Perfil de difracción del GO, GO@3C y GO@12C.

A partir de la Ley de Bragg, se pudo determinar la distancia interlaminar entre los planos cristalográficos en la dirección (002) para cada material:

$$2d_{(002)} \sin(\theta) = n\lambda \quad 25$$

donde  $d_{(002)}$  es la distancia interlaminar entre los planos cristalográficos en la dirección (002),  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $n$  es el orden del patrón de difracción y  $\lambda = 0.15404 \text{ nm}$  es la longitud de onda de los rayos X. El tamaño del cristalito  $L_c$  de los materiales sintetizados se determinó a partir de la ecuación de Scherrer:

$$L_c = \frac{K\lambda}{FWHM\cos(\theta)} \quad 26$$

donde  $K = 0.9$  es el factor de forma y  $FWHM$  es el ancho del pico a la mitad de la altura máxima.

El número de hojas  $N_c$  en el cristal fue determinado mediante la ecuación:

$$N_c = \frac{L_c}{d_{(002)}} \quad 27$$

Los resultados obtenidos de esta técnica se encuentran en la Tabla 3. Para el caso del GO, en el perfil de difracción se observa un pico a  $8.44^\circ 2\theta$ , correspondiente al ángulo de difracción de los planos apilados del grafeno. Para el GO@3C y GO@12C, este pico se desplazó hacia  $8.11^\circ$  y  $4.57^\circ$  respectivamente, indicando que la incorporación de alquilaminas sobre la estructura del GO aumenta la distancia entre los planos cristalográficos del GO a lo largo de la dirección (002). Adicionalmente, para el caso del GO@3C se observa una disminución en la intensidad y ensanchamiento de este pico respecto al GO, indicando que la funcionalización con propilamina aumenta aún más el carácter amorfo del GO. Para el caso del GO@12C, se ha observado la aparición de dos picos significativos a  $12.3^\circ$  y  $3.1^\circ$ . Esto posiblemente se debe a dos fenómenos que ocurren simultáneamente durante la funcionalización del GO; en primer lugar, la reducción térmica de algunos grupos funcionales oxigenados presentes en el GO conduce a la restauración de la estructura gráfica de algunas hojas y, por lo tanto, a la

aparición del pico a  $12.3^\circ$  (Garg et al., 2014). En segundo lugar, la incorporación de la dodecilamina a la estructura del GO puede favorecer la separación entre las hojas para algunas conformaciones del grupo amino, lo que resulta en la aparición de picos a valores pequeños de  $2\theta$  (Y. Chen et al., 2018).

**Tabla 3.** Información estructural obtenida a partir de la técnica DRX de los materiales sintetizados.

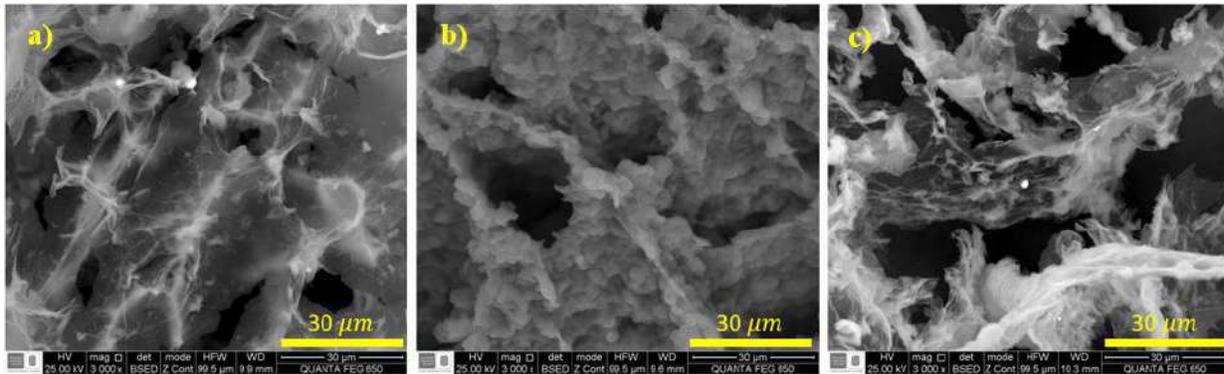
| <b>Material</b> | $d_{002}(nm)$ | $L_c(nm)$ | $N_c$ |
|-----------------|---------------|-----------|-------|
| GO              | 1.06          | 5.55      | 5     |
| GO@3C           | 1.13          | 2.88      | 3     |
| GO@12C          | 1.96          | 15.27     | 8     |

De la Tabla 3 se observa que la distancia interlaminar entre las hojas aumenta a medida que la longitud de cadena alifática se vuelve más larga, principalmente debido a las cadenas alquílicas incorporadas sobre el plano basal del GO mediante reacciones por sustitución nucleofílica (Jang, et al., 2014). En cuanto al tamaño y número de hojas no se observa alguna tendencia respecto al GO.

### 3.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La micrografía electrónica de barrido permitió realizar el análisis morfológico de las estructuras sintetizadas. La Figura 42 muestra las micrografías para el GO, GO@3C y GO@12C. La micrografía correspondiente a las hojas de GO (Figura 42a) muestra una

superficie suave con orientación arbitraria, similar a los reportados en otros estudios (Jasim et al., 2016; Morimune-moriya et al., 2019; Sun et al., 2013).



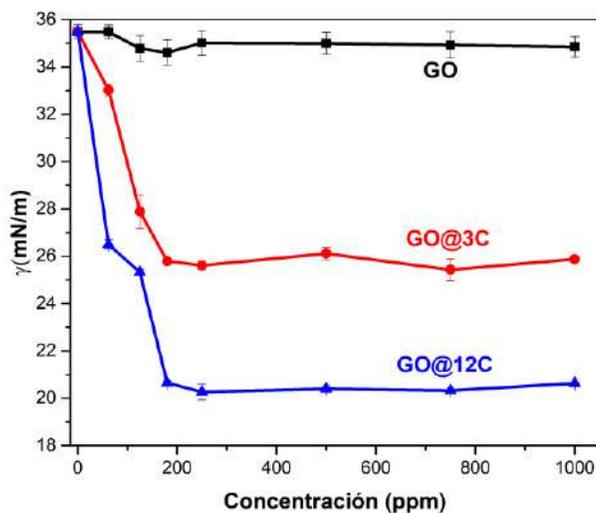
**Figura 42.** Micrografía electrónica del a) GO, b) GO@3C y c) GO@12C.

Luego de la funcionalización con las alquilaminas, la superficie del GO se volvió más arrugada a medida que la longitud de la cadena alifática de la alquilamina crece, debido a que cuando estas se distribuyen sobre la estructura del GO pueden distorsionar la geometría semiplana del GO, causando que las hojas se vuelvan más corrugadas y defectuosas, en consistencia con los resultados obtenidos por espectroscopia Raman.

### 3.2. Evaluación de las propiedades interfaciales

#### 3.2.1. Medidas de tensión interfacial

La tensión interfacial  $\gamma$  de la mezcla Tolueno-Agua en función de la concentración de GO, GO@3C y GO@12C se muestra en la Figura 43.



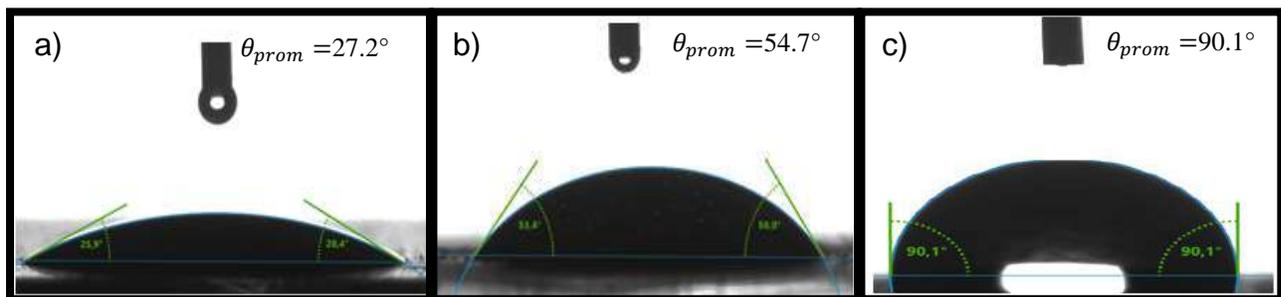
**Figura 43.** Medidas de tensión interfacial Agua-Tolueno en función de la concentración de cada material.

La tensión interfacial medida para la mezcla Agua-Tolueno fue de 35.5 mN/m, la cual se encuentra en el rango de mediciones reportada en la literatura (Bağ & Podgórska, 2016). Para el rango de mediciones trabajado, no se observaron variaciones en la tensión interfacial en el caso del GO, lo cual está de acuerdo con los resultados reportados por Yang y colaboradores, en los cuales no obtuvieron cambios significativos en la tensión interfacial para el intervalo de concentraciones entre 0 y 0.20 mg/mL (H. Yang et al.,

2018). Este comportamiento puede deberse a que la deprotonación en agua de los grupos -COOH ocasiona una afinidad interfacial débil (Kim et al., 2010). Para el caso del GO@3C la tensión interfacial alcanzó una concentración crítica alrededor de los 180 ppm, llegando a un valor de 25.7 mN/m. Para concentraciones más altas, no se observaron variaciones en la tensión interfacial. Una tendencia similar se observa para el caso del GO@12C, donde la tensión interfacial disminuyó a un valor mínimo de 20.3 mN/m a una concentración crítica de 250 ppm. Este resultado es coherente con el reporte Yang y colaboradores, en el que la funcionalización en los bordes del GO con octilamina aumenta la capacidad de disminuir la tensión interfacial Agua/Tolueno hasta valores cercanos a 20 mN/m (H. Yang et al., 2019), lo cual lo atribuyen a la similitud en la estructura química del plano basal del GO sin funcionalizar y las moléculas de Tolueno. Nuestros resultados muestran la misma tendencia reportada por Yang, en los que se destaca el aumento de la capacidad del GO para disminuir la tensión interfacial hasta un valor mínimo a medida que la longitud de cadena alifática de la alquilamina crece. Por otra parte, a partir de estos resultados del GO@3C y GO@12C se puede establecer que las curvas de  $\gamma$  en función de la concentración obedecen a las isothermas de adsorción de Gibbs de los surfactantes moleculares convencionales, donde la tensión interfacial decrece a medida que la concentración de surfactante aumenta (Martínez et al., 2017). Adicionalmente, estos resultados indican que el GO@3C y GO@12C pueden estar obedeciendo a la regla de Traube, la cual dice que por cada grupo CH<sub>2</sub> en la cadena alifática del surfactante, su actividad interfacial aumenta (Aranow, 1958; Krause et al., 1996; Krishnan et al., 2003).

### 3.2.2. Medidas de ángulo de contacto

La funcionalización del GO con alquilaminas permite cambiar su mojabilidad, disminuyendo su hidrofiliidad a medida que la longitud de la cadena alifática se hace más larga. Este cambio fue evaluado por el método de la gota sésil estática depositando una gota de agua sobre diferentes superficies cubiertas con cada material sintetizado (Schuster et al., 2015). La Figura 44 muestra los resultados obtenidos de esta técnica.



**Figura 44.** Medidas de ángulo de contacto estático para el a) GO, b) GO@3C y c) GO@12C.

Para el caso del GO, el ángulo de contacto promedio fue de  $27.2^\circ$ , clasificándolo como un material hidrofílico (Ahmad et al., 2018), resultado altamente consistente con los reportados en la literatura (Gamot et al., 2017). Luego de la funcionalización química con propilamina, el ángulo de contacto promedio aumentó a  $54.7^\circ$ , evidenciando que el material adquirió una leve afinidad hacia la fase oleosa, pero manteniendo su carácter hidrofílico. Para el caso de la funcionalización del GO con dodecilamina, el ángulo de contacto aumentó a  $90.1^\circ$ , valor que se encuentra levemente por encima de la mojabilidad neutra ( $90^\circ$ ), la cual es óptima para potenciar las propiedades interfaciales;

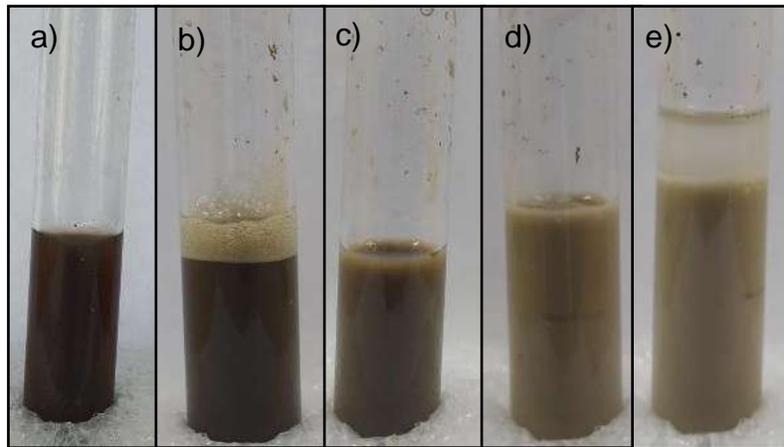
dicho aumento de la hidrofobicidad se debe a que las alquilaminas incorporadas favorecen el rechazo del agua sobre su superficie, convirtiendo al GO@12C en un material más hidrofóbico. Estos resultados de mojabilidad muestran la misma tendencia obtenida en la investigación realizada por Shanmugharaj y colaboradores, donde el ángulo de contacto material/agua crece en función de la longitud de la cadena alifática unida al GO, pasando de un material hidrofílico a uno hidrofóbico (Shanmugharaj et al., 2013b).

### 3.2.3. Pruebas de emulsificación

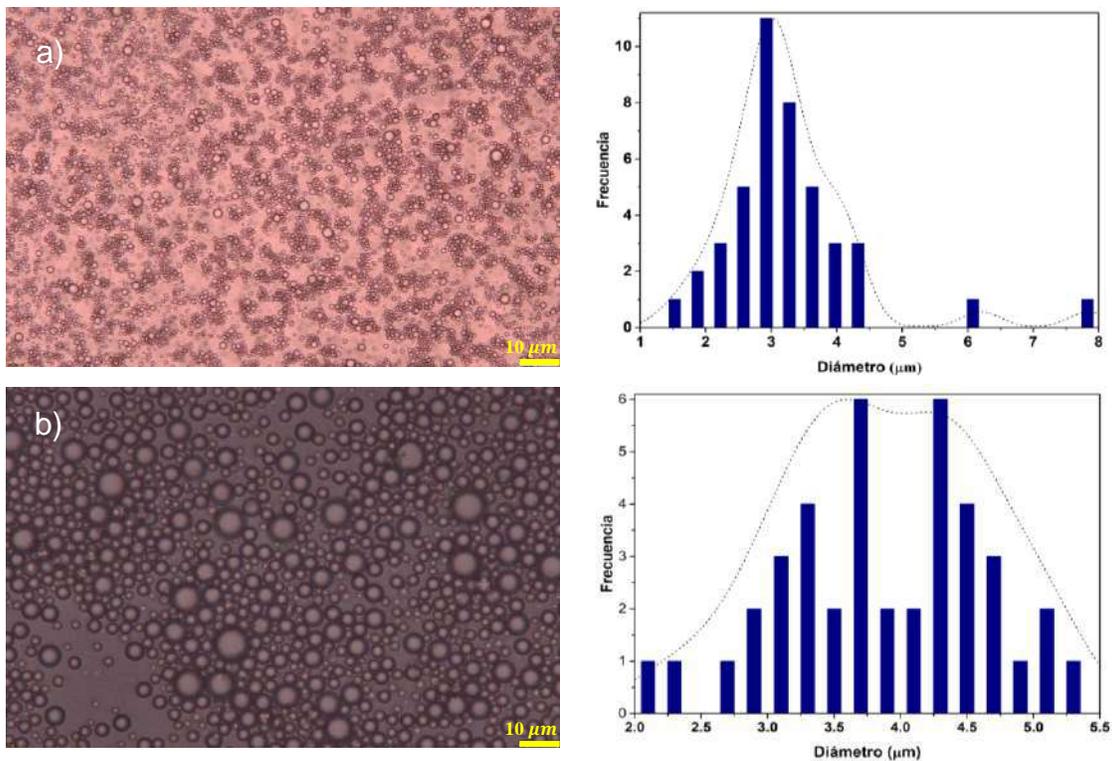
Varias emulsiones Tolueno-Agua fueron preparadas usando el GO, GO@3C y GO@12C como agentes estabilizadores. Los resultados de las pruebas de emulsificación se encuentran ilustradas en las Figuras 45-50. Aunque el GO no tuvo la capacidad de disminuir la tensión interfacial del sistema, fue capaz de formar emulsiones Pickering a diferentes relaciones v/v de agua-tolueno (Figura 45). Para una relación de v/v agua/tolueno de 0.4 a una concentración de GO de 10 mg/mL se encontró cualitativamente la mayor capacidad de emulsificación, en la cual no se logró distinguir dos fases en la emulsión (Figura 45d), resultado consistente con reportes similares de la literatura (Kralchevsky et al., 2005; McCoy et al., 2019; Shao et al., 2014). A partir de la micrografía de la Figura 45d se logró encontrar la distribución de tamaño de gota, la cual se muestra en la Figura 46a. En este caso, la distribución de tamaño promedio fue de alrededor de  $3\mu m$ , con una separación entre gotas por debajo de la resolución del equipo de medición, indicando poca estabilidad de la emulsión formada ya que la cercanía entre

gotas puede inducir el proceso de floculación y coalescencia (Liu et al., 2015). Pasada una hora, la emulsión comenzó a experimentar una separación de las fases. Para este tiempo, el histograma de tamaño de gota arrojó valores mayores que  $3.5 \mu m$  de diámetro, lo cual puede deberse a la débil repulsión entre las fronteras de las gotas y la volatilidad del Tolueno, lo cual puede favorecer el proceso de floculación y coalescencia de esta emulsión.

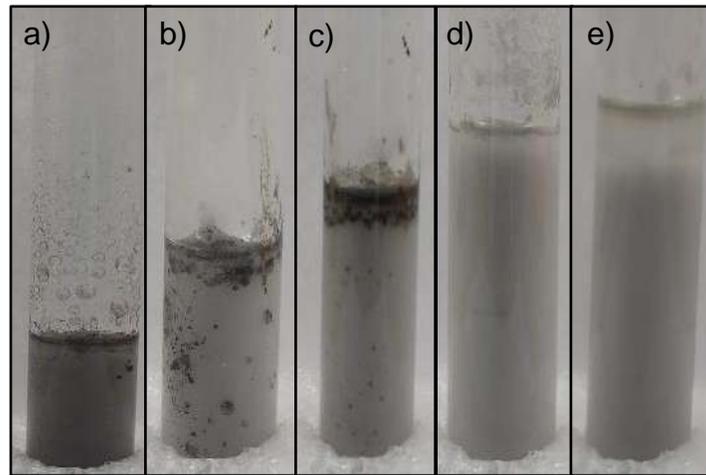
Para el caso del GO@3C, las emulsiones preparadas mostraron cambio en su coloración, pasando de marrón pardo a blanco lechoso (Figura 47). Para la concentración crítica encontrada por las medidas de tensión interfacial, se encontró la capacidad óptima de emulsificación a la misma relación agua-tolueno del caso del GO. En el tiempo cero, la distribución de tamaño de gota más probable de la emulsión a condiciones óptimas fue de  $2 \mu m$ . Luego de una hora las gotas sufrieron un cambio en su morfología, aumentando su tamaño a valores por encima de las  $4 \mu m$  pero aún manteniendo una distancia de separación entre gotas alta, lo cual sugiere el inicio del proceso de coalescencia y floculación (Figura 48b).



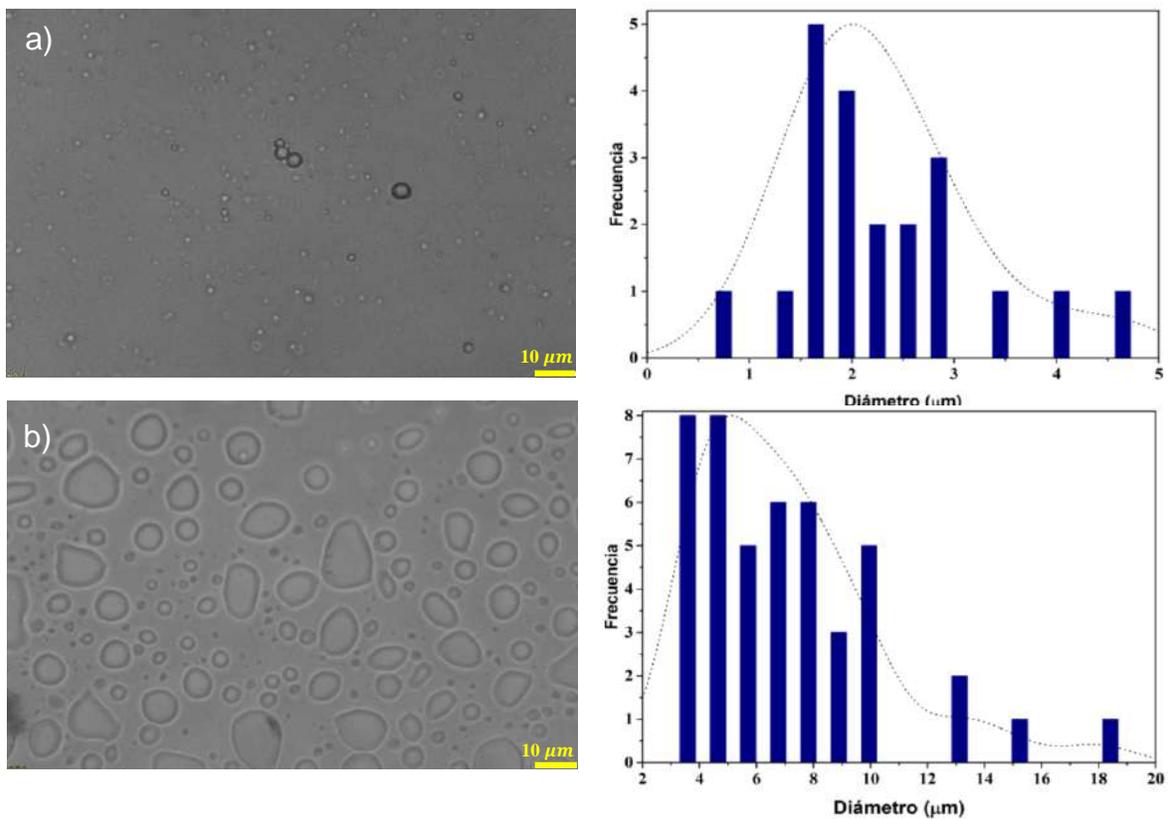
**Figura 45.** Emulsiones formadas usando GO a diferentes relaciones v/v de tolueno/agua: a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4 y e) 0.5.



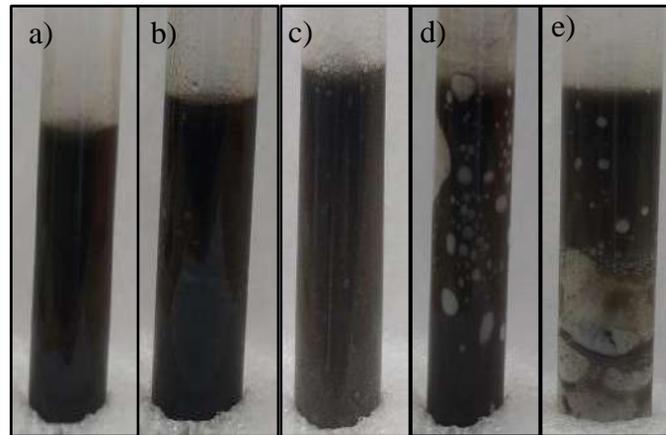
**Figura 46.** Micrografías e histogramas de la distribución de tamaño de gota de la emulsión de GO a la relación tolueno/agua 0.4: a) emulsión recién creada y b) después de 1 hora.



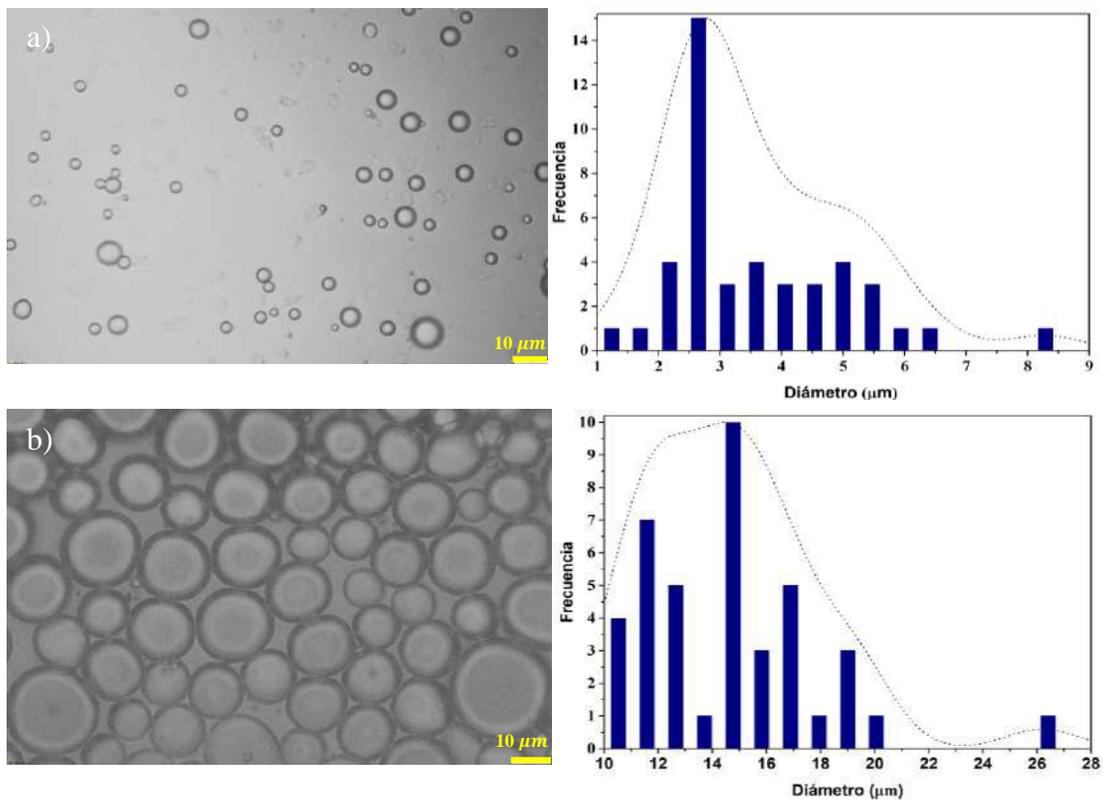
**Figura 47.** Emulsiones formadas usando GO@3C a diferentes relaciones v/v de tolueno/agua: a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4 y e) 0.5.



**Figura 48.** Micrografías e histogramas de la distribución de tamaño de gota de la emulsión de GO@3C a la relación tolueno/agua 0.4: a) emulsión recién creada y b) después de 1 hora.



**Figura 49.** Emulsiones formadas usando GO@12C a diferentes relaciones v/v de agua/tolueno: a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4 y e) 0.5.



**Figura 50.** Micrografías e histogramas de la distribución de tamaño de gota de la emulsión de GO@12C a la relación tolueno/agua 0.3: a) emulsión recién creada y b) después de 1 hora.

Para los casos del GO y GO@3C, debido a que su dispersabilidad es preferente hacia el agua, el tipo de emulsión formada es aceite en agua, de acuerdo con la regla de Bancroft discutida anteriormente.

En el caso del GO@12C, debido a que su dispersabilidad es preferente hacia el tolueno, es posible observar una inversión de fase de las emulsiones formadas. Por lo tanto, para esta caso las emulsiones son de tipo agua en aceite (Kumar et al., 2015). Las emulsiones de GO@12C a diferentes relaciones agua/tolueno se muestran en la Figura 49. Para una relación agua/tolueno de 0.3 y a la concentración crítica obtenida por las medidas de tensión interfacial se encontró la condición óptima de emulsificación, donde sólo se observó una sola fase en la emulsión. La micrografía de esta emulsión en el tiempo cero (Figura 50a) muestra una distribución de tamaño de gota bastante uniforme, cuyos contornos se encuentran bien definidos y separadas unas de otras, con una distribución de diámetro más probable de  $2.5 \mu\text{m}$ . Al cabo de 1 hora, la emulsión formada aún mantenía su apariencia opaca, con un aumento en la distribución de tamaño de gota a valores por encima de los  $15 \mu\text{m}$ . A pesar de que la distancia entre las gotas disminuyó significativamente, se puede observar que el GO@12C forma una película interfacial más gruesa que en el caso del GO y GO@3C, lo cual podría explicar la mejora en la estabilidad de la emulsión ya que, según otros estudios, se ha demostrado que la incorporación de alquilaminas en la estructura del GO mejora sus propiedades mecánicas (Ryu, 2014).

Debido a que estos materiales no presentan una estructura molecular definida, no es posible determinar el valor de HLB utilizando los métodos empíricos mencionados en el

marco teórico (ecuación 5). Sin embargo, teniendo en cuenta su dispersabilidad y las características de las emulsiones formadas, puede estimarse *a priori* que el valor de HLB para el GO y GO@3C se encuentra por encima de 10, y para el caso del GO@12C se estima un valor menor, según como se muestra en el esquema de la Figura 15 (Bağ , 2016; Gamot et al., 2017; Gupta et al., 1983). Nuestros resultados coinciden con el reporte realizado por Fei y colaboradores, en el cual las pruebas de emulsificación utilizando GO funcionalizado con alquilaminas de longitudes de 6, 12 y 18 carbonos mostraron que tienden a formar emulsiones de Agua en Aceite (Fei et al., 2016). Sin embargo, en nuestro estudio la funcionalización con propilamina no tuvo el efecto suficiente para inducir una inversión de fase en el proceso de emulsificación.

Con el fin de corroborar el tipo de emulsión formada en cada caso, se realizaron medidas de conductividad eléctrica. Los resultados de estas medidas se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Medidas de conductividad eléctrica  $\sigma$  para cada caso.

| Sistema             | $\sigma \left( \frac{\mu S}{cm} \right)$ |
|---------------------|--|
| Agua/GO             | 30.05                                    |
| Agua/GO/Tolueno     | 28.70                                    |
| Agua/GO@3C          | 16.25                                    |
| Agua/GO@3C/Tolueno  | 16.65                                    |
| Tolueno/GO@12C      | 0  |
| Tolueno/GO@12C/Agua | 0  |

Para la dispersión de GO a una concentración de 10 mg/mL, la conductividad eléctrica fue de  $30.05 \frac{\mu S}{cm}$ , indicando que la deprotonación de los grupos COOH en el agua aumenta la conductividad eléctrica de la dispersión acuosa (D. Hou et al., 2019). Para la emulsión de GO formada a condiciones óptimas, la conductividad eléctrica disminuyó levemente, indicando que la fase continua de esta emulsión es la dispersión acuosa de GO, luego la emulsión formada es de aceite en agua, en concordancia con los resultados obtenidos de tensión interfacial y ángulo de contacto. Para el caso del GO@3C, la conductividad eléctrica de la emulsión formada a condiciones óptimas fue bastante cercana a la de su dispersión en ausencia de tolueno, indicando nuevamente que la emulsión formada es de aceite en agua. Finalmente, para el caso del GO@12C la conductividad eléctrica tanto de la dispersión en tolueno como de su emulsión se encuentra por debajo de límite inferior de detección, luego la fase continua de esta emulsión es el tolueno y, por lo tanto, la emulsión formada es de agua en aceite.

## ***CAPÍTULO 4***

### ***CÁLCULOS DE TENSIÓN INTERFACIAL***

***“Si lo que quieres es encontrar los secretos del universo, piensa en términos de energía, frecuencia y vibración.”***

***-Nikola Tesla***

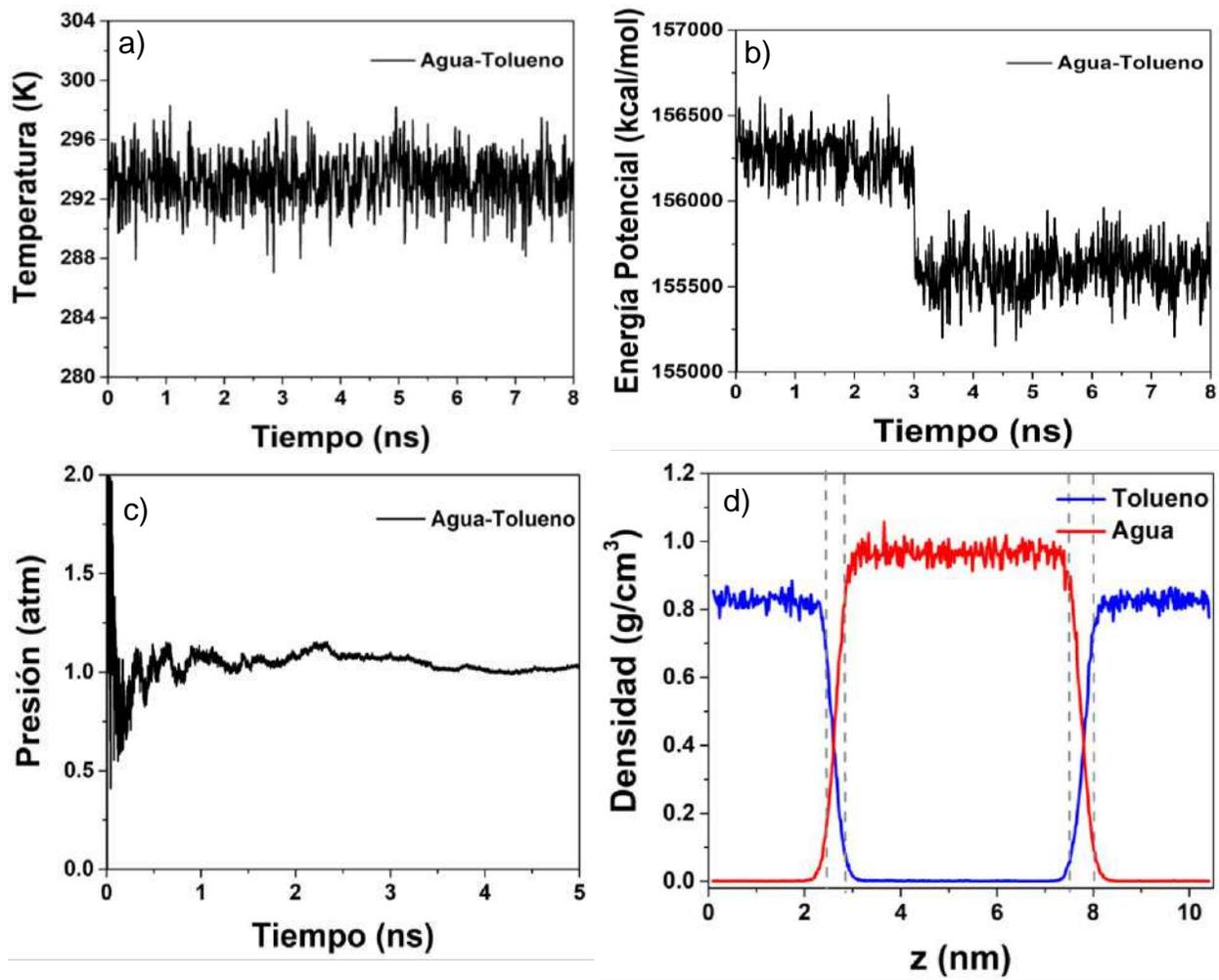
## 4. Resultados computacionales-Tensión interfacial

### 4.1. Cálculos de tensión interfacial

A continuación, se muestran los resultados de las simulaciones por Dinámica Molecular para el cálculo de la tensión interfacial Agua-Tolueno.

#### 4.1.1. Sistema Agua-Tolueno

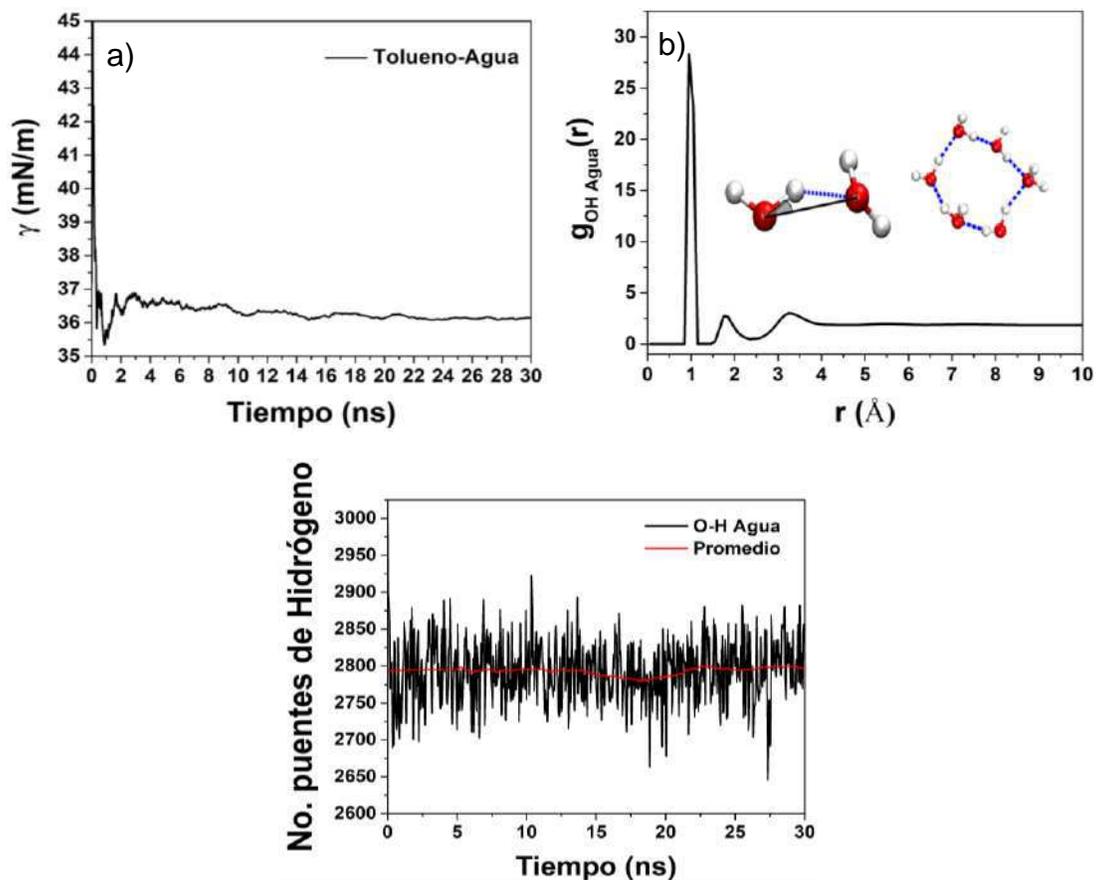
Inicialmente, se realizó una simulación para el cálculo de la tensión interfacial Agua-Tolueno sin la presencia de ningún material a base de GO. Este sistema fue tomado como referencia para evaluar las posibles variaciones en la tensión interfacial luego de la adición de hojas a base de GO. Se realizó una fase de validación de parámetros, evaluando la evolución en el tiempo de las cantidades termodinámicas de interés. La Figura 51 muestra la evolución temporal de la temperatura, la energía potencial intermolecular, la presión y el perfil de densidad de masa de cada fase a lo largo del eje z de la caja de simulación. La temperatura para los ensambles NVT y NPT (Figura 51a) se mantuvo alrededor de la temperatura fijada en el termostato Nosé-Hoover (293.15 K), lo cual indica que en cada etapa se logró la estabilización térmica para este tiempo de la simulación. De igual manera, la energía potencial intermolecular total ( $E_{VdW} + E_{coul}$ ) alcanzó su estabilización en cada etapa de equilibrio (Figura 51b).



**Figura 51.** a) Temperatura en función del tiempo durante el equilibrio NVT y NPT. b) Energía potencial intermolecular en función del tiempo para cada etapa de equilibrio. c) Presión total promedio en función del tiempo para la etapa NPT y d) Perfil de densidad de masa de cada fase a lo largo del eje z de la caja de simulación (Las líneas punteadas representan el ancho de la interfase).

En la etapa NPT la presión del sistema también alcanzó el valor de 1 atm fijada en el barostato (Figura 51c), indicando que en esta etapa también se alcanzó la estabilización de esta variable termodinámica. A lo largo de toda la simulación, se calculó el perfil de densidad de masa de cada una de las fases (Figura 51d), encontrando que para la fase del Agua la densidad de masa fue de  $0.9603 \text{ g/cm}^3$  y para la fase del Tolueno fue de  $0.8334 \text{ g/cm}^3$ , las cuales se encuentran muy cercanas a las densidades en fase líquida experimentales a condiciones estándar de temperatura y presión (Fioroni, 2004; Shi et al., 2006). El espesor de la interfase Agua-Tolueno se calculó utilizando el criterio 90-90, es decir, el espesor interfacial es la distancia entre los puntos donde las densidades de masa de cada fase corresponden al 90% de su valor de bulto (S. S. Jang et al., 2004), encontrando un valor de  $0.45 \pm 0.04 \text{ nm}$ , el cual se encuentra cercano al valor experimental obtenido por la técnica de Difracción de Neutrones de Rayos X reportado en la literatura, cuyo valor es de alrededor de  $0.57 \text{ nm}$  (Tikhonov, 2018).

En la etapa de producción se calculó la tensión interfacial  $\gamma$  del sistema utilizando la ecuación 22, y su evolución en el tiempo se muestra en la Figura 52a. Para los últimos 5 ns de esta etapa el valor promedio de  $\gamma$  fue de  $36.125 \pm 0.019 \text{ mN/m}$ , el cual se encuentra muy cercano a los valores obtenidos por estudios similares reportados en la literatura (Bonfante et al., 2017; Joseph Donahue & Bartell, 1952; Kunieda et al., 2010; Moran et al., 1999; Saien & Akbari, 2006; H. Yang et al., 2018), y también al valor obtenido experimentalmente en este estudio.



**Figura 52.** a) Tensión interfacial  $\gamma$  en función del tiempo, b) Función de distribución radial entre los átomos de oxígeno e hidrógeno del agua y c) Número de puentes de Hidrógeno en función del tiempo.

La Figura 52b muestra la función de distribución radial RDF (del inglés Radial Distribution Function) entre los átomos de Oxígeno e Hidrógeno del agua, promediada a lo largo de la etapa de producción. Las RDF nos da información de la distancia más probable de encontrar una partícula del tipo B a lo largo de una esfera de radio  $r$  centrada en la

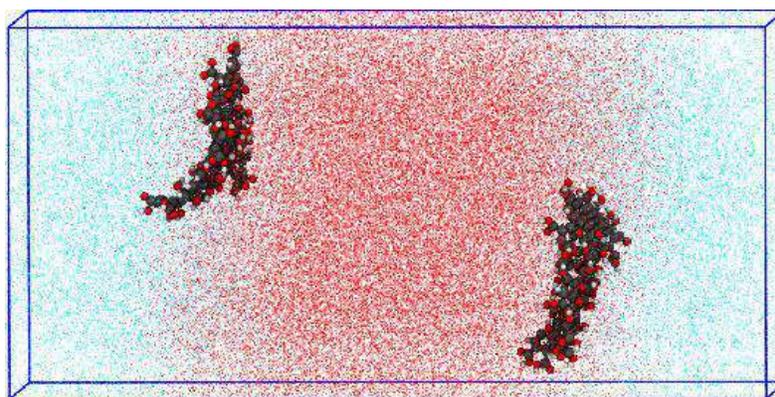
posición de una partícula A (Von Wald Cresce et al., 2015). La función de distribución radial  $g(r)$  se determina a partir de la ecuación:

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle n_2(r) \rangle}{4\pi r^2 \rho_2 \Delta r} \quad 28$$

Donde  $r$  es la distancia entre los pares de átomos del tipo A y B,  $n_2(r)$  es el número de átomos del tipo B alrededor de los átomos del tipo A ubicados en un cascarón esférico de espesor  $r + \Delta r$ , y  $\rho_2$  es la densidad de los átomos del tipo B (Kai et al., 2022; Williams & Lísal, 2020). El primer pico a 1 Å corresponde al enlace intramolecular O-H del agua, de acuerdo al modelo SPC del agua escogido (Mark & Nilsson, 2001). Los picos subsecuentes a 1.85 Å y 3.25 Å están asociados a la formación de puentes de Hidrógeno intermoleculares entre los átomos de Oxígeno e Hidrógeno, valores que coinciden con reportes en la literatura (Mizuguchi et al., 2019). La Figura 52c muestra el número de Puentes de Hidrógeno a lo largo de la etapa de producción. Para esto se utilizó el criterio geométrico de Luzar y Chandler, el cual establece que la formación de un Puente de Hidrógeno se da cuando la distancia entre dos átomos de Oxígeno es menor de 3.5 Å y el ángulo entre el eje O-O y O-H es menor a 30° (Allouche, 2012; Luzar, 1996; Medhekar et al., 2010; Rodney et al., 2019). El número promedio de Puentes de Hidrógeno a lo largo de la etapa de producción se encuentra alrededor de 2800. Por lo tanto, con estos resultados concluimos que los parámetros escogidos y la metodología utilizada para estos cálculos fueron bastante adecuados para reproducir algunas propiedades macroscópicas del sistema en estudio.

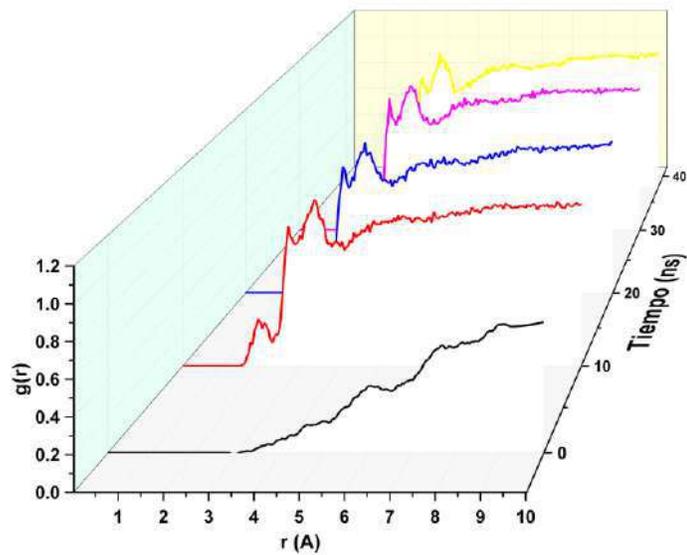
#### 4.1.2. Sistema Agua/GO/Tolueno

Para el sistema Agua-Tolueno en presencia de GO, se evaluó el efecto de la cantidad de hojas sobre la tensión interfacial. La Figura 53 muestra la configuración inicial y final para el sistema con 3 hojas de GO en cada interfase.

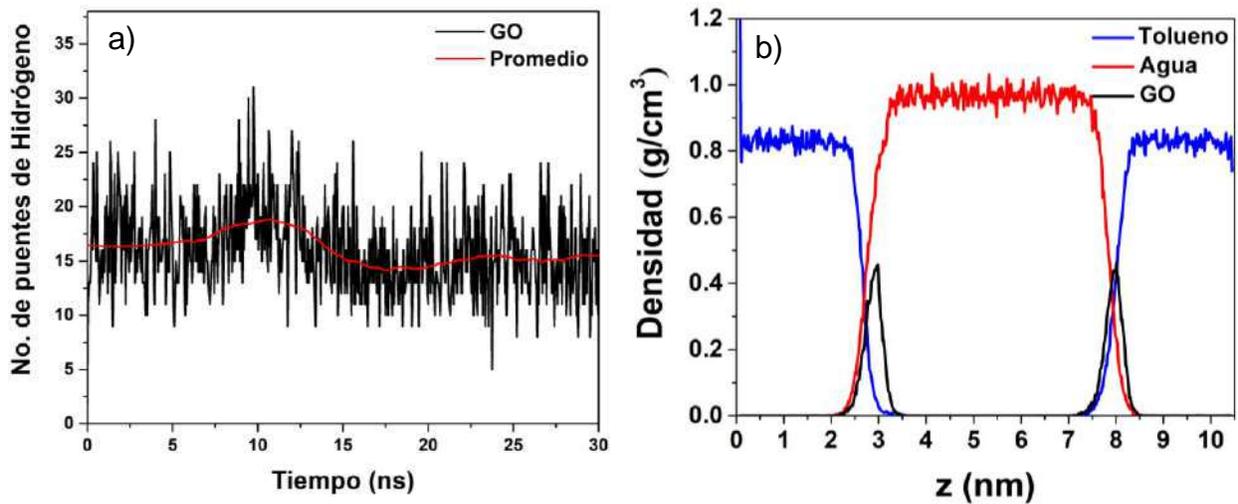


**Figura 53.** Configuración final de la simulación Agua (Rojo) -Tolueno (Azul) con 3 hojas de GO en cada interfase (algunas hojas fueron removidas por claridad).

Las curvas de Temperatura y Energía Potencial intermolecular en función del tiempo para cada sistema se muestran en el anexo 3. Durante la simulación, los bordes oxidados de las hojas de GO fueron doblados hacia la fase acuosa debido a la fuerte atracción entre los grupos funcionales hidrofílicos del GO y las moléculas de agua, mientras que el plano basal fue levemente flexionado hacia la fase del tolueno, ya que esta zona contiene la mayoría de los carbonos hidrofobos con hibridación  $sp^2$  (Figura 54b). Para comprobar esto, se calculó la RDF entre los Oxígenos ubicados en los bordes del GO y los átomos de Hidrógeno del agua para el instante inicial y final de la simulación, cuyo resultado se ilustra en la Figura 54.



**Figura 54.** Función de Distribución Radial entre los Oxígenos de los bordes del GO y las moléculas de agua en función del tiempo.



**Figura 55.** a) Número de puentes de Hidrógeno en función del tiempo entre el GO y las moléculas de agua y b) Perfil de densidad de masa del sistema Agua-GO-Tolueno.

De la Figura 54 se observa que la distancia más probable entre estos pares de átomos disminuye a distancias cercanas a los 3 Å a lo largo de la simulación, indicando no

solamente un acercamiento hacia la fase acuosa sino también la formación de puentes de Hidrógeno. Aplicando nuevamente el criterio geométrico, se encuentra que los grupos funcionales del GO fueron capaces de formar puentes de Hidrógeno con las moléculas de agua a lo largo de la etapa de producción (Figura 55a), teniendo en cuenta que los grupos OH del GO actúan como grupo aceptor y donador de electrones (David et al., 2020; Gu et al., 2021; Medhekar et al., 2010).

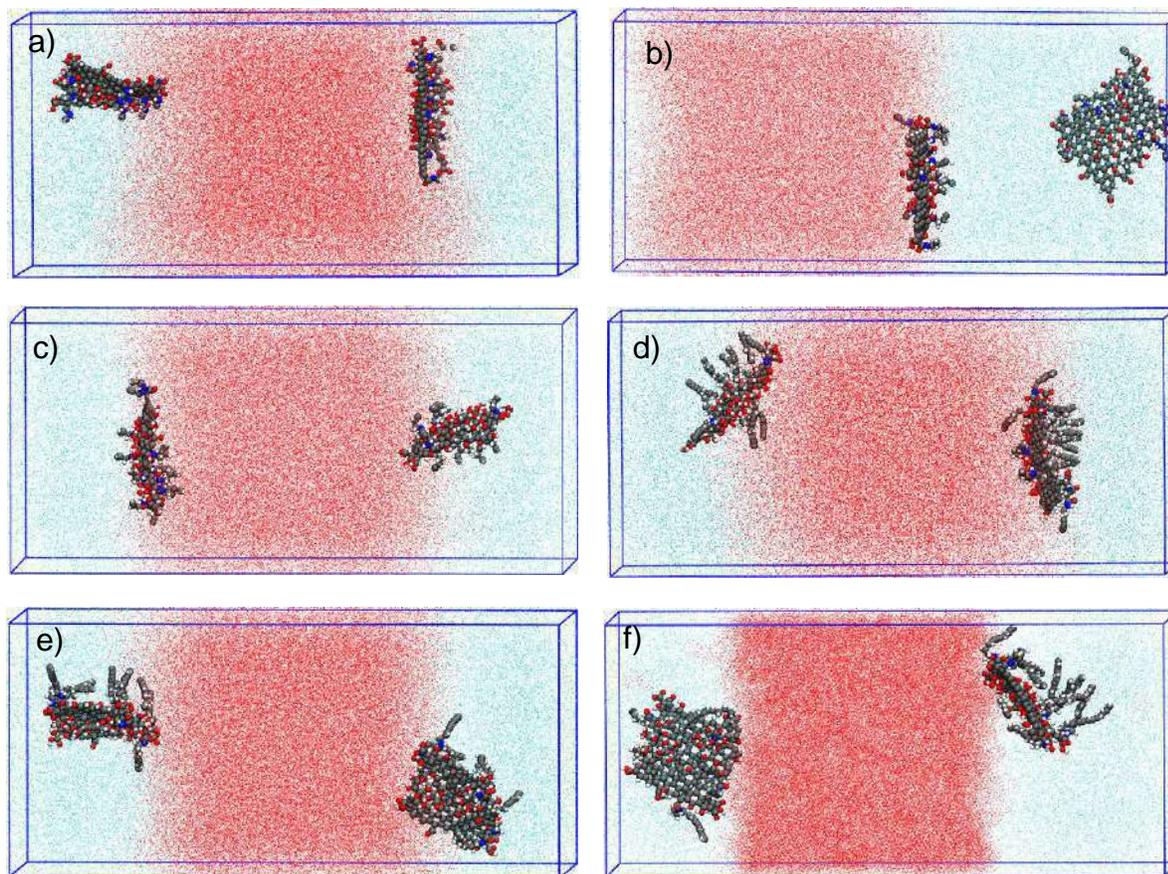
El perfil de densidad de masa (Figura 55b) muestra que el GO se ubicó en la interfase del sistema, con un leve corrimiento hacia la fase acuosa, confirmando el carácter hidrofílico reportado en diversos estudios (J. Jang, Pham, Rajagopalan, et al., 2014; Kim et al., 2010; Konkana & Vasudevan, 2012; Shao et al., 2014). Adicionalmente, según se observa en la Figura 53, la configuración final de las hojas de GO fue paralela a la interfase, de manera que es razonable deducir que el GO puede formar una barrera estérica en la interfase Agua-Tolueno, en concordancia con estudios donde se llega a esta conclusión (Creighton et al., 2014; Y. He et al., 2013; Thickett & Zetterlund, 2015). Aplicando la ecuación 22, se calculó la tensión interfacial del sistema, cuyo valor promedio para los últimos 5 ns fue de  $36.045 \pm 0.049$  mN/m, indicando que el GO no alteró la tensión interfacial respecto al sistema Agua-Tolueno tomado como referencia. Esto puede deberse a que los grupos epóxido e hidroxilo sobre el plano basal del GO impiden la adsorción de moléculas de tolueno sobre las zonas no oxidadas de la superficie. Además, la deflexión de los bordes de las hojas del GO también disminuyen su actividad interfacial, lo cual se ve reflejado en los resultados obtenidos (H. Yang et al., 2018, 2019).

### 4.1.3. Sistema Agua/aGO/Tolueno

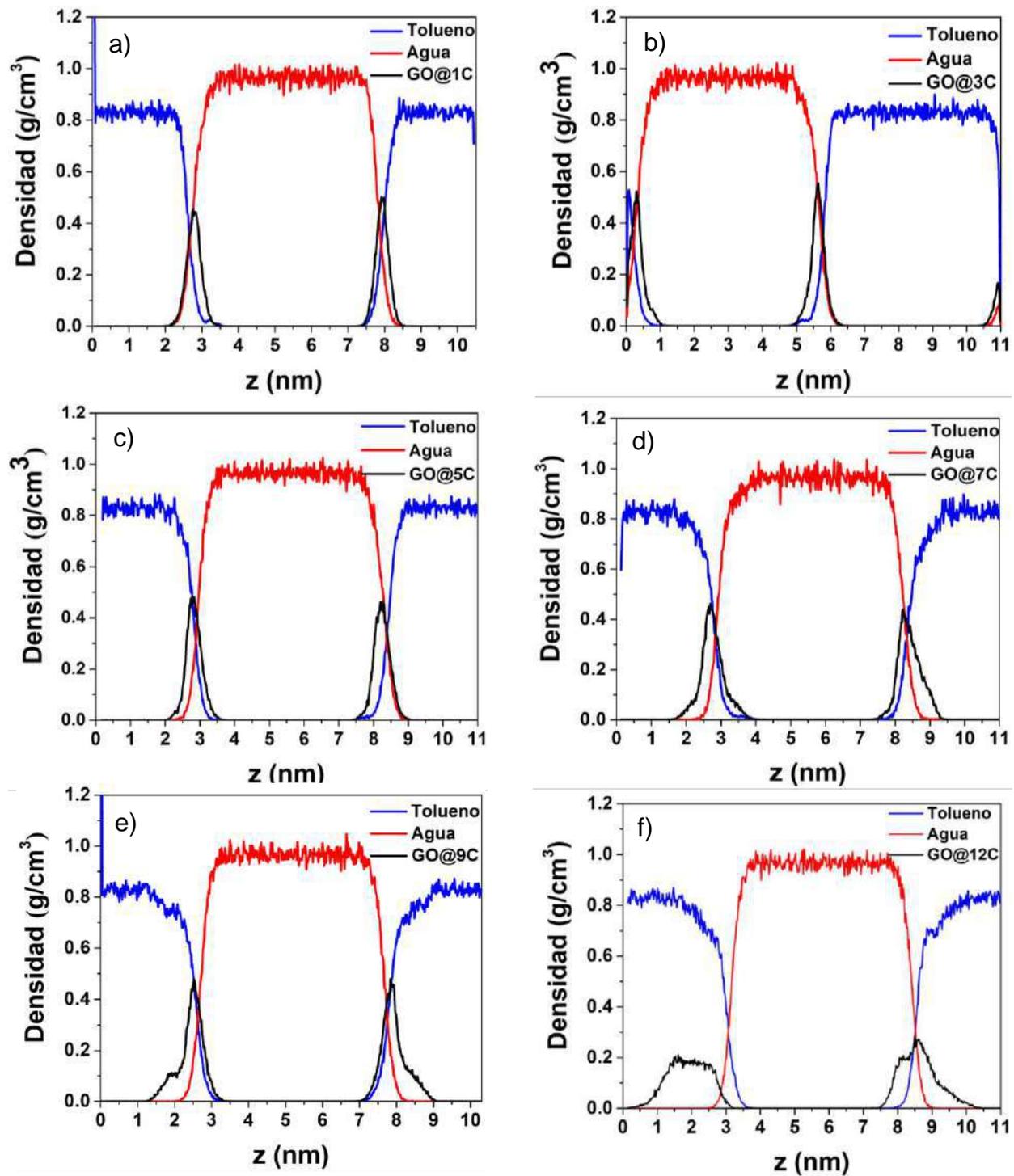
Para los sistemas de Agua-Tolueno en presencia de GO amino modificado (aGO), la configuración inicial y final se muestra en la Figura 56 y los resultados de tensión interfacial  $\gamma$  se muestran en la Tabla 4. Las curvas de Temperatura y Energía potencial para cada caso se muestran en el anexo 3.

**Tabla 4.** Valores de HLB y tensión interfacial  $\gamma$  para cada sistema.

| Sistema | HLB   | $\gamma$ (mN/m) |                |              |
|---------|-------|-----------------|----------------|--------------|
|         |       | 1 hoja          | 2 hojas        | 3 hojas      |
| GO      | 10.36 | 36.125±0.019    | 37.051 ± 0.028 | 36.045±0.049 |
| GO@1C   | 9.76  | 36.627±0.023    | 37.023 ±0.055  | 36.911±0.103 |
| GO@3C   | 9.28  | 36.159±0.028    | 36.989±0.091   | 36.726±0.158 |
| GO@5C   | 8.86  | 36.632±0.018    | 37.914±0.061   | 37.244±0.044 |
| GO@7C   | 6.64  | 36.386±0.055    | 36.573±0.029   | 36.358±0.117 |
| GO@9C   | 5.97  | 36.360±0.070    | 35.920±0.568   | 33.785±0.164 |
| GO@12C  | 5.06  | 36.488±0.030    | 35.806±0.126   | 33.456±0.041 |



**Figura 56.** Configuración final para cada uno de los sistemas de 3 hojas en cada interfase: a) GO@1C, b) GO@3C, c) GO@5C, d) GO@7C, e) GO@9C y f) GO@12C (Algunas hojas fueron removidas por claridad).

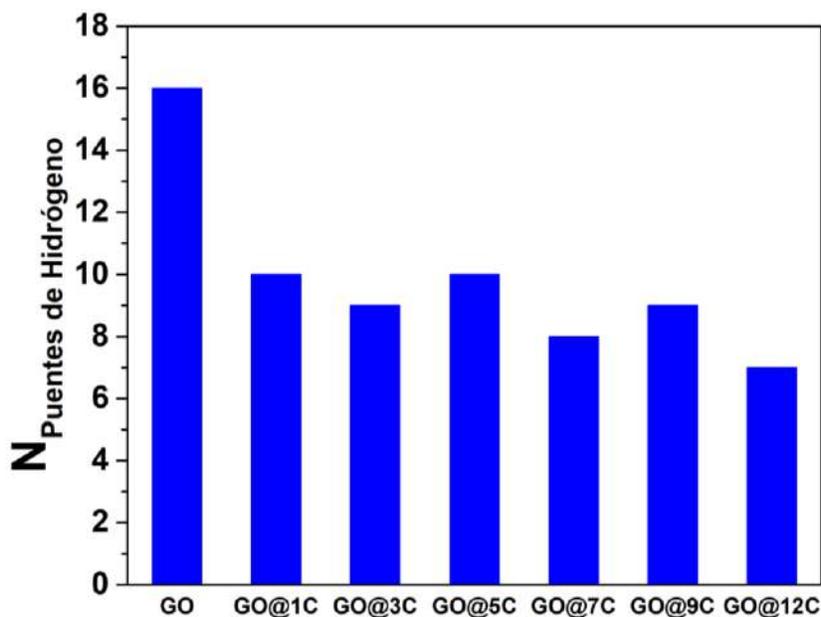


**Figura 57.** Perfiles de densidad de masa para cada uno de los sistemas de 3 hojas en cada interfase: a) GO@1C, b) GO@3C, c) GO@5C, d) GO@7C, e) GO@9C y f) GO@12C.

Las simulaciones para los sistemas funcionalizados mostraron variaciones importantes respecto al sistema con GO. Primero, los perfiles de densidad de masa de la Figura 57 muestran que a medida que la longitud de cadena alifática se hace más larga, las hojas de aGO se desplazan levemente hacia la fase del Tolueno, indicando una disminución de la hidrofiliidad del GO. Esta tendencia puede ser explicada utilizando la ecuación 5 para calcular el valor de HLB de cada estructura, el cual se encuentra en la Tabla 4. El HLB de cada estructura fue disminuyendo a medida que la longitud de cadena alifática aumentaba, de manera que nuestro modelo indica que a partir del sistema con hojas de GO@5C (HLB<8) la dispersabilidad del material es preferente al Tolueno y por lo tanto, estos materiales permiten la formación de emulsiones de agua en aceite, según lo establece la regla de Bancroft discutida en la sección experimental. Adicionalmente, estos resultados coinciden con los resultados experimentales obtenidos por Fei y colaboradores, donde la funcionalización del GO con alquilaminas cuya longitud de cadena alifática es superior a los 6 átomos de carbono dio paso a la formación de emulsiones inversas (Abbott, 2015; Bancroft, 1913; Fei et al., 2016).

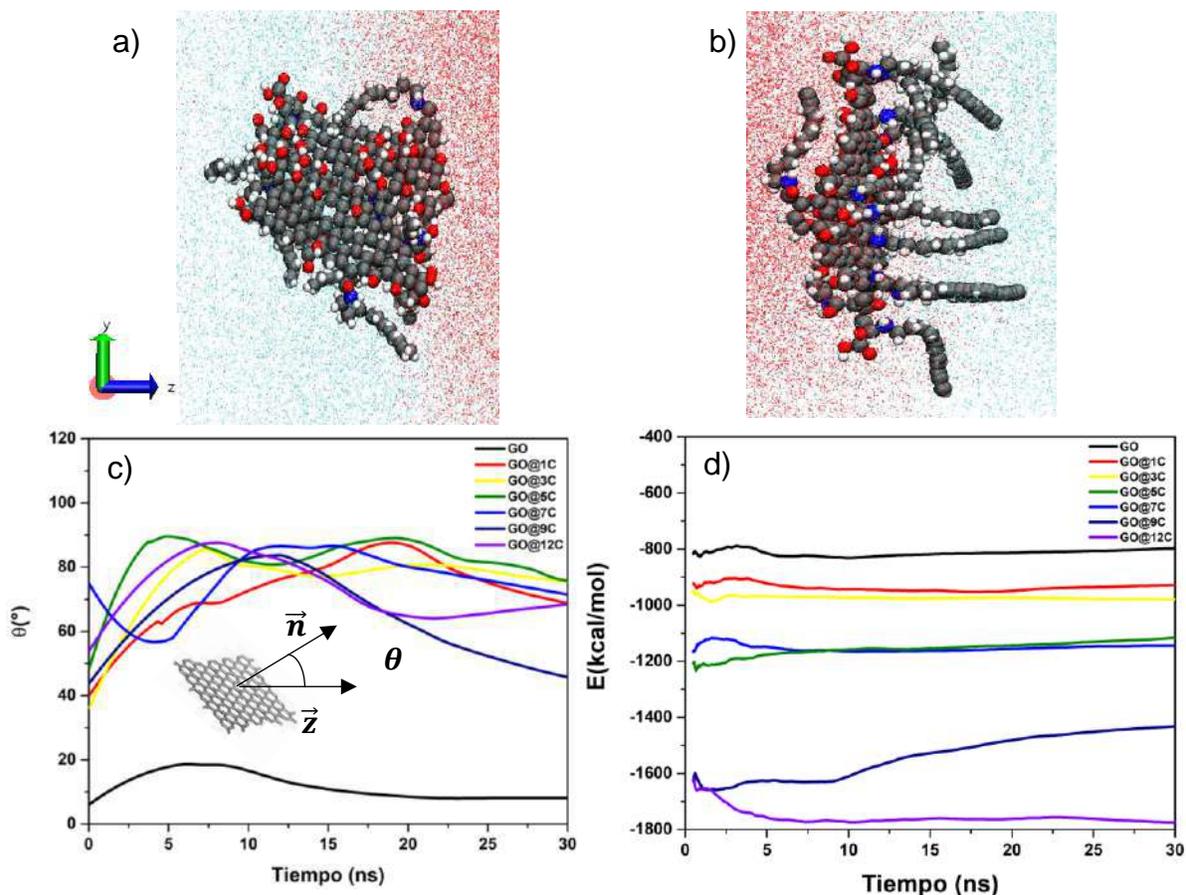
Se calculó el número de puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales oxigenados de cada estructura con las moléculas de agua, y los resultados se muestran en la Figura 58. En comparación con el caso del GO, el número de puentes de Hidrógeno entre cada estructura de aGO y las moléculas de agua disminuyó para todos los casos, debido inicialmente a la eliminación de grupos funcionales oxigenados y segundo a que estas hojas se alejaron de la fase acuosa, según los perfiles de densidad de masa de la Figura 57. A pesar de la disminución en el número de puentes de Hidrógeno para cada caso,

se evidenció la formación de algunos puentes de Hidrógeno, indicando que estos materiales poseen actividad interfacial.



**Figura 58.** Histograma del número de puentes de Hidrógeno promedio para cada caso.

Se realizó seguimiento individual a algunas hojas que experimentaron un cambio en su orientación respecto a la interfase del sistema. La Figura 59 muestra la posición de dos hojas distintas de GO@12C.



**Figura 59.** Configuración final de hojas de GO@12C: a) Perpendicular a la interfase, b) paralela a la interfase, c) orientación promedio de las hojas de cada estructura respecto del tiempo y d) Energía intermolecular entre cada material y las moléculas de tolueno en función del tiempo.

Por simplicidad sólo se muestran las hojas para el caso del GO@12C, pero este efecto se observó en todos los sistemas con aGO (Figura 56). Para el caso de la hoja de GO@12C perpendicular a la interfase de la Figura 59a, las alquilaminas ubicadas en el borde de la hoja adquirieron una configuración “cabeza-cola”, donde el grupo polar  $\text{NH}_2$  estuvo orientado hacia la fase acuosa, mientras que los grupos no polares alifáticos se

orientaron hacia la fase oleosa, lo cual es típico en surfactantes moleculares convencionales (Belhaj et al., 2020; S. S. Jang et al., 2004; Massarweh, 2020; Negin et al., 2017), mientras que las alquilaminas ubicadas sobre el plano basal estuvieron menos restringidas en su movimiento en la fase oleosa. Para las hojas que se ubicaron paralelas a la interfase (Figura 59b), las cadenas alifáticas cercanas a la fase oleosa experimentaron un movimiento más libre que aquellas ubicadas más cerca a la fase acuosa, experimentando una restricción en sus grados de libertad traslacionales y rotacionales. Este fenómeno puede deberse al efecto hidrofóbico, donde las moléculas de agua forman una red de puentes de Hidrógeno alrededor de cada cadena alifática, restringiendo su movimiento traslacional y rotacional, ocasionando que las cadenas alifáticas tiendan a acercarse a los dominios aromáticos no oxidados del aGO (Jensen et al., 2004).

La Figura 59c muestra la orientación de las hojas respecto al vector  $\vec{z}$  normal a la interfase en función del tiempo. Para esto, se encontraron dos vectores contenidos sobre el plano basal de la estructura de GO, y a partir de estos se encontró un vector  $\vec{n}$  perpendicular al plano para luego encontrar el ángulo de orientación a mediante el producto escalar entre dicho vector y un vector unitario en la dirección del vector  $\vec{z}$ . Este proceso se realizó para cada etapa de tiempo a lo largo de la simulación.

Para el caso del GO, todas las hojas formaron un ángulo menor a 20 grados con pocas fluctuaciones, lo cual indica que tienden a posicionarse de manera paralela a la interfase. Sin embargo, para todos los sistemas con aGO, varias hojas formaron ángulos

superiores a los 70°, favoreciendo una configuración perpendicular a la interfase. Cualitativamente, la Figura 59d muestra la energía intermolecular entre las moléculas de Tolueno y cada estructura basada en GO, y se observa que la energía tiende a valores más negativos a medida que la longitud de cadena alifática se hace más larga, indicando una interacción de atracción más fuerte.

Finalmente, los resultados del cálculo de tensión interfacial  $\gamma$  registrados en la Tabla 4 muestran que en general no hubo una variación significativa respecto al valor de referencia Agua-Tolueno. Sin embargo, para los sistemas de GO@9C y GO@12C se observó una disminución en la tensión interfacial cuando el número de hojas en cada interfase aumentaba (Kim et al., 2010; H. Yang et al., 2018). Este comportamiento puede ser explicado de la siguiente manera: Los materiales basados en GO pueden comportarse como un surfactante molecular, donde la tensión interfacial  $\gamma$  decrece a medida que la concentración de surfactante aumenta (Fang et al., 2016; Martínez-Balbuena et al., 2017; McCoy et al., 2019; Shao et al., 2014). La funcionalización química del GO con las alquilaminas puede causar un efecto sinérgico entre las propiedades coloidales del GO y las propiedades surfactantes de las alquilaminas, haciendo que la estructura compuesta se comporte como un surfactante molecular (Jia et al., 2020; Pal et al., 2018). Los surfactantes moleculares de tipo “Cabeza-Cola” obedecen la regla de Traube, que establece que la actividad interfacial de un surfactante aumenta a medida que la longitud de la cadena alifática crece (Aranow, 1958; Krause et al., 1996; Krishnan et al., 2003). Esto quiere decir que para el mismo número de hojas de aGO, los sistemas con cadenas alifáticas más largas muestran una mayor disminución en la tensión

interfacial que los sistemas con cadenas más cortas, de manera que es necesario aumentar el número de hojas en los sistemas con cadenas cortas para lograr el mismo efecto que en las cadenas más largas.

## ***CAPÍTULO 5***

### ***CÁLCULOS DE ÁNGULO DE CONTACTO***

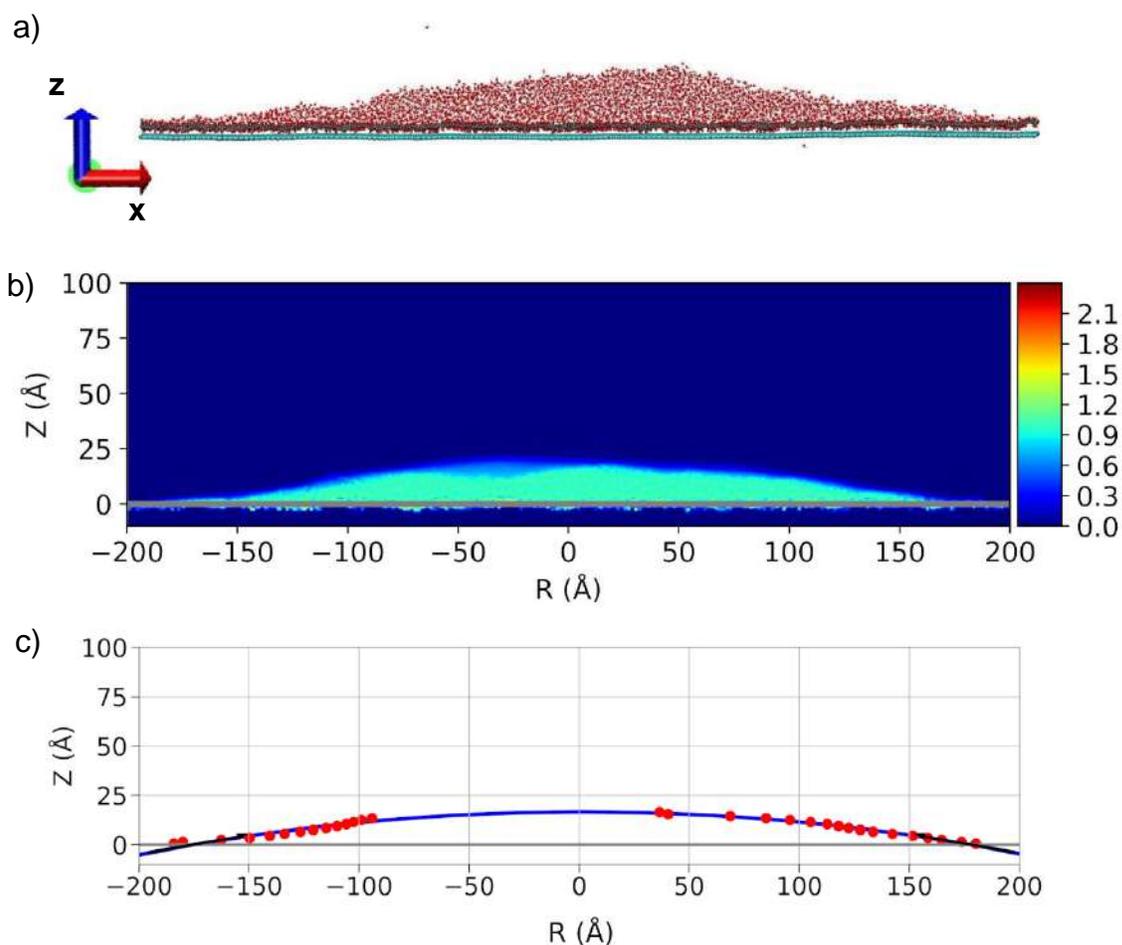
***“La primera gran virtud del hombre fue la duda, y el primer gran defecto la fe”.***

***-Carl Sagan***

## 5. Resultados computacionales-Mojabilidad

### 5.1. Sistema Agua-GO

Inicialmente, se simuló la deposición de una gota de agua cilíndrica sobre la superficie de GO. La configuración final para este sistema se ilustra en la Figura 60a. Las curvas de Temperatura y Energía Potencial intermolecular en función del tiempo, y las curvas de ajuste de contorno para cada sistema se muestran en el Anexo 4.



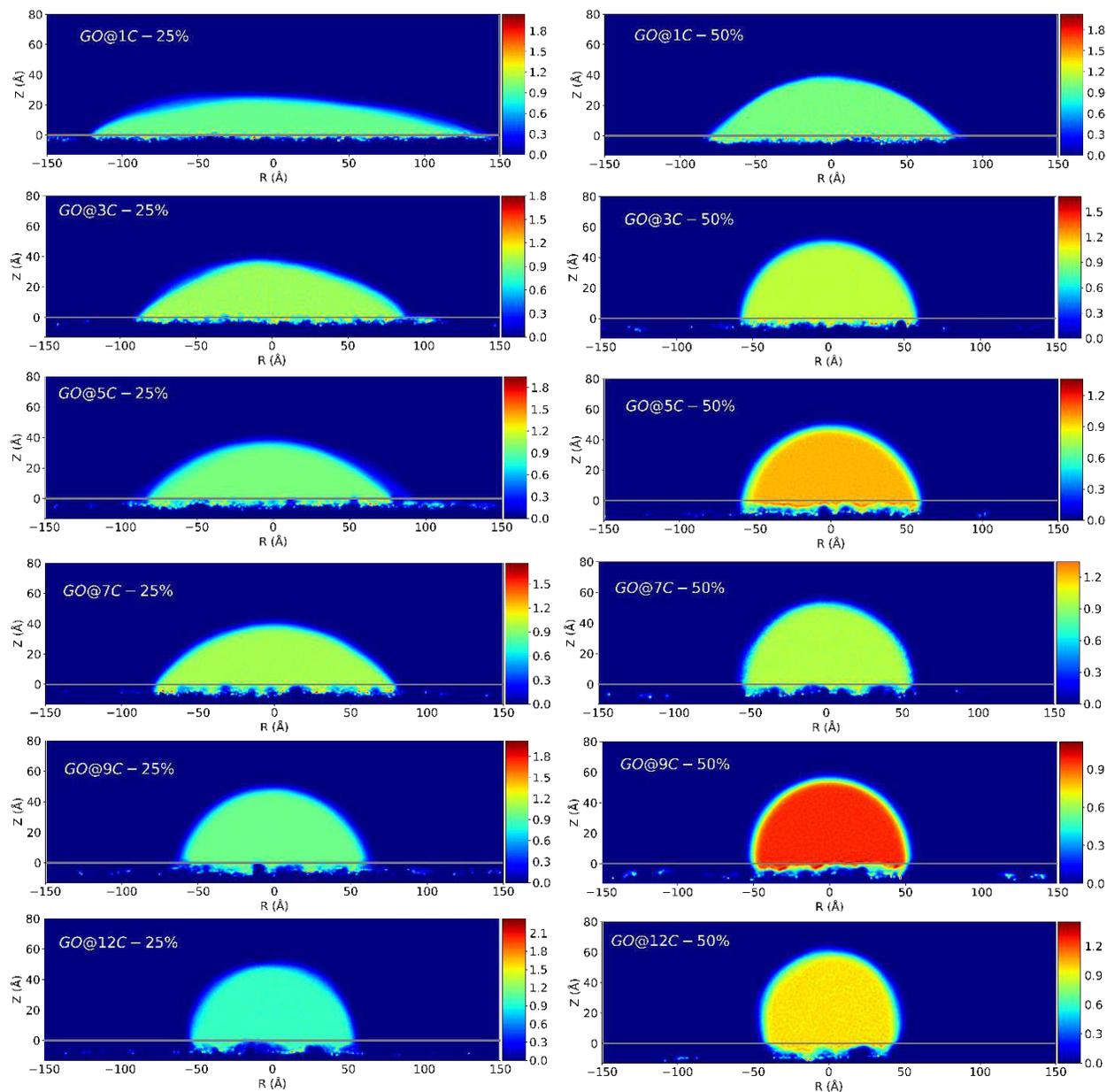
**Figura 60.** a) Configuración final de la gota de agua sobre la superficie de GO, b) Perfil de densidad sobre el plano XZ y c) Ajuste del contorno de la gota. Los puntos rojos corresponden a los puntos considerados para el ajuste del contorno de la gota.

A partir del perfil de densidad de la gota de agua (Figura 60b), se realizó el ajuste del contorno de la gota con la ecuación de la circunferencia, obteniendo los puntos del contorno para la medición del ángulo de contacto empleando la definición mencionada en la Figura 34. En este caso, el ángulo de contacto aparente  $\theta_a$  (Ecuación 10) es de  $10.3^\circ$ , indicando que esta superficie es altamente hidrofílica, lo cual es consistente con estudios computacionales similares (Wei et al., 2014). Teniendo en cuenta que las moléculas de agua fueron capaces de abordar toda la superficie basal del GO, se consideró el modelo Wenzel, analizando el efecto de la rugosidad sobre el ángulo de contacto. Para superficies cuyo ángulo de contacto superficie-agua es menor a  $90^\circ$ , es decir, hidrofílicas, la rugosidad  $\lambda$  de la superficie tiende a disminuir el ángulo de contacto de Young, mientras que si el ángulo de contacto es mayor que  $90^\circ$ , la rugosidad aumenta el valor del ángulo de contacto (Ecuación 10). Por lo tanto, se procedió a calcular el factor de rugosidad  $\lambda$  mediante el cociente entre el área de la superficie rugosa y el área proyectada sobre el plano XY mediante el método SASA (del inglés Solvent Accesible Surface Area) (Mitternacht, 2016). En este caso el valor de  $\lambda$  para el GO fue de 1.22, lo cual hace que, según la ecuación 10, el ángulo de contacto de Young  $\theta_Y$  sea igual a  $36.4^\circ$ , indicando que el factor de rugosidad ocasiona que el ángulo de contacto aparente  $\theta_a$  triplique su valor.

## 5.2. Sistema Agua-aGO.

La figura 61 muestra los perfiles de densidad de masa sobre el plano XZ para los sistemas de GO funcionalizado con las diferentes alquilaminas. Las curvas de

Temperatura, Energía Potencial intermolecular en función del tiempo y las curvas de ajuste de contorno para cada sistema se encuentran en los anexos 4 al 7.



**Figura 61.** Perfiles de densidad de cada sistema de aGO con grados de sustitución del 25% y 50%: GO@1C, GO@3C, GO@5C, GO@7C, GO@9C y GO@12C (la línea gris representa el plano escogido para la medida del ángulo de contacto aparente).

Se procedió a realizar el mismo análisis hecho para el caso del GO a los sistemas funcionalizados, y los resultados se muestran en la tabla 5. Las configuraciones finales de cada sistema y sus respectivas curvas de ajuste se muestran en el anexo 2.

**Tabla 5.** Factores de rugosidad  $\lambda$  y ángulos de contacto aparente y de Young obtenidos para cada sistema.

| Sistema       | Sustitución |                      |                      |           |                      |                      |
|---------------|-------------|----------------------|----------------------|-----------|----------------------|----------------------|
|               | 25%         |                      |                      | 50%       |                      |                      |
|               | $\lambda$   | $\theta_a(^{\circ})$ | $\theta_Y(^{\circ})$ | $\lambda$ | $\theta_a(^{\circ})$ | $\theta_Y(^{\circ})$ |
| <b>GO@1C</b>  | 1.30        | 23.1                 | 44.9                 | 1.33      | 33.8                 | 51.2                 |
| <b>GO@3C</b>  | 1.48        | 46.9                 | 62.5                 | 1.58      | 84.9                 | 86.8                 |
| <b>GO@5C</b>  | 1.59        | 50.0                 | 66.1                 | 1.71      | 82.6                 | 85.7                 |
| <b>GO@7C</b>  | 1.60        | 55.0                 | 69.0                 | 1.70      | 88.2                 | 88.9                 |
| <b>GO@9C</b>  | 1.60        | 76.8                 | 81.8                 | 1.72      | 95.8                 | 93.4                 |
| <b>GO@12C</b> | 1.62        | 93.4                 | 92.1                 | 1.68      | 109.4                | 101.4                |

Respecto al GO sin funcionalizar, los sistemas aminados mostraron cambios significativos en su hidrofiliidad, indicando que el GO es altamente sensible a los cambios estructurales sobre su plano basal. Para el sistema GO@1C, el ángulo de contacto aparente aumentó por un factor de 2.2 y 3.2 para el 25% y 50% de sustitución respectivamente. El factor de rugosidad  $\lambda$  en cada caso también presentó aumentos respecto al valor obtenido para el GO, debido a que las alquilaminas deforman el carácter planar de la estructura del GO, ocasionando incrementos en la rugosidad de la superficie,

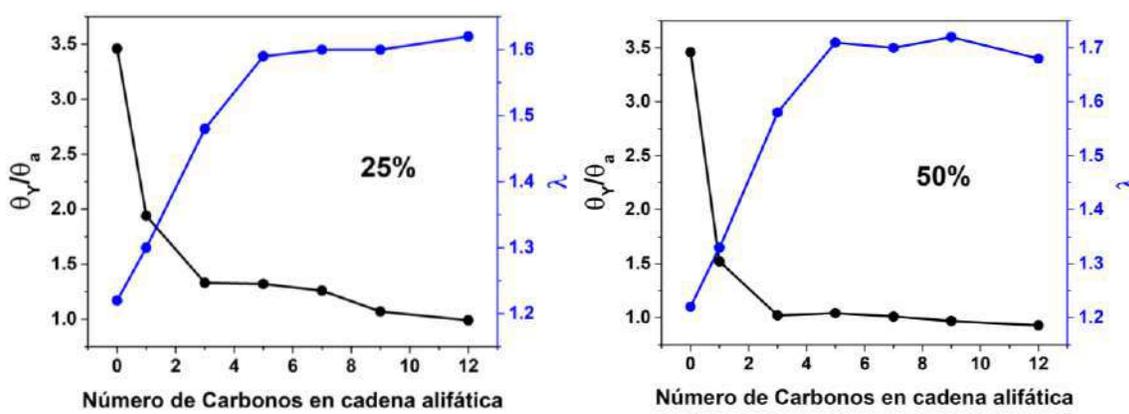
según como ilustraron los resultados por espectroscopia Raman y SEM (Shanmugharaj et al., 2013b).

Para los sistemas de GO@3C, GO@5C y GO@7C con un 25% de sustitución, los ángulos de contacto aparentes y los factores de rugosidad  $\lambda$  aumentaron continuamente hasta un valor cercano a los 55° y 1.60 respectivamente, indicando que a medida que la longitud de cadena alifática aumenta, la hidrofiliidad del GO disminuye. Sin embargo, para este grado de sustitución los materiales aún exhibieron cierta afinidad hacia el agua, lo cual es consistente con la discusión planteada para los cálculos de tensión interfacial y con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Estos mismos sistemas con un porcentaje de sustitución del 50% mostraron un aumento significativo en el valor del ángulo de contacto aparente, llegando a valores cercanos a 90°, ángulo en el cual se define la mojabilidad neutra. Estos resultados indican que para los sistemas de GO@3C, GO@5C y GO@7C, el porcentaje de sustitución tiene un mayor impacto que la longitud de cadena alifática sobre la mojabilidad de cada material.

A diferencia de los sistemas mencionados previamente, el sistema GO@9C mostró un aumento considerablemente alto en el ángulo de contacto aparente ( $\theta_a = 76.8^\circ$ ) para un porcentaje de sustitución del 25%, indicando una pérdida de la hidrofiliidad por un factor de 7.2, pero aún manteniendo ciertas propiedades hidrófilas. Para un porcentaje de sustitución del 50% el ángulo de contacto aparente aumentó a un 95.8%, de manera que para estas condiciones el GO funcionalizado con nonilamina es hidrofóbico. Finalmente, las simulaciones para el sistema GO@12C con porcentajes de sustitución

del 25% y 50% mostraron que en ambos casos la superficie no es mojada por el agua, con ángulos de contacto aparentes del 93.4° y 109.4° respectivamente.

Se procedió a analizar la relación  $\frac{\theta_Y}{\theta_a}$  en función de la longitud de la cadena alifática para cada porcentaje de sustitución, y los resultados se ilustran en la gráfica 62.



**Figura 62.** Relación entre el ángulo de contacto de Young  $\theta_Y$ , el ángulo de contacto aparente  $\theta_a$  y factores de rugosidad  $\lambda$  para cada sistema: a) 25% de sustitución y b) 50% de sustitución (el valor de 0 en el eje x corresponde al GO sin funcionalizar).

La gráfica 62 muestra que para el caso del GO sin funcionalizar, la alta hidrofiliidad se debe al efecto de la rugosidad, de manera que el ángulo de contacto de Young triplica al ángulo de contacto aparente, como se mencionó anteriormente. Para los sistemas de GO@1C, GO@3C, GO@5C y GO@7C con un 25% de sustitución (Figura 62a) se observa que la hidrofiliidad inducida por la rugosidad de la superficie es contrarrestada

por la longitud de la cadena alifática de la alquilamina, mientras que para el caso del GO@9C el efecto de la rugosidad es pequeño. Para un porcentaje de sustitución del 50%, el efecto de la rugosidad es mayor sólo para el sistema GO@1C que en el resto de sistemas. Para los casos en los que se obtuvo un ángulo de contacto aparente mayor a  $90^\circ$  (Tabla 5), el aumento en la hidrofobicidad de cada material se debe en mayor proporción a la longitud de cadena alifática que a la rugosidad de la superficie (Figura 62b). En general, según los resultados de estas simulaciones indican que la rugosidad juega un papel importante para porcentajes de sustitución bajos y cadenas alifáticas cortas, mientras que para altos porcentajes de sustitución predomina el efecto de la longitud de las cadenas alifáticas sobre la mojabilidad del GO.

## 6. Conclusiones

La metodología combinada de experimentación y simulación por Dinámica Molecular resultó ser adecuada para el estudio de las propiedades interfaciales del grafeno oxidado funcionalizado con alquilaminas de diferentes longitudes de cadena alifática en sistemas de agua-tolueno. Los resultados experimentales demostraron que la funcionalización química del GO con alquilaminas permite disminuir la tensión interfacial agua-tolueno y controlar el tipo de emulsión formada, lo cual se confirmó mediante simulaciones por Dinámica Molecular que también permitieron estudiar la actividad interfacial del material y revelar detalles a nivel molecular. La concordancia entre los resultados experimentales y computacionales se logró gracias a la validez de los parámetros y el modelo utilizado para la simulación. Esta metodología no solo brinda información importante sobre las propiedades interfaciales de estos materiales, sino que también demuestran el potencial de la metodología computacional utilizada en este trabajo como herramienta predictora para el diseño y estudio de materiales basados en GO.

## 7. Recomendaciones

Se sugiere ampliar el rango de longitudes de alquilaminas utilizadas en la parte experimental, a fin de explorar en mayor detalle la relación entre la hidrofiliidad del material y la longitud de la cadena de alifática. Además, para obtener información más detallada sobre el efecto de cada material en las propiedades viscoelásticas de la interfase del sistema, se recomienda emplear el método de la gota oscilante, lo que permitiría ampliar la discusión sobre la estabilidad termodinámica de las gotas que conforman cada emulsión.

En cuanto a los cálculos de tensión interfacial utilizando la teoría de Kirkwood-Buff, se sugiere ampliar el número de hojas en cada interfase para los sistemas con alquilaminas cortas. Esto permitiría constatar que se cumple la regla de Traube para estos sistemas y obtener resultados más precisos.

## 8. Divulgación

### Publicaciones:

- Arenas-Blanco, B. A., Muñoz-Rugeles, L., Cabanzo- Hernández, R., & Mejía-Ospino, E. (2022). Molecular Dynamics study of the effect on the interfacial activity of Alkylamine-Modified graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*, 362 (June), 119724. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119724>
- Arenas-Blanco, B. A., Cepeda-Marín, G. R., Cabanzo-Hernández, R., & Mejía-Ospino, E. (2022). Study of the Water-Oil Interfacial Activity of Amino-Modified Graphene Oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 647(February), 129034. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129034>
- Muñoz-Rugeles, L., Arenas-Blanco, B. A., del Campo, J. M., & Mejía, E. (2022). Wettability of Graphene Oxide Functionalized with N-Alkylamines: A Molecular Dynamics Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* <https://doi.org/10.1039/D2CP00292B>
- Arenas-Blanco, B. A., Pérez-Rodríguez, E. M., Hernández, R. C., Santos-Santos, N., & Mejía-Ospino, E. (2021). Sulfonated Graphene Oxide Nanofluid: Potential Applications for Enhanced Oil Recovery. *Energy & Fuels*, 35(24), 20071–20078. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03329>

**Eventos científicos:**

- PetroPhase2022. Tipo de evento: Congreso. Ámbito: Internacional. Realizado del 12 al 16 de junio de 2022. Ponencia: Synthesis and Evaluation of Alkylamine@Graphene Oxide as Oil-Water Emulsifier.
- PetroPhase 2021. Tipo de evento: Congreso. Ámbito: internacional. Realizado del 7 al 9 de Junio de 2021. Ponencia: Molecular Dynamics Study of Modified Graphene Oxide in a Water-Oil System.
- XVIII Congreso Colombiano de Química. Tipo de evento: Congreso. Ámbito: Internacional. Realizado del 6 al 8 de noviembre de 2019. Modificación estructural de óxido de grafeno químicamente reducido con moléculas surfactantes aplicadas a la estabilización de emulsiones agua aceite.

**Proyectos de investigación:**

- Título: Evaluación de un nanofluido de Óxido de Grafeno Amino-modificado en la formación de emulsiones aceite-agua. Tipo de trabajo: Proyecto de grado. Autores: Angie Jimena Bohórquez Lizarralde, Wilmar Chaparro López, Brayan Alberto Arenas Blanco, Enrique Mejía Ospino, Nicolás Santos Santos. Escuela de Ingeniería de petróleos. Universidad Industrial de Santander. 2022.
- Título: Síntesis y evaluación de las propiedades interfaciales de un nanofluido de óxido de grafeno funcionalizado con dodecilamina con potencial aplicación en recobro mejorado de hidrocarburos. Tipo de trabajo: Proyecto de grado. Autores:

Gladys Rocío Cepeda Marín, Brayan Alberto Arenas Blanco, Enrique Mejía Ospino. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander. 2021.

- Título: Estudio de los efectos de nanofluidos de óxido de grafeno modificados estructuralmente con surfactantes iónicos en la formación de emulsiones crudo-agua y su composición mediante análisis termogravimétrico TGA. Tipo de trabajo: Proyecto de grado. Autores: José Tomás Peña, Christian Camilo Ariza, Brayan Alberto Arenas Blanco, Nicolás Santos Santos, Enrique Mejía Ospino. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander. 2021.
- Título: Evaluación de las propiedades interfaciales de un nanofluido de óxido de grafeno sulfonado con potenciales aplicaciones en recobro mejorado. Tipo de trabajo: Proyecto de grado. Autores: Elcy Mariana Pérez Rodríguez, Víctor Alberto Porras Galvis, Brayan Alberto Arenas Blanco, Nicolás Santos Santos, Enrique Mejía Ospino. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Universidad Industrial de Santander. 2020.

**Bibliografía**

- A. K. Geim. (2009). GRAPHENE: STATUS AND PROSPECTS A. K. Geim Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology, University of Manchester, Oxford Road M13 9PL, Manchester, UK. *Prospects*, 6, 1–8.
- Abbott, S. (2015). Surfactant Science: Principles and Practice. *Surfactant Science: Principles and Practice*, 1–249.
- Abdelaal, S., Elmaghraby, E. K., Abdelhady, A. M., Youssf, M., Rashad, A. M., Bashter, I. I., & Helal, A. I. (2020). The physical structure and surface reactivity of graphene oxide. *Diamond and Related Materials*, 101(November 2019), 107613. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107613>
- Abdeldaim, D. T., & Mansour, F. R. (2018). Micelle-enhanced flow injection analysis. *Reviews in Analytical Chemistry*, 37(3), 1–17. <https://doi.org/10.1515/revac-2017-0009>
- Aher, A., Thompson, S., Nickerson, T., Ormsbee, L., & Bhattacharyya, D. (2019). Reduced graphene oxide-metal nanoparticle composite membranes for environmental separation and chloro-organic remediation. *RSC Advances*, 9(66), 38547–38557. <https://doi.org/10.1039/c9ra08178j>
- Ahmad, D., van den Boogaert, I., Miller, J., Presswell, R., & Jouhara, H. (2018). Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 40(22), 2686–2725. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1511642>
- Alam, S. N., Sharma, N., & Kumar, L. (2017). Synthesis of Graphene Oxide (GO) by

- Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)\*. *Graphene*, 06(01), 1–18.  
<https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>
- Allouche, A. (2012). Software News and Updates Gabedit — A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. *Journal of Computational Chemistry*, 32, 174–182. <https://doi.org/10.1002/jcc>
- Aranow, R. H., & Witten, L. (1958). Theoretical derivation of Traube's rule. *The Journal of Chemical Physics*, 28(3), 405–409. <https://doi.org/10.1063/1.1744146>
- Arenas-Blanco, B. A., Pérez-Rodríguez, E. M., Hernández, R. C., Santos-Santos, N., & Mejía-Ospino, E. (2021). Sulfonated Graphene Oxide Nanofluid: Potential Applications for Enhanced Oil Recovery. *Energy & Fuels*, 35(24), 20071–20078. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03329>
- Bąk, A., & Podgórska, W. (2016). Interfacial and surface tensions of toluene/water and air/water systems with nonionic surfactants Tween 20 and Tween 80. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 504, 414–425. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.091>
- Bancroft, W. D. (1913). Bancroft, W. D. The Theory of Emulsification V. *J. Physical Chemistry*, 17(1904), 501–519.
- Barrios, J. (2012). *Transporte Electrónico en Grafeno con desorden*. Unam.
- Belhaj, A. F., Elraies, K. A., Mahmood, S. M., Zulkifli, N. N., Akbari, S., & Hussien, O. S. E. (2020). The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(1), 125–137.

<https://doi.org/10.1007/s13202-019-0685-y>

Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W. F., & Hermans, J. (1981).

*Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration. January*, 331–342.

[https://doi.org/10.1007/978-94-015-7658-1\\_21](https://doi.org/10.1007/978-94-015-7658-1_21)

Berry, J. D., Neeson, M. J., Dagastine, R. R., Chan, D. Y. C., & Tabor, R. F. (2015).

Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry.

*Journal of Colloid and Interface Science*, 454, 226–237.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.012>

Berry, M. V. (1971). The molecular mechanism of surface tension. *Physics Education*,

6(2), 79–84. <https://doi.org/10.1088/0031-9120/6/2/001>

Bonfante, G., Chevalliot, S., Toury, B., Berge, B., & Maillard, M. (2017). Two-liquid wetting

properties as a surface polarity probe for hydrophobic coatings. *Physical Chemistry*

*Chemical Physics*, 19(4), 3214–3218. <https://doi.org/10.1039/c6cp07392a>

Braun, E., Gilmer, J., Mayes, H. B., Mobley, D. L., Monroe, J. I., Prasad, S., & Zuckerman,

D. M. (2019). Best Practices for Foundations in Molecular Simulations [Article v1.0].

*Living Journal of Computational Molecular Science*, 1(1), 1–28.

<https://doi.org/10.33011/livecoms.1.1.5957>

Chakraborty, T., Chakraborty, I., & Ghosh, S. (2011). The methods of determination of

critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium.

*Arabian Journal of Chemistry*, 4(3), 265–270.

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.06.045>

Chen, L., Zhu, X., Wang, L., Yang, H., Wang, D., & Fu, M. (2018). Experimental Study of

Effective Amphiphilic Graphene Oxide Flooding for an Ultralow-Permeability

- Reservoir. *Energy and Fuels*, 32(11), 11269–11278. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02576>
- Chen, Y., Li, D., Yang, W., Xiao, C., & Wei, M. (2018). Effects of different amine-functionalized graphene on the mechanical, thermal, and tribological properties of polyimide nanocomposites synthesized by in situ polymerization. *Polymer*, 140, 56–72. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.017>
- Contreras Ortiz, S. N., Cabanzo, R., & Mejía-Ospino, E. (2019). Crude oil/water emulsion separation using graphene oxide and amine-modified graphene oxide particles. *Fuel*, 240(September 2018), 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.151>
- Creighton, M. A., Ohata, Y., Miyawaki, J., Bose, A., & Hurt, R. H. (2014). Two-dimensional materials as emulsion stabilizers: Interfacial thermodynamics and molecular barrier properties. *Langmuir*, 30(13), 3687–3696. <https://doi.org/10.1021/la500216n>
- Croitoru, A., Oprea, O., Nicoara, A., Trusca, R., Radu, M., Neacsu, I., Ficai, D., Ficai, A., & Andronescu, E. (2019). Multifunctional platforms based on graphene oxide and natural products. *Medicina (Lithuania)*, 55(6), 1–22. <https://doi.org/10.3390/medicina55060230>
- Dai, H., Xu, Z., & Yang, X. (2016). Water permeation and ion rejection in layer-by-layer stacked graphene oxide nanochannels: A molecular dynamics simulation. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(39), 22585–22596. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05337>
- DataPhysics-Instruments. (2023). *Understanding Interfaces*.
- Daud, N. A., Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., Talib, Z. A., Muhamad, E. N., & Abidin, Z. Z. (2017). Functionalizing graphene oxide with alkylamine by gamma-ray irradiation

- method. *Nanomaterials*, 7(6). <https://doi.org/10.3390/nano7060135>
- David, R., Tuladhar, A., Zhang, L., Arges, C., & Kumar, R. (2020). Effect of Oxidation Level on the Interfacial Water at the Graphene Oxide-Water Interface: From Spectroscopic Signatures to Hydrogen-Bonding Environment. *Journal of Physical Chemistry B*, 124(37), 8167–8178. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.0c05282>
- Dimiev, A., & Eigler, S. (2017). *Graphene oxide: Fundamentals and applications*. Wiley.
- Dimiev, A. M., Tour, J. M., Science, M., Science, C., Science, N., Street, M., States, U., Materials, A. Z. E., Avenue, M., & States, U. (2014). *Terms of Use Mechanism of Graphene Oxide*. 3, 3060–3068. <https://doi.org/10.1021/nn500606a>
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), 228–240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>
- Dreyer, D. R., Todd, A. D., & Bielawski, C. W. (2014). Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5288–5301. <https://doi.org/10.1039/c4cs00060a>
- Fang, S., Chen, T., Wang, R., Xiong, Y., Chen, B., & Duan, M. (2016). Assembly of Graphene Oxide at the Crude Oil/Water Interface: A New Approach to Efficient Demulsification. *Energy and Fuels*, 30(4), 3355–3364. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00195>
- Fei, X., Xia, L., Chen, M., Wei, W., Luo, J., & Liu, X. (2016). Preparation and application of water-in-Oil emulsions stabilized by modified graphene oxide. *Materials*, 9(9). <https://doi.org/10.3390/ma9090731>
- Fioroni, M., & Vogt, D. (2004). Toluene model for molecular dynamics simulations in the ranges  $298 < T \text{ (K)} < 350$  and  $0.1 < P \text{ (MPa)} < 10$ . *Journal of Physical Chemistry B*,

108(31), 11774–11781. <https://doi.org/10.1021/jp037605c>

Gamot, T. D., Bhattacharyya, A. R., Sridhar, T., Beach, F., Tabor, R. F., & Majumder, M. (2017). Synthesis and Stability of Water-in-Oil Emulsion Using Partially Reduced Graphene Oxide as a Tailored Surfactant. *Langmuir*, 33(39), 10311–10321. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02320>

Garg, R., Dutta, N., & Choudhury, N. (2014). Work Function Engineering of Graphene. *Nanomaterials*, 4(2), 267–300. <https://doi.org/10.3390/nano4020267>

Gbadamosi, A. O., Junin, R., Manan, M. A., Agi, A., & Yusuff, A. S. (2019). An overview of chemical enhanced oil recovery: recent advances and prospects. In *International Nano Letters* (Vol. 9, Issue 3). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/s40089-019-0272-8>

Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2009). The rise of graphene. *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, 11–19. [https://doi.org/10.1142/9789814287005\\_0002](https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002)

Georgakilas, V., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Perman, J. A., Bourlinos, A. B., Kim, K. S., & Zboril, R. (2016). Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chemical Reviews*, 116(9), 5464–5519. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00620>

Grubmüller, H., Heller, H., Windemuth, A., & Schulten, K. (1991). Generalized verlet algorithm for efficient molecular dynamics simulations with long-range interactions. *Molecular Simulation*, 6(1–3), 121–142. <https://doi.org/10.1080/08927029108022142>

Gu, S., Xu, Z., & Yang, X. (2021). Molecular insight into the adsorption thermodynamics

- and interfacial behavior of GOs at the liquid-liquid interface. *Journal of Physical Chemistry B*, 125(7), 1924–1935. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10118>
- Guardia, L., Paredes, J. I., Soli, P., & Tasco, J. M. D. (2010). *Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions* n. 6426–6432.
- Gupta, R. K., James, K., & Smith, F. J. (1983). Sucrose esters and sucrose ester/glyceride blends as emulsifiers. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60(4), 862–869. <https://doi.org/10.1007/BF02787451>
- Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, M. K. (2003). Physics and Chemistry of Interfaces. In *Physics and Chemistry of Interfaces* (p. 253,254).
- Haubner, K., Murawski, J., Olk, P., Eng, L. M., Ziegler, C., Adolphi, B., & Jaehne, E. (2010). The route to functional graphene oxide. *ChemPhysChem*, 11(10), 2131–2139. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000132>
- He, H., Riedl, T., Lerf, A., & Klinowski, J. (1996). Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide. *Journal of Physical Chemistry*, 100(51), 19954–19958. <https://doi.org/10.1021/jp961563t>
- He, Y., Wu, F., Sun, X., Li, R., Guo, Y., Li, C., Zhang, L., Xing, F., Wang, W., & Gao, J. (2013). Factors that affect pickering emulsions stabilized by graphene oxide. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(11), 4843–4855. <https://doi.org/10.1021/am400582n>
- Hernández, C., & Quiroz, D. (2015). “*Grafeno: estado del arte.*” Centro de Investigación en Materiales Avanzados.
- Ho, T. M., Razzaghi, A., Ramachandran, A., & Mikkonen, K. S. (2022). Emulsion

- characterization via microfluidic devices: A review on interfacial tension and stability to coalescence. *Advances in Colloid and Interface Science*, 299(September 2021), 102541. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102541>
- Hollingsworth, S. A., & Dror, R. O. (2018). Molecular Dynamics Simulation for All. *Neuron*, 99(6), 1129–1143. <https://doi.org/10.1016/j.neuron.2018.08.011>
- Holmberg, K. (2003). *Novel Surfactants, preparation, applications and biodegradability*.
- Horn, A. H. C. (2003). Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models By Christopher J. Cramer. Wiley: Chichester, England. 2002. 562 pp. ISBN 0-471-48551-9 (hardcover). \$110. ISBN 0-471-48552-7 (paperback). \$45. In *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* (Vol. 43, Issue 5). <https://doi.org/10.1021/ci010445m>
- Hou, D., Zhang, Q., Wang, M., Zhang, J., Wang, P., & Ge, Y. (2019). Molecular dynamics study on water and ions on the surface of graphene oxide sheet: Effects of functional groups. *Computational Materials Science*, 167(June), 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.05.038>
- Hou, Q., Li, W., Ju, M., Liu, L., Chen, Y., & Yang, Q. (2016). One-pot synthesis of sulfonated graphene oxide for efficient conversion of fructose into HMF. *RSC Advances*, 6(106), 104016–104024. <https://doi.org/10.1039/c6ra23420h>
- Hubbard, A. (2004). Novel Surfactants: Preparation, Applications, and Biodegradability. In *Journal of Colloid and Interface Science* (Vol. 271, Issue 1). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.11.017>
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

- Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD: visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, *14*(1), 27-28,33-38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
- Jaafar, E., Kashif, M., Sahari, S. K., & Ngaini, Z. (2018). Study on morphological, optical and electrical properties of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO). *Materials Science Forum*, *917* MSF(January), 112–116. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.917.112>
- Jang, J., Pham, V. H., Hur, S. H., & Chung, J. S. (2014). Dispersibility of reduced alkylamine-functionalized graphene oxides in organic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, *424*, 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.018>
- Jang, J., Pham, V. H., Rajagopalan, B., Hur, S. H., & Chung, J. S. (2014). Effects of the alkylamine functionalization of graphene oxide on the properties of polystyrene nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*, *9*(1), 1–6. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-265>
- Jang, S. S., Shiang-Tai, L., Maiti, P. K., Blanco, M., Goddard, W. A., Shuler, P., & Tang, Y. (2004). Molecular dynamics study of a surfactant-mediated decane-water interface: Effect of molecular architecture of alkyl benzene sulfonate. *Journal of Physical Chemistry B*, *108*(32), 12130–12140. <https://doi.org/10.1021/jp048773n>
- Jasim, D. A., Boutin, H., Fairclough, M., Ménard-moyon, C., Prenant, C., Bianco, A., & Kostarelos, K. (2016). Thickness of functionalized graphene oxide sheets plays critical role in tissue accumulation and urinary excretion : A pilot PET / CT study. *Applied Materials Today*, *4*, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.04.003>
- Jensen, M., Mouritsen, O. G., & Peters, G. H. (2004). The hydrophobic effect: Molecular

- dynamics simulations of water confined between extended hydrophobic and hydrophilic surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 120(20), 9729–9744. <https://doi.org/10.1063/1.1697379>
- Jia, H., Huang, P., Han, Y., Wang, Q., Wei, X., Huang, W., Dai, J., Song, J., Yan, H., & Liu, D. (2020). Synergistic effects of Janus graphene oxide and surfactants on the heavy oil/water interfacial tension and their application to enhance heavy oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 314, 113791. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113791>
- Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S., & Tirado-rives, J. (1996). *Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids*. 7863(15), 11225–11236. <https://doi.org/10.1021/ja9621760>
- Joseph Donahue, D., & Bartell, F. E. (1952). The boundary tension at water-organic liquid interfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 56(4), 480–484. <https://doi.org/10.1021/j150496a016>
- Kai, G., Miaohong, H., Wenhao, P., & Jinguo, W. (2022). *Molecular dynamics of C – S – H production in graphene oxide environment*. 90–101.
- Kanduč, M. (2017). Going beyond the standard line tension: Size-dependent contact angles of water nanodroplets. *Journal of Chemical Physics*, 147(17). <https://doi.org/10.1063/1.4990741>
- Khalid, A. H., & Kontis, K. (2011). Quantum efficiencies, absolute intensities and signal-to-blackbody ratios of high-temperature laser-induced thermographic phosphors. *Luminescence*, 26(6), 640–649. <https://doi.org/10.1002/bio.1290>
- Kim, J., Cote, L. J., Kim, F., Yuan, W., Shull, K. R., & Huang, J. (2010). Graphene oxide

- sheets at interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 132(23), 8180–8186. <https://doi.org/10.1021/ja102777p>
- Kirkwood, J. G., & Buff, F. P. (1951). The statistical mechanical theory of solutions. i. *The Journal of Chemical Physics*, 19(6), 774–777. <https://doi.org/10.1063/1.1748352>
- Konios, D., Stylianakis, M. M., Stratakis, E., & Kymakis, E. (2014). Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.033>
- Konkena, B., & Vasudevan, S. (2012). Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through p K a measurements. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(7), 867–872. <https://doi.org/10.1021/jz300236w>
- Kralchevsky, P. A., Ivanov, I. B., Ananthapadmanabhan, K. P., & Lips, A. (2005). On the thermodynamics of particle-stabilized emulsions: Curvature effects and catastrophic phase inversion. *Langmuir*, 21(1), 50–63. <https://doi.org/10.1021/la047793d>
- Krause, C., Mirsky, V. M., & Heckmann, K. D. (1996). Capacitive detection of surfactant adsorption on hydrophobized gold electrodes. *Langmuir*, 12(25), 6059–6064. <https://doi.org/10.1021/la9601869>
- Krishnan, A., Siedlecki, C. A., & Vogler, E. A. (2003). Traube-Rule Interpretation of Protein Adsorption at the Liquid-Vapor Interface. *Langmuir*, 19(24), 10342–10352. <https://doi.org/10.1021/la035308t>
- Kumar, A., Li, S., Cheng, C. M., & Lee, D. (2015). Recent Developments in Phase Inversion Emulsification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(34), 8375–8396. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01122>
- Kunieda, M., Nakaoka, K., Liang, Y., Miranda, C. R., Ueda, A., Takahashi, S., Okabe, H.,

- & Matsuoka, T. (2010). Self-accumulation of aromatics at the oil-water interface through weak hydrogen bonding. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(51), 18281–18286. <https://doi.org/10.1021/ja107519d>
- Lan, T., Zeng, H., & Tang, T. (2019). Molecular Dynamics Study on the Mechanism of Graphene Oxide to Destabilize Oil/Water Emulsion. *Journal of Physical Chemistry C*, *123*(37), 22989–22999. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05906>
- Law, K. Y., & Zhao, H. (2015). Surface wetting: Characterization, contact angle, and fundamentals. In *Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25214-8>
- Lee, S., Eom, S. H., Chung, J. S., & Hur, S. H. (2013). Large-scale production of high-quality reduced graphene oxide. *Chemical Engineering Journal*, *233*, 297–304. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.050>
- Li, C., Wu, Z., He, Y. F., Song, P. F., Zhai, W., & Wang, R. M. (2014). A facile fabrication of amphiphilic Janus and hollow latex particles by controlling multistage emulsion polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, *426*, 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.061>
- Liu, J., Li, P., Xiao, H., Zhang, Y., Shi, X., Lü, X., & Chen, X. (2015). Understanding flocculation mechanism of graphene oxide for organic dyes from water: Experimental and molecular dynamics simulation. *AIP Advances*, *5*(11). <https://doi.org/10.1063/1.4936846>
- Liu, J., Li, X., Jia, W., Li, Z., Zhao, Y., & Ren, S. (2015). Demulsification of Crude Oil-in-Water Emulsions Driven by Graphene Oxide Nanosheets. *Energy and Fuels*, *29*(7), 4644–4653. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00966>

- Liu, Q., Dong, M., Yue, X., & Hou, J. (2006). Synergy of alkali and surfactant in emulsification of heavy oil in brine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 273(1–3), 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.016>
- Liu, X., & Turner, C. H. (2021). Computational study of the electrostatic potential and charges of multivalent ionic liquid molecules. *Journal of Molecular Liquids*, 340, 117190. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117190>
- Luty, B. A., Davis, M. E., Tironi, I. G., & Gunsteren, W. F. Van. (1994). A Comparison of Particle-Particle, Particle-Mesh and Ewald Methods for Calculating Electrostatic Interactions in Periodic Molecular Systems. *Molecular Simulation*, 14(1), 11–20. <https://doi.org/10.1080/08927029408022004>
- Luzar, A., & Chandler, D. (1996). Effect of environment on hydrogen bond dynamics in liquid water. *Physical Review Letters*, 76(6), 928–931. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.928>
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Marchand, A., Weijs, J. H., Snoeijer, J. H., & Andreotti, B. (2011). Why is surface tension a force parallel to the interface? *American Journal of Physics*, 79(10), 999–1008. <https://doi.org/10.1119/1.3619866>
- Mark, P., & Nilsson, L. (2001). Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(43), 9954–9960. <https://doi.org/10.1021/jp003020w>

- Marmur, A., Volpe, C. Della, Siboni, S., Amirfazli, A., & Drelich, J. W. (2017). Contact angles and wettability: Towards common and accurate terminology. *Surface Innovations*, 5(1), 3–8. <https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00002>
- Martínez-Balbuena, L., Arteaga-Jiménez, A., Hernández-Zapata, E., & Márquez-Beltrán, C. (2017). Applicability of the Gibbs Adsorption Isotherm to the analysis of experimental surface-tension data for ionic and nonionic surfactants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 247(July), 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.018>
- Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., & Martínez, J. M. (2009). *Software News and Update Packmol: A Package for Building Initial Configurations*. <https://doi.org/10.1002/jcc>
- Massarweh, O., & Abushaikha, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports*, 6, 3150–3178. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.009>
- McCoy, T. M., Pottage, M. J., & Tabor, R. F. (2014). Graphene oxide-stabilized oil-in-water emulsions: PH-controlled dispersion and flocculation. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(8), 4529–4535. <https://doi.org/10.1021/jp500072a>
- McCoy, T. M., Turpin, G., Teo, B. M., & Tabor, R. F. (2019). Graphene oxide: a surfactant or particle? *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 39, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.01.010>
- Medhekar, N. V., Ramasubramaniam, A., Ruoff, R. S., & Shenoy, V. B. (2010). Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper: Structure and mechanical properties. *ACS Nano*, 4(4), 2300–2306. <https://doi.org/10.1021/nn901934u>

- Melrose, J., Perroy, R., & Careas, S. (2015). Emulsiones de Pickering. *Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015*, 1, 1. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Mitternacht, S. (2016). FreeSASA: An open source C library for solvent accessible surface area calculations. *F1000Research*, 5, 1–10. <https://doi.org/10.12688/f1000research.7931.1>
- Mizuguchi, T., Hagita, K., Fujiwara, S., & Yamada, T. (2019). Hydrogen bond analysis of confined water in mesoporous silica using the reactive force field. *Molecular Simulation*, 45(17), 1437–1446. <https://doi.org/10.1080/08927022.2019.1652740>
- Mizuhara, J., Liang, Y., Masuda, Y., Kobayashi, K., Iwama, H., & Yonebayashi, H. (2020). Evaluation of Asphaltene Adsorption Free Energy at the Oil-Water Interface: Role of Heteroatoms. *Energy and Fuels*, 34(5), 5267–5280. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03864>
- Mohamed, A. I. A., Hussein, I. A., Sultan, A. S., & Al-Muntasheri, G. A. (2018). Use of organoclay as a stabilizer for water-in-oil emulsions under high-temperature high-salinity conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 160, 302–312. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.10.077>
- Monticelli, L., & Tieleman, D. P. (2013). Force fields for classical molecular dynamics. *Methods in Molecular Biology*, 924(January 2013), 197–213. [https://doi.org/10.1007/978-1-62703-17-5\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-62703-17-5_8)
- Moran, K., Yeung, A., & Masliyah, J. (1999). Measuring interfacial tensions of micrometer-sized droplets: A novel micromechanical technique. *Langmuir*, 15(24), 8497–8504. <https://doi.org/10.1021/la990363g>

- Morimune-moriya, S., Goto, T., & Nishino, T. (2019). Effect of aspect ratio of graphene oxide on properties of poly ( vinyl alcohol ) nanocomposites. *Nanocomposites*, 5(3), 84–93. <https://doi.org/10.1080/20550324.2019.1647688>
- Navascues, G. (1979). Liquid surfaces: Theory of surface tension. *Reports on Progress in Physics*, 42(7), 1131–1186. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/42/7/002>
- Negin, C., Ali, S., & Xie, Q. (2017). Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. *Petroleum*, 3(2), 197–211. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.007>
- Nosé, S. (1984). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1), 511–519. <https://doi.org/10.1063/1.447334>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Ohba, N. (1962). Hydrophile-Lipophile Balance Values for O/W Emulsions Stabilized by Nonionic Surfactants. II. “Required Hydrophile-Lipophile Balance Values” of the Oil Mixture. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 35(6), 1021–1025. <https://doi.org/10.1246/bcsj.35.1021>
- Osman, A., Leaper, S., Sreepal, V., Gorgojo, P., Stitt, H., & Shokri, N. (2019). Dynamics of Salt Precipitation on Graphene Oxide Membranes. *Crystal Growth and Design*, 19(1), 498–505. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01597>
- Páez Álvarez, A. M., Bernal Bustos, C. R., Hernández, L., & Muñoz, L. (2018). Emulsiones tipo pickering a base de almidones modificados como agentes

- emulsificantes. Artículo de revisión. *Revista de Investigación*, 11(1), 127–139.  
<https://doi.org/10.29097/2011-639x.185>
- Pal, S., Mushtaq, M., Banat, F., & Al Sumaiti, A. M. (2018). Review of surfactant-assisted chemical enhanced oil recovery for carbonate reservoirs: challenges and future perspectives. *Petroleum Science*, 15(1), 77–102. <https://doi.org/10.1007/s12182-017-0198-6>
- Pasteur, L., & Koch, R. (1941). 1. *Introduction*. 74(1934), 535–546.  
<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4485.5768>
- Qiao, Q., Liu, C., Gao, W., & Huang, L. (2019). Graphene oxide model with desirable structural and chemical properties. *Carbon*, 143, 566–577.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.063>
- Qiu, Y., Moore, S., Hurt, R., & Külaots, I. (2017). Influence of external heating rate on the structure and porosity of thermally exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 111, 651–657.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.051>
- Radnia, H., Rashidi, A., Solaimany Nazar, A. R., Eskandari, M. M., & Jalilian, M. (2018). A novel nanofluid based on sulfonated graphene for enhanced oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*, 271, 795–806.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.070>
- Radnia, H., Solaimany Nazar, A. R., & Rashidi, A. (2019). Effect of asphaltene on the emulsions stabilized by graphene oxide: A potential application of graphene oxide in enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 175(September 2016), 868–880. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.034>
- Rodney, L., Gregory, J., Dimitrios, C., & Adam, Z. (2019). LA-UR-19-32421 Title :

Intended for : Issued : *U.S. Department of Energy, Office OfEnergy Efficiency and Renewable Energy*, 13(Scipy 2016), 1–30.

- Ryckaert, J. P., Ciccotti, G., & Berendsen, H. J. C. (1977). Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, 23(3), 327–341. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(77\)90098-5](https://doi.org/10.1016/0021-9991(77)90098-5)
- Ryu, S. H., & Shanmugaraj, A. M. (2014). Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 244, 552–560. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.101>
- Sacanna, S., Kegel, W. K., & Philipse, A. P. (2007). Thermodynamically stable pickering emulsions. *Physical Review Letters*, 98(15), 13–16. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.158301>
- Saien, J., & Akbari, S. (2006). Interfacial tension of toluene + water + sodium dodecyl sulfate from (20 to 50) °C and pH between 4 and 9. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(5), 1832–1835. <https://doi.org/10.1021/je060204g>
- Scardaci, V., & Compagnini, G. (2021). Raman Spectroscopy Investigation of Graphene Oxide Reduction by Laser Scribing. *C*, 7(2), 48. <https://doi.org/10.3390/c7020048>
- Schneider, C. A., Rasband, W. S., & Eliceiri, K. W. (2012). HISTORICAL commentary NIH Image to ImageJ : 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7), 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
- Schramm, L. L. (2006). Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications. In *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and*

*Applications*. <https://doi.org/10.1002/3527606750>

- Schuster, J. M., Schvezov, C. E., & Rosenberger, M. R. (2015). Influence of Experimental Variables on the Measure of Contact Angle in Metals Using the Sessile Drop Method. *Procedia Materials Science*, 8(2009), 742–751. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.131>
- Seo, K., Kim, M., & Kim, D. H. (2015). Re-derivation of Young's Equation, Wenzel Equation, and Cassie-Baxter Equation Based on Energy Minimization. In M. Aliofkhazraei (Ed.), *Surface Energy*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/61066>
- Shanmugharaj, A. M., Yoon, J. H., Yang, W. J., & Ryu, S. H. (2013a). 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. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.054>
- Shanmugharaj, A. M., Yoon, J. H., Yang, W. J., & Ryu, S. H. (2013b). 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. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.054>
- Shao, J. J., Lv, W., & Yang, Q. H. (2014). Self-assembly of graphene oxide at interfaces. *Advanced Materials*, 26(32), 5586–5612. <https://doi.org/10.1002/adma.201400267>
- Shi, B., Sinha, S., & Dhir, V. K. (2006). Molecular dynamics simulation of the density and surface tension of water by particle-particle particle-mesh method. *Journal of Chemical Physics*, 124(20). <https://doi.org/10.1063/1.2199849>
- Shirley, D. A. (1972). High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B*, 5(12), 4709–4714.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>

Siklitskaya, A., Gacka, E., Larowska, D., Mazurkiewicz-Pawlicka, M., Malolepszy, A., Stobiński, L., Marciniak, B., Lewandowska-Andrałojć, A., & Kubas, A. (2021). Lerf–Klinowski-type models of graphene oxide and reduced graphene oxide are robust in analyzing non-covalent functionalization with porphyrins. *Scientific Reports*, *11*(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86880-1>

Sinclair, R. C., & Coveney, P. V. (2019). Modeling Nanostructure in Graphene Oxide: Inhomogeneity and the Percolation Threshold [Research-article]. *Journal of Chemical Information and Modeling*, *59*(6), 2741–2745. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00114>

Sinclair, R. C., Suter, J. L., & Coveney, P. V. (2018). Graphene–Graphene Interactions: Friction, Superlubricity, and Exfoliation. *Advanced Materials*, *30*(13), 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201705791>

Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S. (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, *56*(8), 1178–1271. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.003>

Spika, F. X. (1987). An essay on retention. *International Journal of Orthodontics*, *25*(1–2), 15–16.

Sun, Z., Feng, T., & Russell, T. P. (2013). Assembly of graphene oxide at water/oil interfaces: Tessellated nanotiles. *Langmuir*, *29*(44), 13407–13413. <https://doi.org/10.1021/la402436w>

Sundramoorthy, A. K., & Gunasekaran, S. (2014). Applications of graphene in quality assurance and safety of food. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, *60*, 36–53.

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.04.015>

Taherpour, A., & Hashemi, A. (2018). A novel formulation of the pickering emulsion stabilized with silica nanoparticles and its thermal resistance at high temperatures. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(12), 1710–1720. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1461645>

Tee, L. S., Gotoh, S., & Stewart, W. E. (1966). Molecular parameters for normal fluids: Lennard-Jones 12-6 Potential. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(3), 356–363. <https://doi.org/10.1021/i160019a011>

Thickett, S. C., & Zetterlund, P. B. (2015). Graphene oxide (GO) nanosheets as oil-in-water emulsion stabilizers: Influence of oil phase polarity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.047>

Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>

Tikhonov, A. M. (2018). On the Diffuse Structure of the Toluene–Water Interface. *JETP Letters*, 108(2), 102–105. <https://doi.org/10.1134/S0021364018140126>

Vassaux, M., Sinclair, R. C., Richardson, R. A., Suter, J. L., & Coveney, P. V. (2019). The Role of Graphene in Enhancing the Material Properties of Thermosetting Polymers. *Advanced Theory and Simulations*, 2(5), 1–6. <https://doi.org/10.1002/adts.201800168>

- VERDEGAN, B. M., & THIBODEAU, L. (1989). PARTICLE COUNTING OIL AND WATER EMULSIONS. *Particulate Science and Technology*, 7(1–2), 23–34. <https://doi.org/10.1080/02726358908906521>
- Von Wald Cresce, A., Gobet, M., Borodin, O., Peng, J., Russell, S. M., Wikner, E., Fu, A., Hu, L., Lee, H. S., Zhang, Z., Yang, X. Q., Greenbaum, S., Amine, K., & Xu, K. (2015). Anion Solvation in Carbonate-Based Electrolytes. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(49), 27255–27264. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08895>
- Wang, S. B., Ma, Y. Y., Chen, X. Y., Zhao, Y. Y., & Mou, X. Z. (2019). Ceramide-graphene oxide nanoparticles enhance cytotoxicity and decrease HCC xenograft development: A novel approach for targeted cancer therapy. *Frontiers in Pharmacology*, 10(FEB), 1–11. <https://doi.org/10.3389/fphar.2019.00069>
- Wei, N., Lv, C., & Xu, Z. (2014). Wetting of graphene oxide: A molecular dynamics study. *Langmuir*, 30(12), 3572–3578. <https://doi.org/10.1021/la500513x>
- Werder, T., Walther, J. H., Jaffe, R. L., Halicioglu, T., & Koumoutsakos, P. (2003). On the water-carbon interaction for use in molecular dynamics simulations of graphite and carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(6), 1345–1352. <https://doi.org/10.1021/jp0268112>
- Williams, C. D., & Lísal, M. (2020). Coarse grained models of graphene and graphene oxide for use in aqueous solution. *2D Materials*, 7(2). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab6f0c>
- Wu, Y., Zeng, X., Ren, T., de Vries, E., & van der Heide, E. (2017). The emulsifying and tribological properties of modified graphene oxide in oil-in-water emulsion. *Tribology International*, 105(October 2016), 304–316.

<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.10.024>

Yadav, A., Kumar, R., Choudhary, H. K., & Sahoo, B. (2018). Graphene-oxide coating for corrosion protection of iron particles in saline water. *Carbon*, *140*, 477–487.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.062>

Yang, H., Li, J. S., & Zeng, X. (2018). Correlation between molecular structure and interfacial properties of edge or basal plane modified graphene oxide. *ACS Applied Nano Materials*, *1*(6), 2763–2773. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00405>

Yang, H., Xue, S., Zhou, J., Li, J., & Zeng, X. (2019). Interfacial Assembly Behavior of Alkylamine-Modulated Graphene Oxide with Different Oxidation Degrees. *Langmuir*, *35*(40), 12936–12946. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02135>

Yang, J., Shi, G., Tu, Y., & Fang, H. (2014). High correlation between oxidation loci on graphene oxide. *Angewandte Chemie - International Edition*, *53*(38), 10190–10194. <https://doi.org/10.1002/anie.201404144>

Yang, Y., Fang, Z., Chen, X., Zhang, W., Xie, Y., Chen, Y., Liu, Z., & Yuan, W. (2017). An overview of pickering emulsions: Solid-particle materials, classification, morphology, and applications. *Frontiers in Pharmacology*, *8*(MAY), 1–20. <https://doi.org/10.3389/fphar.2017.00287>

Zhang, Q., Yang, Y., Fan, H., Feng, L., Wen, G., & Qin, L. (2021). *graphene oxide †*. 15808–15816. <https://doi.org/10.1039/d0ra10026a>

Zhang, Y., Feller, S. E., Brooks, B. R., & Pastor, R. W. (1995). Computer simulation of liquid/liquid interfaces. I. Theory and application to octane/water. *The Journal of Chemical Physics*, *103*(23), 10252–10266. <https://doi.org/10.1063/1.469927>

Zhang, Z., Fraser, A., Ye, S., Merle, G., & Barralet, J. (2019). *Top-down bottom-up*

*graphene synthesis.*

## 9. Anexos

### Anexo 1. Script de entrada utilizado para los cálculos de Tensión Interfacial por Dinámica Molecular.

```

# input file to generate a clay
units          real          #
dimension      3            #
processors     * * *
boundary       p p p        #
atom_style     full         #
pair_style     lj/cut/coul/long/gpu 10.0 10.0
bond_style     harmonic (g)
angle_style    harmonic (g)
dihedral_style opls (g)
improper_style harmonic (g)
special_bonds  lj/coul 0.0 0.0 0.5

# read data tolueno
read_data tolueno.data extra/atom/types 110 extra/bond/types 85 extra/angle/types 163 extra/dihedral/types 228 extra/improper/types 12 extra/bond/per/atom 3
extra/angle/per/atom 6 extra/dihedral/per/atom 25 extra/improper/per/atom 3
set type 1 charge -0.115
set type 2 charge 0.000
set type 3 charge -0.180
set type 4 charge 0.115
set type 5 charge 0.060

# read data water
read_data agua.data add append offset 5 5 8 10 3
set type 6 charge 0.410
set type 7 charge -0.820

# read data G0
read_data go12c-1.data add append offset 7 6 9 10 3

# read data G02
read_data go12c-2.data add append offset 25 20 36 48 5

# read data G03
read_data go12c-3.data add append offset 43 34 63 86 7

# read data G04
read_data go12c-4.data add append offset 61 48 90 124 9

# read data G05
read_data go12c-5.data add append offset 79 62 117 162 11

# read data G06
read_data go12c-6.data add append offset 97 76 144 200 13

# initial minimisation
minimize      1.0e-10 1.0e-10 10000 100000
velocity      all create 293.15 2138547960

write_data    wt2ago_min.dat

fix          1 WATER shake 1e-4 100000 0 b 6 a 9

restart 1000000 wt.restart

# NVT
fix          2 all nvt temp 293.15 293.15 100.0
fix          3 aG0s ave/time 1 1000 1000 v_ke ave running file cinetica.profile
fix          4 all ave/time 1 1000 1000 v_pres v_temp v_pe ave running file nvt.profile
run          3000000
unfix       2
unfix       3

write_data    wt2ago_sub.dat

```

```
# NPT
fix      5 all npt temp 293.15 293.15 100 iso 1.0 1.0 1000.0
fix      6 aGos ave/time 1 5000 5000 v_ke ave running file npt2.profile
fix      7 all ave/time 1 1000 1000 v_pres v_temp v_pe v_ke v_enthalpy ave running file npt.profile
run      5000000
unfix    5
unfix    6
unfix    7

write_data wt2ago_npt.dat

#NPAT
compute  1 all temp
compute  2 all pressure 1
variable g equal 0.5*lz*(c_2[3]-(c_2[1]+c_2[2])/2)*101325000*1e-10
variable pt equal (c_2[1]+c_2[2])/2
variable lz equal lz
fix      8 all npt temp 293.15 293.15 100 z 1.0 1.0 1000.0
fix      9 all ave/time 1 10000 10000 v_lz c_2[3] v_pt v_g ave running file ift.profile
fix     10 all ave/time 1 10000 10000 v_pres v_temp v_vol v_pe v_enthalpy ave running file npat.profile
fix     11 SOLVENTES ave/time 1 10000 10000 v_g ave running file ift2.profile

run      30000000

write_data wt2ago_npat.dat
```

## Anexo 2. Script de entrada utilizado para los cálculos de ángulo de contacto por Dinámica Molecular.

```

#input file to generate a clay
units      real      #
dimension  3         #
processors  * * *
boundary   p p p     #
atom_style full      #
pair_style lj/cut/coul/long 10.0 10.0
bond_style harmonic
angle_style harmonic
dihedral_style opls
improper_style harmonic
special_bonds lj/coul 0.0 0.0 0.5

# read data go1
read_data ago_g.dat extra/atom/types 2 extra/bond/types 1 extra/angle/types 1 extra/dihedral/types 0 extra/improper/types 0

# read data water
read_data agua.data add append offset 19 15 28 39 3

set type 20 charge 0.410 #HW
set type 21 charge -0.820 #OW

group g type 1
group ago type 2:19
group water type 20:21
group MOVIL type 2:21
group ago_g type 1:19

# initial minimisation
minimize 1.0e-10 1.0e-10 10000 100000
write_data minim.data

variable pe equal pe
variable temp equal temp
variable pres equal press
variable vol equal vol
variable lz equal lz

velocity all create 293.15 1238547960
timestep 1

fix 1 g setforce 0.0 0.0 0.0
fix 2 water shake 1e-4 100000 0 b 16 a 29

# NVT
fix 3 MOVIL nvt temp 293.15 293.15 100.0
fix 4 MOVIL ave/time 1 1000 1000 v_pres v_temp v_pe ave running file nvt.profile
fix 6 ago recenter INIT NULL NULL shift all
run 5000000
unfix 3
unfix 4
unfix 6

write_data nvt.dat

reset_timestep 0

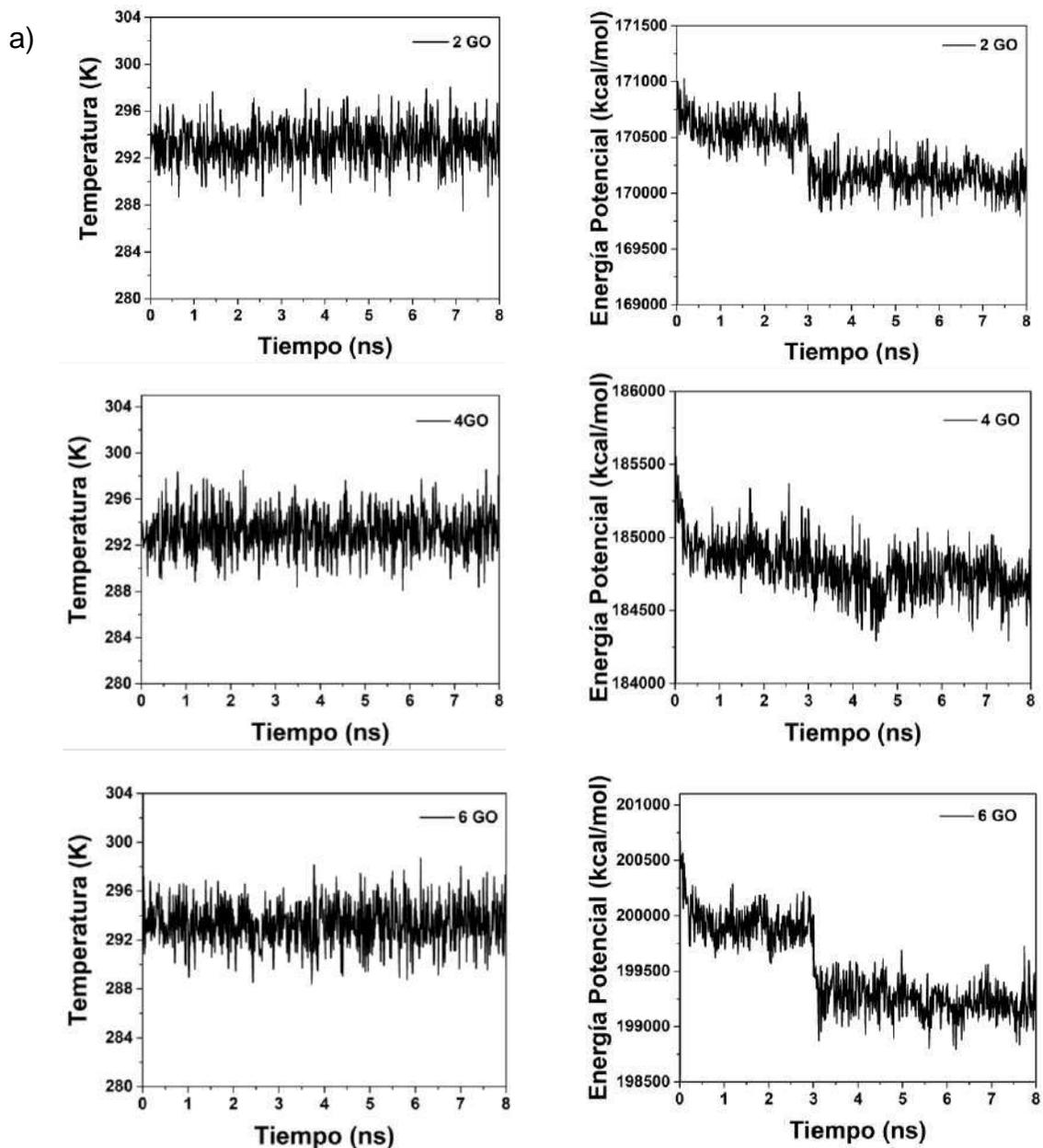
# NVT producción
dump 3 all custom 1000 md2.lammpstrj id mol type x y z ix iy iz
compute 1 water chunk/atom bin/2d x lower 1 z lower 1
fix 6 water ave/chunk 1 5000000 5000000 1 density/mass ave running file density.profile
fix 7 water ave/chunk 1 1000000 1000000 1 density/mass ave running file density_ins.profile
fix 8 MOVIL nvt temp 293.15 293.15 100
fix 9 MOVIL ave/time 1 1000 1000 v_pres v_temp v_pe ave running file chunk_nvt.profile
fix 11 ago recenter INIT NULL NULL shift all

run 5000000

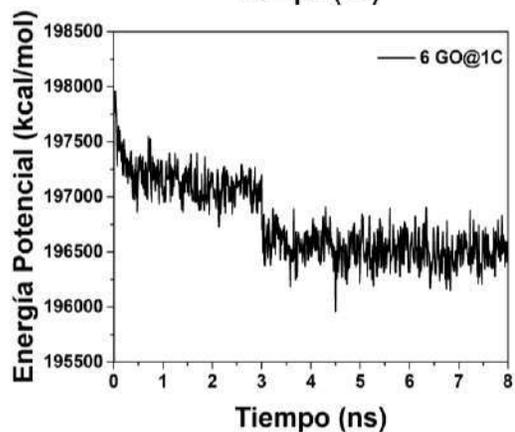
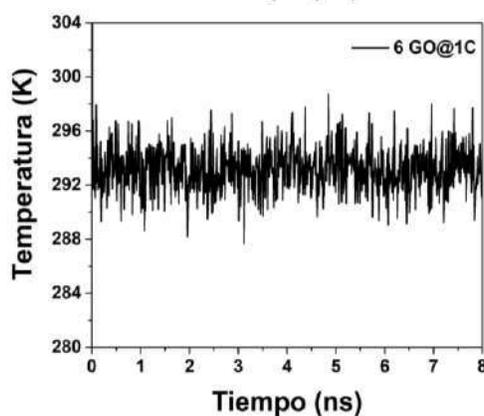
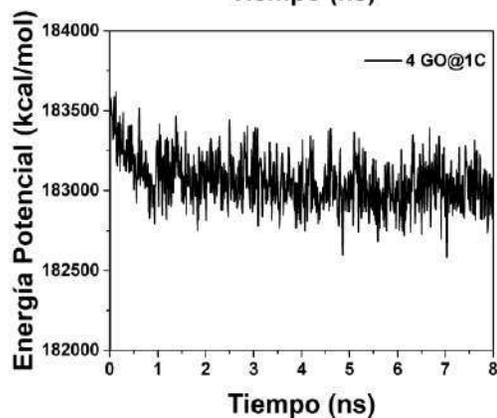
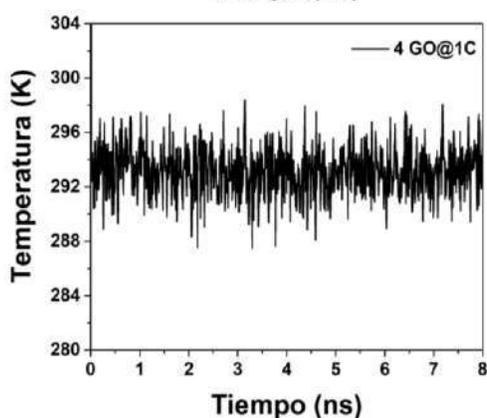
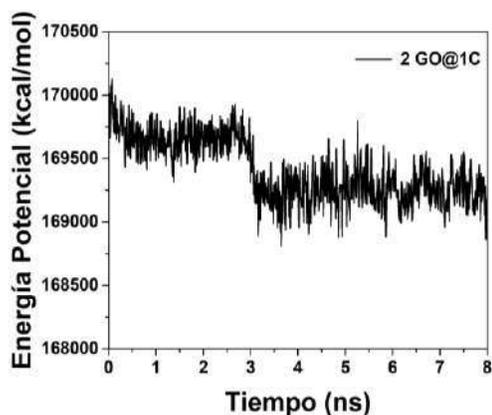
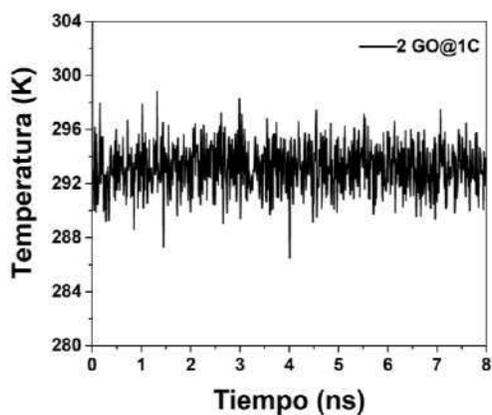
write_data chunk_nvt.dat

```

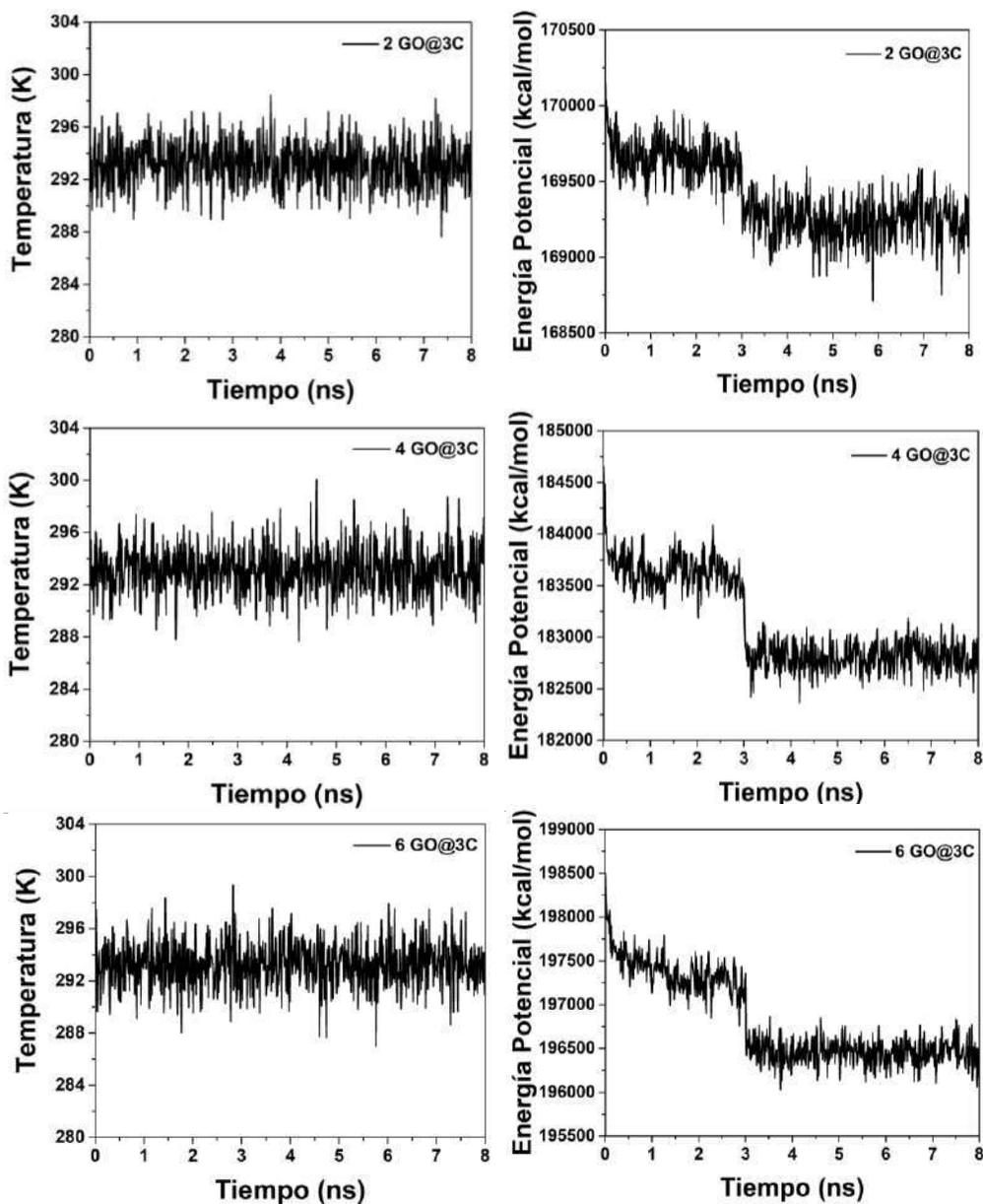
**Anexo 3.** Temperatura y energía potencial en función del tiempo durante la etapa de equilibrio para los sistemas con 2, 4 y 6 hojas de cada material: a) GO, b) GO@1C, c) GO@3C, d) GO@5C, e) GO@7C, f) GO@9C y g) GO@12C.



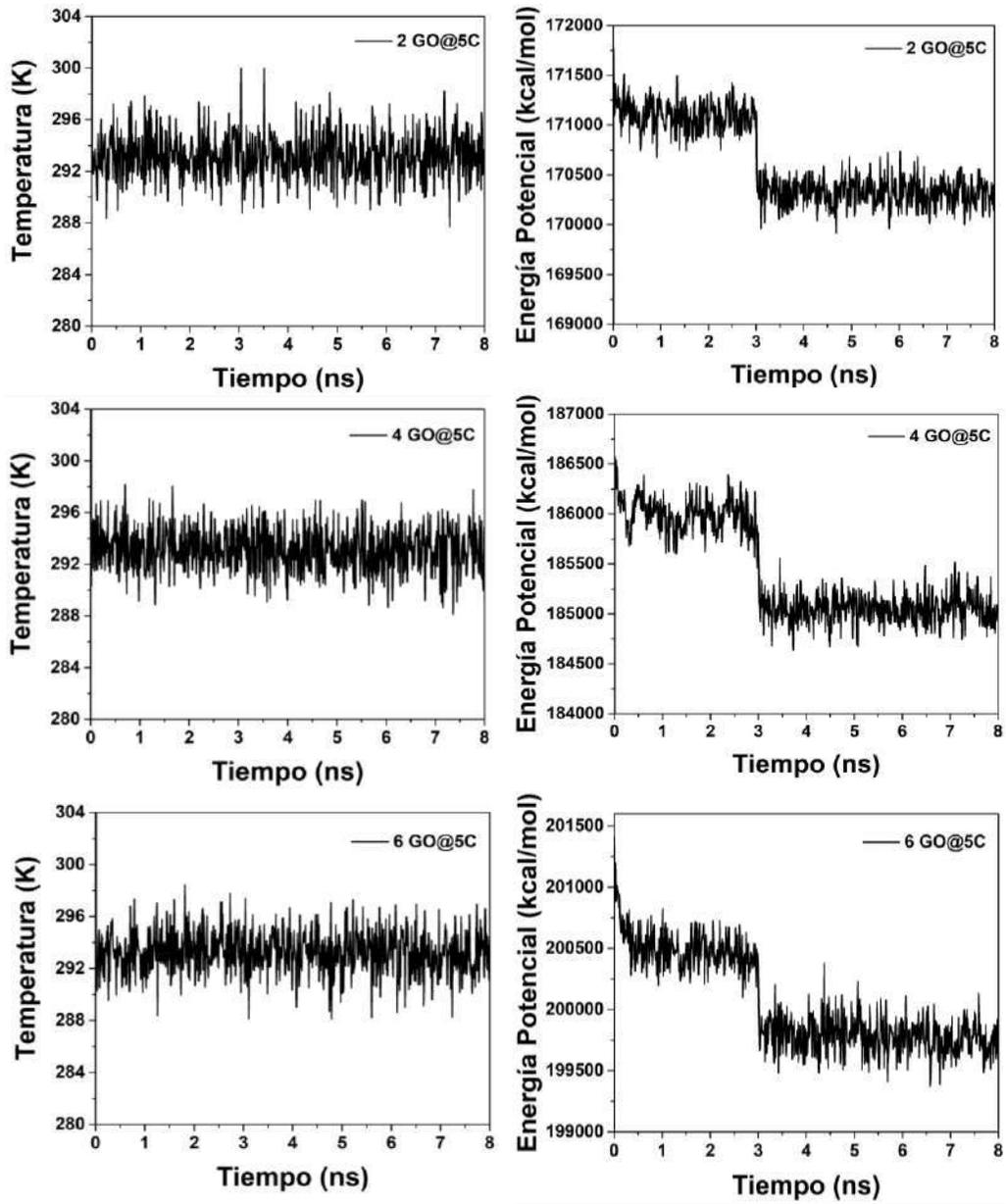
b)



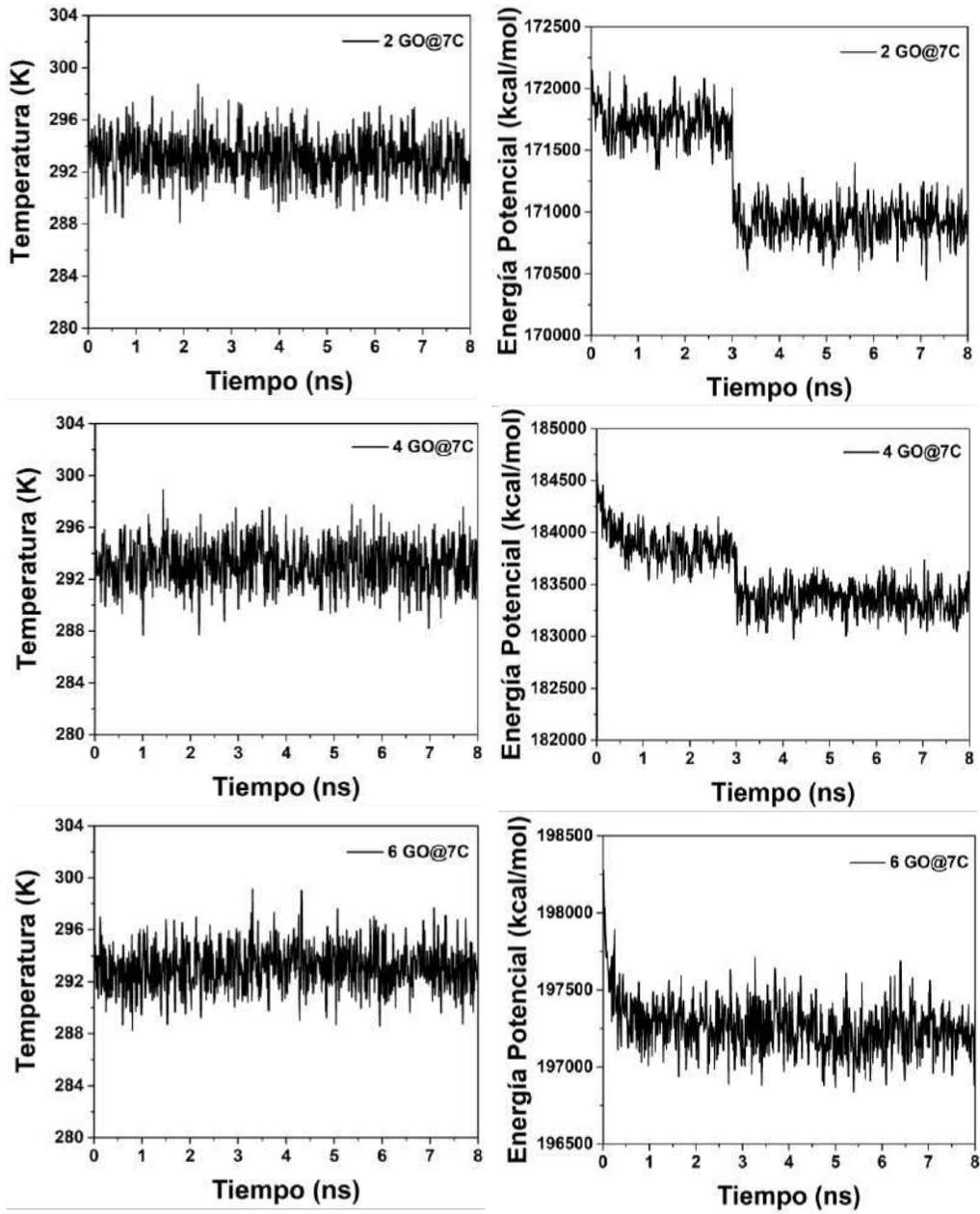
c)



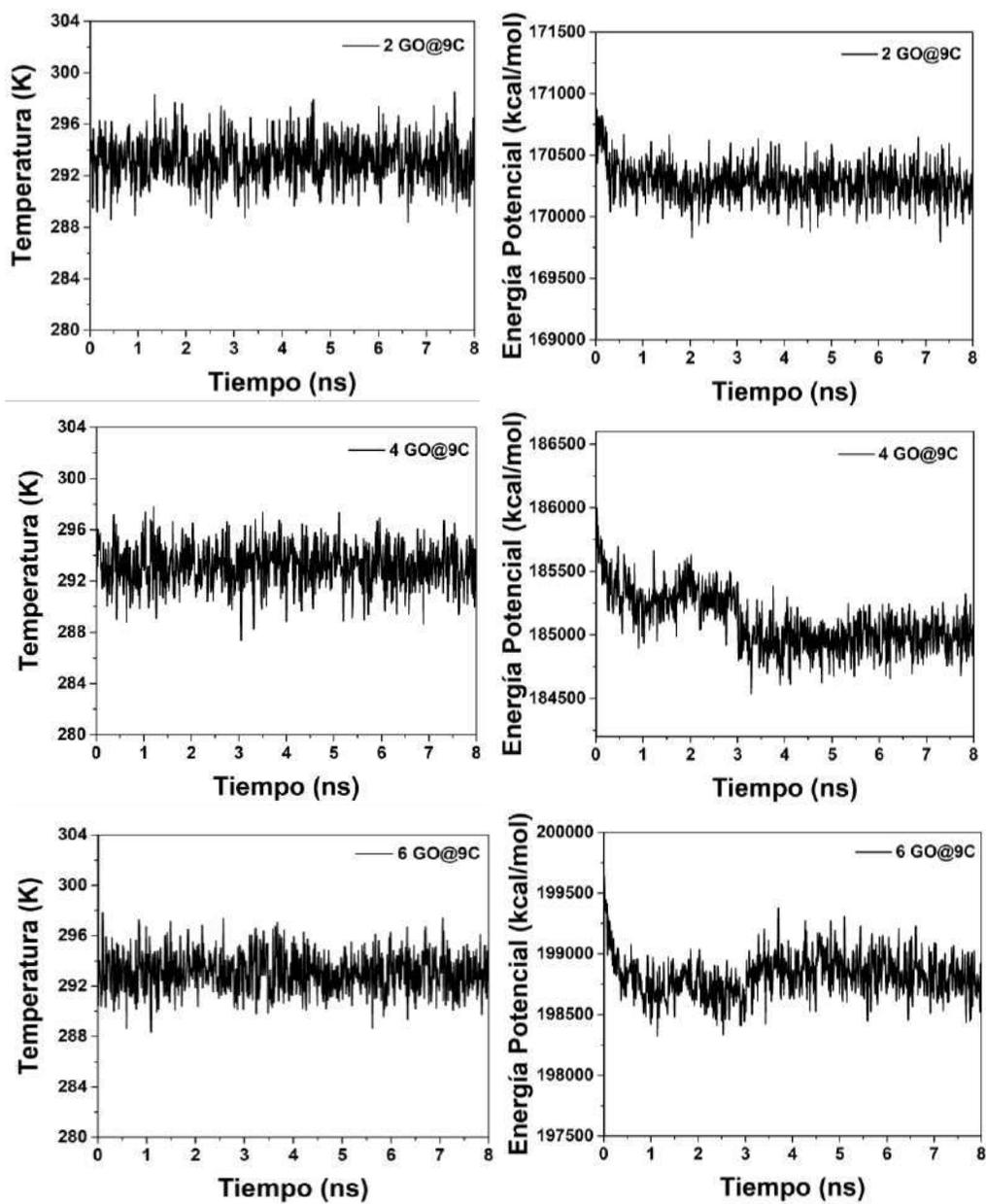
d)



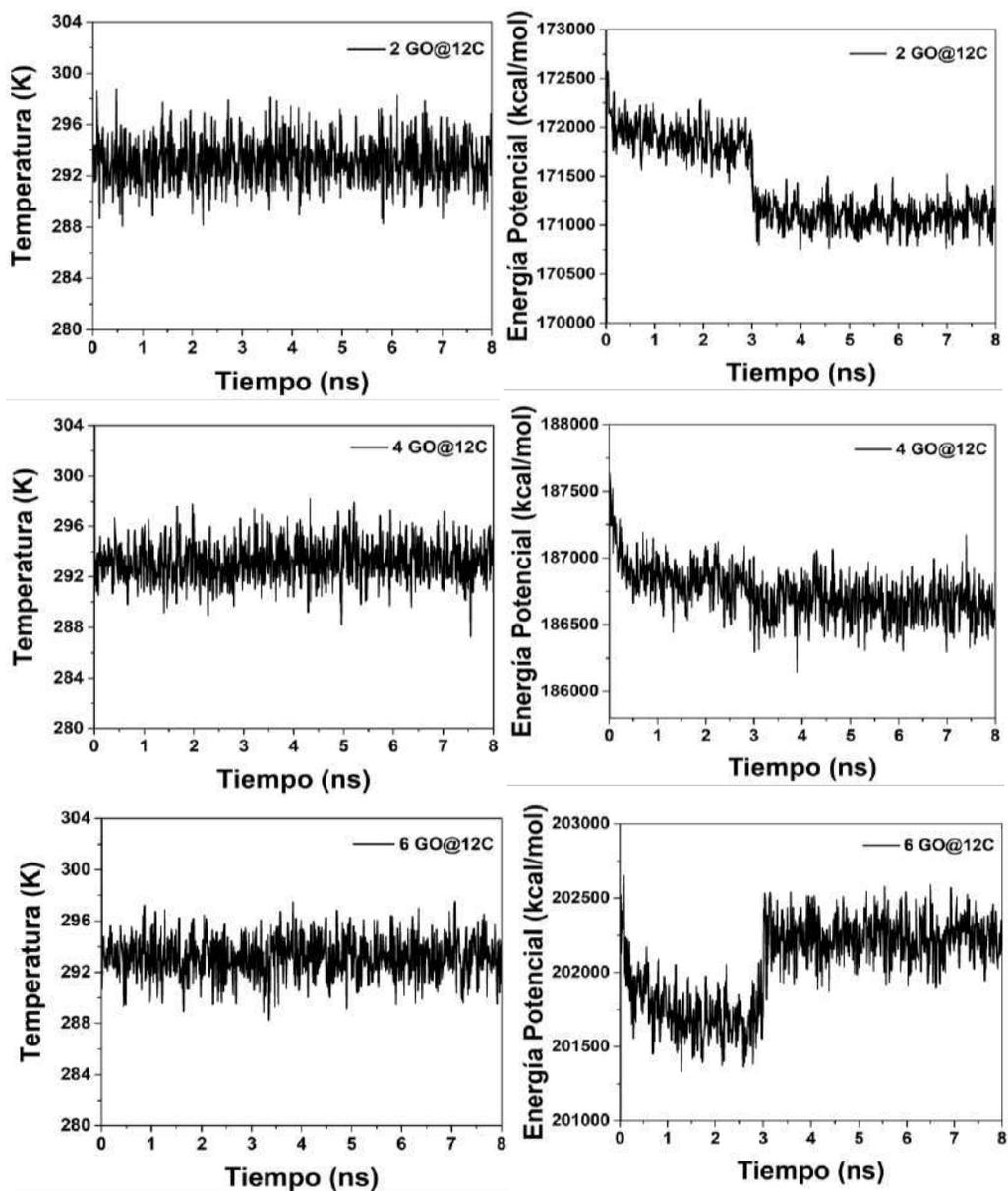
e)



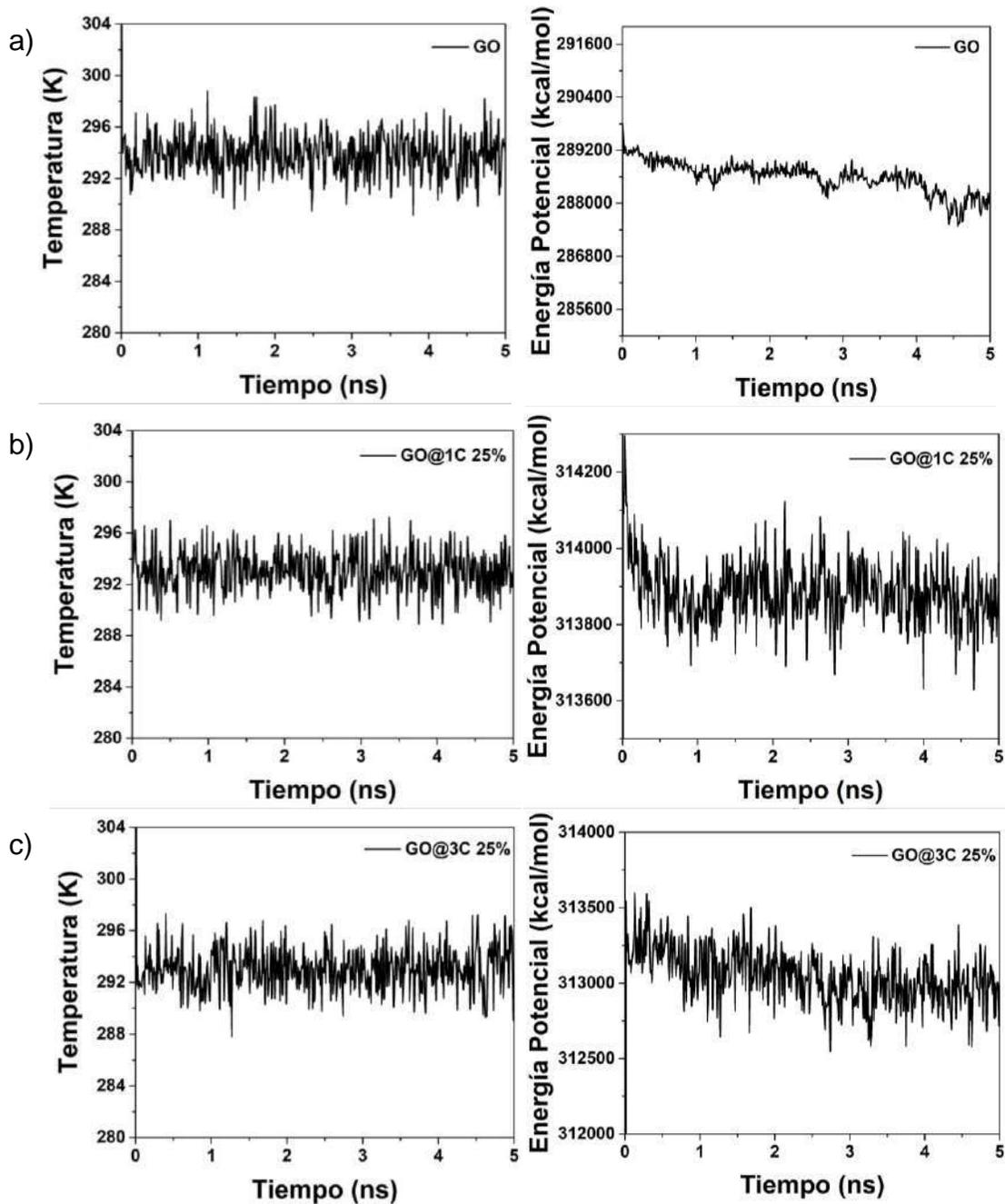
f)

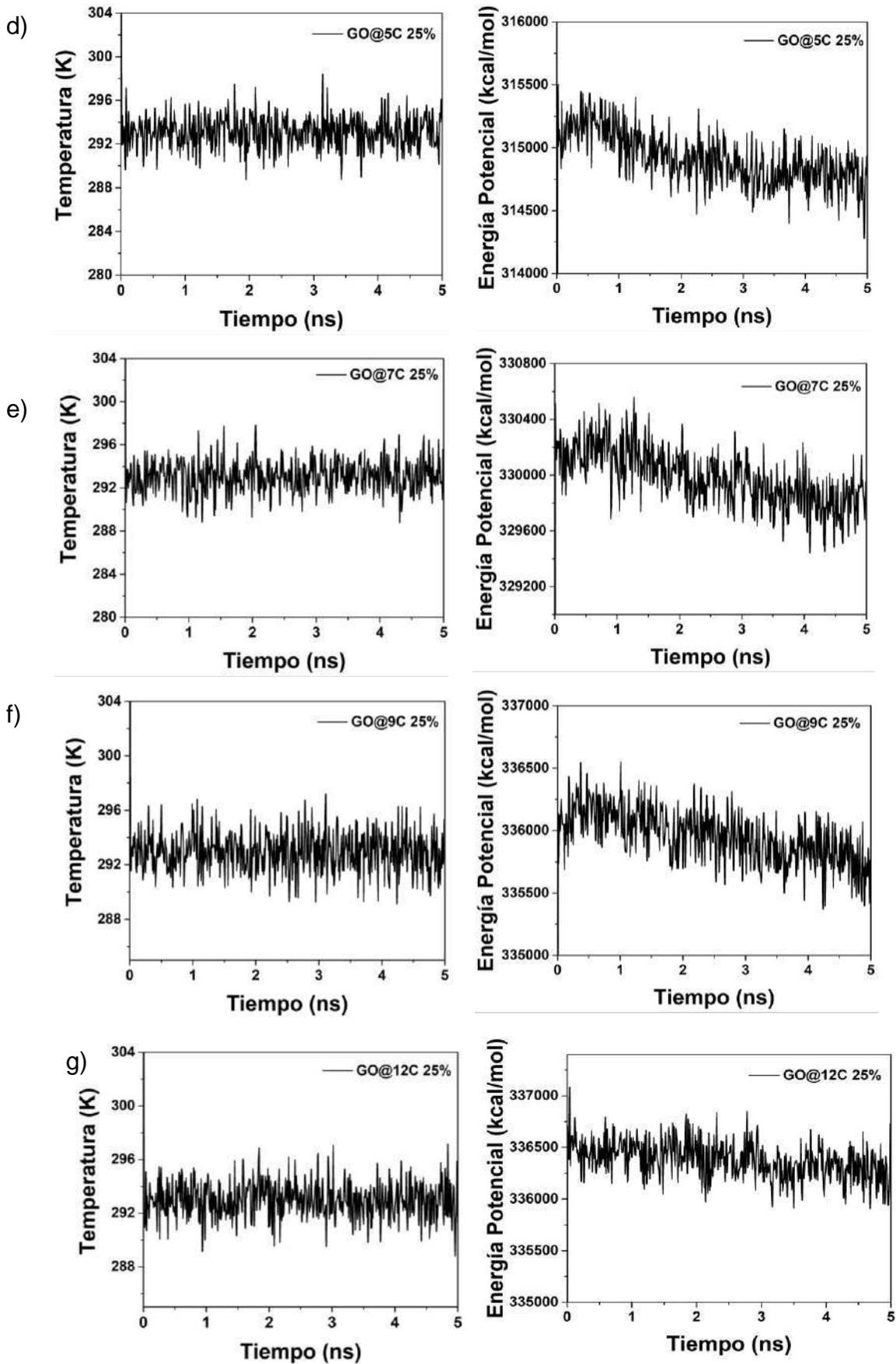


g)

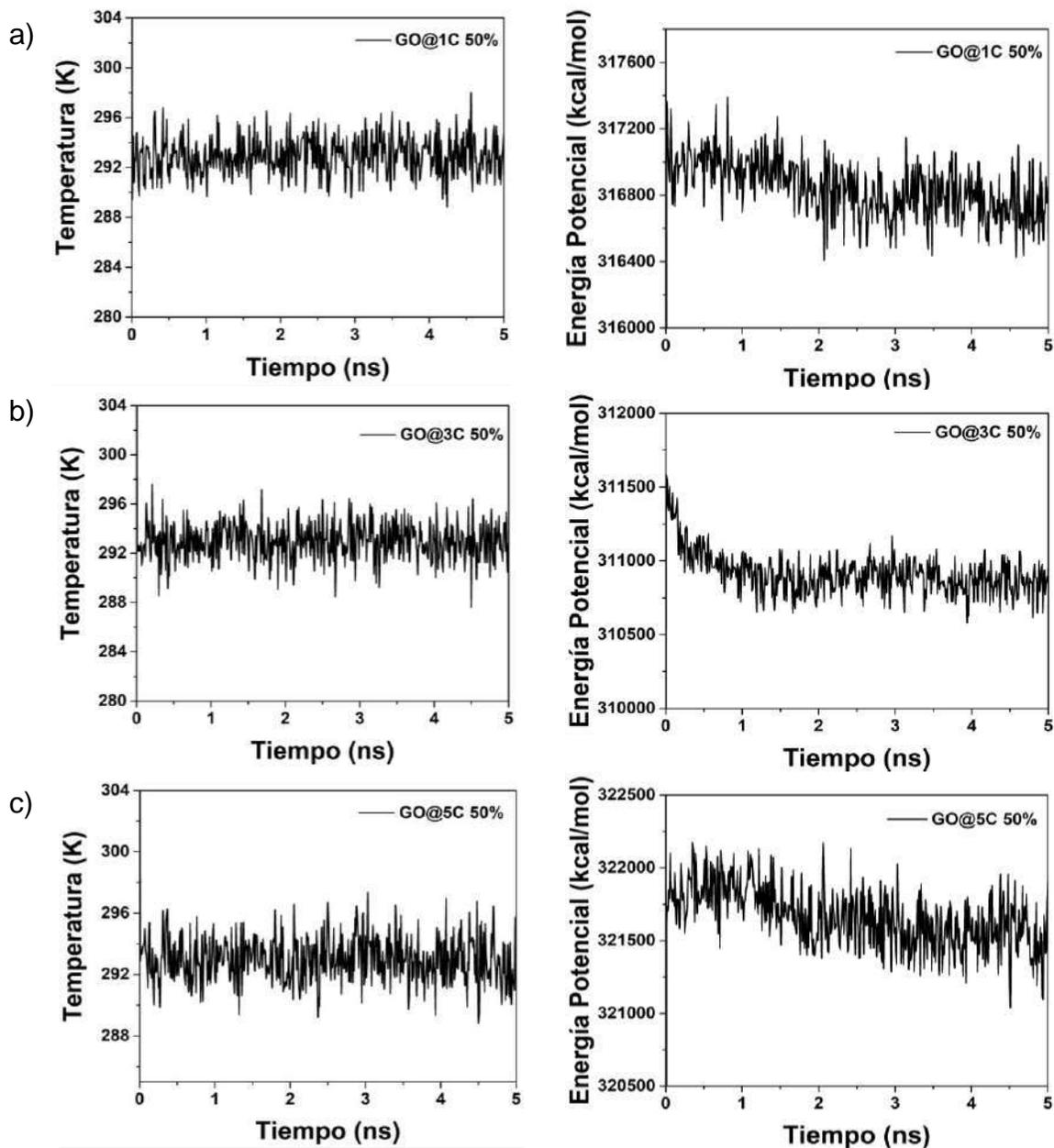


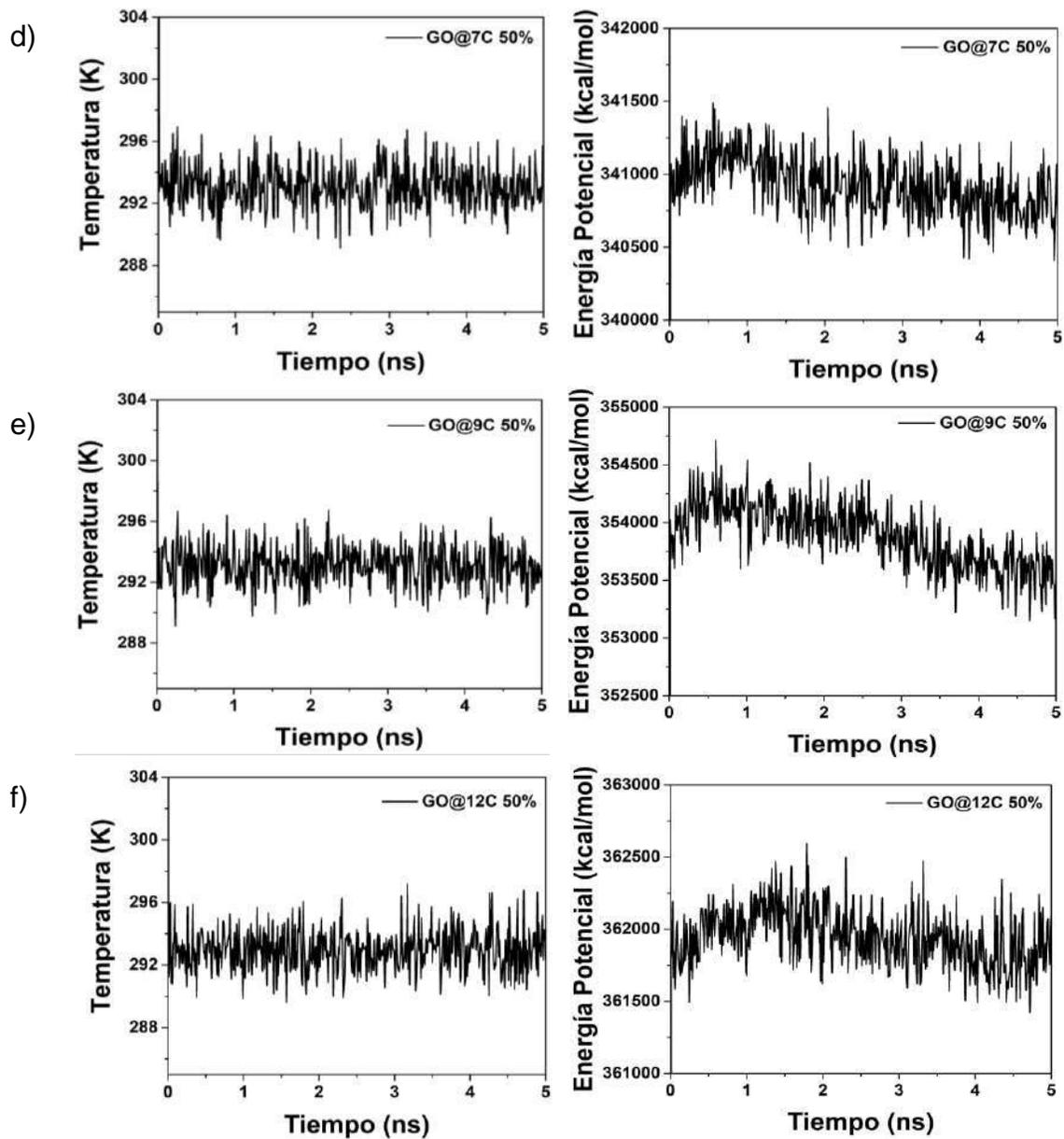
**Anexo 4.** Temperatura y Energía Potencial en función del tiempo durante la etapa de equilibrio para los sistemas con 25% de sustitución: a) GO, b) GO@1C, c) GO@3C, d) GO@5C, e) GO@7C, f) GO@9C y g) GO@12C.



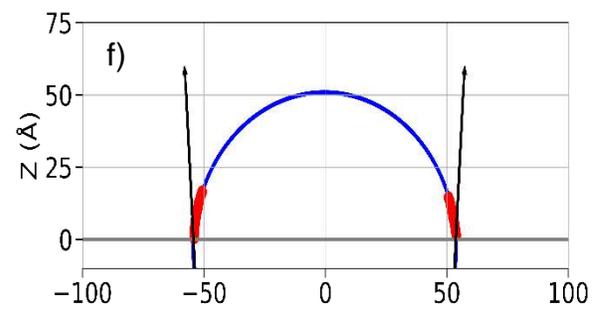
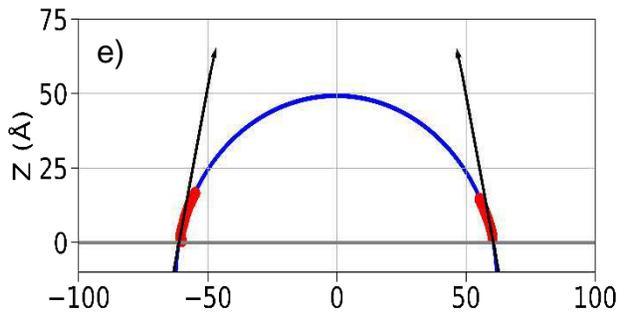
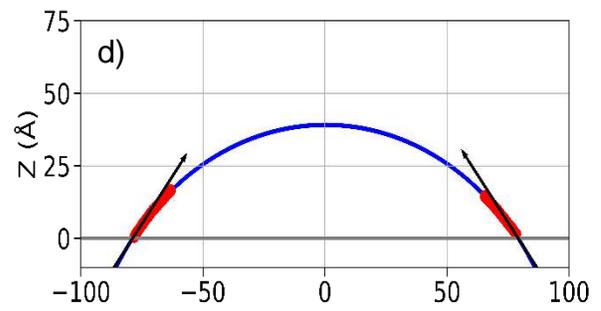
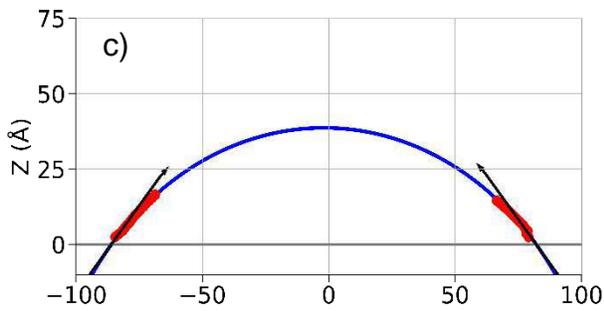
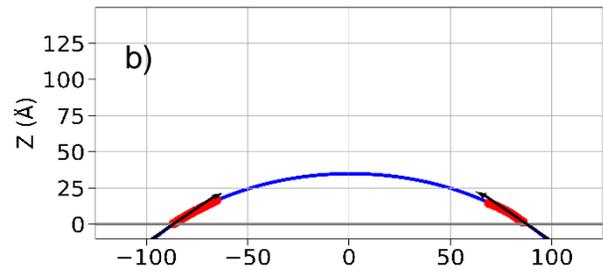
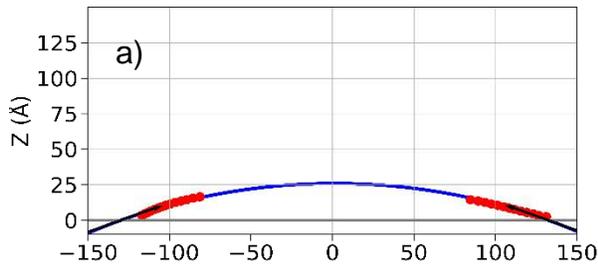


**Anexo 5.** Temperatura y Energía Potencial en función del tiempo durante la etapa de equilibrio para los sistemas con 50% de sustitución: a) GO@1C, b) GO@3C, c) GO@5C, d) GO@7C, e) GO@9C y f) GO@12C.





**Anexo 6.** Curvas de ajuste para cada sistema con 25% de sustitución: a) GO@1C, b) GO@3C, c) GO@5C, d) GO@7C, e) GO@9C y f) GO@12C.



**Anexo 7.** Curvas de ajuste para cada sistema con 50% de sustitución: a) GO@1C, b) GO@3C, c) GO@5C, d) GO@7C, e) GO@9C y f) GO@12C.

