



## **Explorando el comportamiento de los alcoholes 1-butanol y 2-butanol ubicados en la región interfacial de los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua mediante dinámica molecular**

**José G. Parra<sup>1\*</sup>, Yosslen R. Aray<sup>2</sup>**

1) Universidad de Carabobo, Facultad experimental de Ciencias y Tecnología, Dpto. De Química, Laboratorio de Química Computacional. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Postgrado en Ciencias. Caracas-Venezuela.

2) Centro de Química, IVIC. Laboratorio de Química Computacional. Edo. Miranda-Venezuela.

(\*) [jgparra2@uc.edu.ve](mailto:jgparra2@uc.edu.ve); [yaray@ivic.gob.ve](mailto:yaray@ivic.gob.ve)

**Recibido:** 28/04/2014

**Revisado:** 17/11/2014

**Aceptado:** 20/11/2014

### **Resumen**

Usando dinámica molecular con el programa Gromacs 4.5.4, se estimaron las propiedades interfaciales (espesor de película, tensión interfacial y concentración interfacial) de los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua, tolueno/agua, agua/1-butanol/hidrocarburo y agua/2-butanol/hidrocarburo con la finalidad de diseñar una metodología en nuestro laboratorio para determinar las propiedades macroscópicas de sistemas complejos. En este trabajo, se utilizaron los modelos de energía potencial SPC, SPC-E y OPLS-AA para describir las moléculas de agua y los compuestos orgánicos, respectivamente. Entre los resultados más importantes tenemos que la tensión interfacial y el espesor de película obtenido para el sistema n-hexano/agua fueron de 52,03 mN/m y 0,403 nm usando el modelo SPC-E y el criterio 90-90. Para el caso del 1-butanol, se estimaron las concentraciones interfaciales en 29,28; 30,88 y 32,25 Å<sup>2</sup>/molécula en los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua usando el mismo modelo para el agua.

**Palabras claves:** Dinámica molecular; tensión interfacial; concentración interfacial; espesor de película

### **Abstract**

Macroscopic interfacial properties (film thickness, interfacial tension and concentration) of the n-hexane/water, cyclohexane/water, toluene/water, water/1-butanol/hydrocarbons and water/2-butanol/hydrocarbons systems have been estimated through molecular dynamics simulations by using Gromacs 4.5.4 software. SPC, SPC-E and OPLS-AA potential energy models were used to describe water molecules and organic compounds, respectively. The interfacial tension obtained for n-hexane/water system was 52.03 mN/m. Also, the interfacial thickness obtained in this system using 90-90 criteria was 0.403 nm. For the 1-butanol, surface concentrations were 29.28, 30.88 and 32.25 Å<sup>2</sup>/molecule in the n-hexane/water, cyclohexane/water and toluene/water systems, respectively.

**Keywords:** Molecular dynamic; interfacial tension; interfacial concentration; film thickness

### **Introducción**

El estudio de las interfaces líquido-líquido a nivel molecular es fundamental para el entendimiento de muchos fenómenos en el área de la química, ingeniería y biofísica. La presencia de una interface influye directamente en todas las propiedades termodinámicas de un sistema. Por lo general, dos líquidos inmiscibles o parcialmente inmiscibles tienen aplicaciones en procesos de extracción con disolventes, cromatografía líquida HPLC, separación por membrana líquida, electroquímica y farmacología<sup>1-3</sup>.

A diferencia de las propiedades de un líquido puro, el medio ambiente no homogéneo de una interfaz es

caracterizado por diferentes propiedades termodinámicas no uniformes como la tensión interfacial, la densidad, la viscosidad y la respuesta dieléctrica<sup>4,5</sup>. La asimetría de las fuerzas intermoleculares, la estructura molecular única y el comportamiento dinámico de la región interfacial la hacen significativamente diferente con respecto al comportamiento de un líquido puro o una fase gaseosa<sup>6</sup>.

Actualmente, en la formulación de las emulsiones se han utilizado una serie de alcoholes lineales de cadena corta para aumentar la miscibilidad de las fases aceite y agua que coexisten en equilibrio<sup>7</sup>.

Por otra parte, las técnicas como dinámica molecular y dinámica Montecarlo han sido muy útiles en el estudio de los

detalles a nivel molecular de las interfaces líquido-líquido. Así, usando dinámica molecular y dinámica Montecarlo, se han estimado las propiedades interfaciales de sistemas inmiscibles n-hexano/agua, isoctano/agua, n-octano/agua, n-nonano/agua, n-decano/agua con diferentes modelos de energía potencial que describen desde el punto de vista atómico las estructuras e interacciones moleculares<sup>8-15</sup>. A su vez, utilizando los modelos de energía potencial CHARMM<sup>16,17</sup> (Chemistry at Harvard Molecular Mechanics), GAFF<sup>18</sup> (Generalized Amber force field) y OPLS/AA<sup>19</sup> (All Atom Optimized Potential for Liquids Simulation), se han determinado las propiedades termodinámicas como la tensión superficial, la entalpía de vaporización, la densidad de líquidos, la constante dieléctrica y la capacidad calorífica de líquidos orgánicos puros evaluando diferentes parámetros asociados a la simulación molecular<sup>20-22</sup>. En otros trabajos, se ha estudiado el comportamiento del 1-butanol en las interfaces vapor-agua y vapor-solución salina a partir de la estimación de la tensión interfacial y la distribución de las moléculas de 1-butanol en la región interfacial<sup>23</sup>. También, con modelos de energía potencial polarizables, se han determinado las energías de transferencias de alcoholes lineales de cadena corta a través de la región interfacial n-hexano/agua usando dinámica molecular<sup>24</sup>.

Por lo general, en sistemas inmiscibles de dos componentes, la presencia de una interfaz influye en todas las propiedades termodinámicas de un sistema<sup>3</sup>. Para considerar la termodinámica de un sistema con una región interfacial, es necesario dividir el sistema en tres partes: las dos fases líquidas inmiscibles  $\alpha$  y  $\beta$  de volumen  $V^\alpha$  y  $V^\beta$  y la interface  $\sigma$  ubicada entre los dos líquidos.

Con esta convención, Las dos fases líquidas  $\alpha$  y  $\beta$  están separadas por una película infinitamente delgada conocida como plano divisorio de Gibbs. En este modelo, el volumen de la interfaz es cero  $V^\sigma = 0$  y el volumen total del sistema se describe usando la ecuación 1:

$$V = V^\alpha + V^\beta \quad (1)$$

En cambio, en el modelo de Guggenheim la región interfacial se define como un plano extendido, donde su volumen se incluye en el balance de masa del sistema. Por lo general, la constitución molecular en una interfaz cambia constantemente y si es representada por el modelo de Gibbs, se generan problemas en la ubicación del plano interfacial en el sistema de dos fases líquidas inmiscibles.

A su vez, conociendo la concentración de moléculas en las dos fases, las cuales vienen dadas por  $c_i^\alpha$  y  $c_i^\beta$ , se puede calcular la cantidad de moléculas que están presentes en la región interfacial usando la ecuación 2:

$$N_i^\sigma = N_i - c_i^\alpha V^\alpha - c_i^\beta V^\beta \quad (2)$$

donde  $N_i^\sigma$  es el número de moléculas presentes en la región interfacial y  $N_i$  es el número de moléculas totales.

Con el número de moléculas presentes en la interfaz calculadas con el uso de la ecuación 2, se puede definir una nueva propiedad asociada a la concentración de moléculas en dicha zona denominada exceso interfacial  $\Gamma_i$  descrita por la ecuación 3:

$$\Gamma_i = \frac{N_i^\sigma}{A} \quad (3)$$

Aquí  $A$  es el área de la región interfacial. El exceso interfacial es definido como el número de moléculas por unidad de área en mol/m<sup>2</sup>.

Termodinámicamente, la tensión superficial  $\gamma$  es definida como el aumento de energía libre de Gibbs ( $dG$ ) ó de Helmholtz ( $dF$ ) del sistema cuando el área interfacial aumenta reversiblemente una cierta cantidad infinitesimal  $dA$  a presión, volumen y temperatura constante, respectivamente. Estas relaciones se muestran en las ecuaciones 4 y 5:

$$\gamma = \left( \frac{dG}{dA} \right)_{n,P,T} \quad (4)$$

$$\gamma = \left( \frac{dF}{dA} \right)_{n,V,T} \quad (5)$$

donde  $n, P, V$  y  $T$  son las cantidades en moles, la presión, el volumen y la temperatura, respectivamente.

Desde el punto de vista mecánico, la tensión interfacial es determinada por la diferencia entre los tensores de presión tangencial  $P_{xx}$  y  $P_{yy}$ , y el tensor normal  $P_{zz}$  asociados al plano interfacial que es perpendicular al eje  $z$ . Este modelo propuesto por Kirkwood y Buff<sup>25</sup>, es muy utilizado en dinámica molecular donde se utiliza un modelo de energía potencial para describir sistemas con líquidos inmiscibles. En la ausencia de un campo externo y asumiendo interacciones entre pares atómicos como elementos de la fuerza central, los componentes tensoriales de un sistema homogéneo pueden ser definidos como:

$$P_{uv} = \rho k_B T \delta_{uv} + \frac{1}{V} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} r_{ij}^u f_{ij}^v \right\rangle \quad (6)$$

donde  $\delta_{uv}$ , es el delta de Kronecker, los brackets corresponden al promedio de las configuraciones,  $r_{ij}^u$  es el componente  $u$  del vector intermolecular  $r_{ij}$ ,  $f_{ij}^v$  es el componente  $v$  de la fuerza intermolecular  $f_{ij}$ ,  $k_B$  es la

constante de Boltzmann y  $\rho$  es la densidad en número de partículas.

La ecuación 7, muestra la relación entre los tensores de presión y la tensión superficial:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[ \langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} (\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle) \right] \quad (7)$$

donde  $L_z$ , es la longitud del eje z de la celda periódica usada en la simulación molecular. Los términos  $\langle P_{xx} \rangle$ ,  $\langle P_{yy} \rangle$  y  $\langle P_{zz} \rangle$  son los tensores promedios obtenidos de una simulación usando dinámica molecular clásica.

Adicionalmente, debido a los altos costos de los programas comerciales fue necesario el uso de programas bajo licencia GNU en nuestro laboratorio y la implementación de técnicas como dinámica molecular para el estudio de sistemas complejos.

Por tal motivo, en este trabajo usando dinámica molecular y los modelos de energía potencial OPLS-AA<sup>19</sup>, SPC<sup>26</sup> y SPC-E<sup>27</sup>, se implementa una metodología para estimar las propiedades estructurales e interfaciales (perfiles de densidad, espesores de película interfacial, las áreas por molécula y las tensiones interfaciales) de sistemas líquido-líquido inmiscibles y sistemas construidos con 1-butanol y 2-butanol ubicados en la región interfacial de los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua con el fin de profundizar en la comprensión de la naturaleza del efecto de los alcoholes en la interfaz hidrocarburo/agua.

## Parte experimental

### Modelos de energía potencial utilizados en las simulaciones

El modelo de energía potencial OPLS-AA propuesto por Jorgensen y col. fue utilizado para describir las moléculas de n-hexano, ciclohexano, tolueno, 1-butanol y 2-butanol en los sistemas simulados. La expresión general para la energía total  $E_T$  en este modelo tiene la forma de la ecuación 8:

$$E_T = E_{enlace} + E_{angular} + E_{dihedral} + E_{noenlace} \quad (8)$$

Los términos  $E_{enlace}$ ,  $E_{angular}$  y  $E_{dihedral}$  corresponden a la energía de enlace, la energía angular y la energía del ángulo dihedral. A su vez, el término  $E_{noenlace}$  corresponde a la energía no enlazante (energías de van der Waals y Coulomb). De forma desglosada, la energía total para el modelo OPLS-AA viene dada por la ecuación 9:

$$E_T = \sum_{enlaces} \frac{1}{2} k_b (r - r_o)^2 + \sum_{ángulos} k_\theta (\theta - \theta_o)^2 +$$

$$\sum_{torsionales} \left\{ \frac{k_1}{2} [1 + \cos(\varphi)] + \frac{k_2}{2} [1 - \cos(2\varphi)] + \frac{k_3}{2} [1 + \cos(3\varphi)] + \frac{k_4}{2} [1 - \cos(4\varphi)] \right\} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \right\} \quad (9)$$

donde  $r$  y  $r_o$ , corresponden a las longitudes de enlace variable y de equilibrio entre dos átomos. A su vez, tenemos que  $\theta$  y  $\theta_o$ , son los ángulos de enlace variable y de equilibrio entre tres grupos de átomos. Por último, El ángulo  $\varphi$ , corresponde al ángulo dihedral formado entre cuatro átomos. Para los términos no enlazantes, tenemos que  $\sigma_{ij}$  y  $\epsilon_{ij}$  corresponden a la distancia y la energía de interacción de átomos no enlazados. La regla de combinación que se utiliza en este modelo se muestra en las ecuaciones 10 y 11:

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} \quad (10)$$

$$(\sigma_{ii} \sigma_{jj})^{1/2} \quad (11)$$

Todos los sitios de interacción son centrados sobre los átomos. Para el modelo OPLS-AA, los ángulos y enlaces son definidos por potenciales armónicos los cuales fluctúan muy poco alrededor de los valores en equilibrio.

Los modelos SPC (Single Point Charge) y SPC-E (Single Point Charge Extend) fueron utilizados para describir las moléculas de agua<sup>26,27</sup> en los sistemas de dos componentes. En cambio, en los sistemas con tres componentes sólo el modelo SPC-E fue usado para describir el agua. En estos potenciales las cargas positivas son colocadas en los átomos de hidrógeno, la carga puntual negativa es colocada sobre el átomo de oxígeno y el potencial de interacción de Lennard-Jones es usado para describir sólo las interacciones de los átomos de oxígeno. El modelo de energía total  $E_{ab}$ , es representado por la siguiente ecuación:

$$E_{ab} = \sum_i^a \sum_j^b \frac{k_c q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma_{oo}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{oo}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (12)$$

donde  $k_c$ , es la constante electrostática. Los términos  $q_i$  y  $q_j$ , son las cargas de los átomos y  $r_{ij}$  es la distancia entre las cargas. Los términos  $\epsilon$  y  $\sigma_{oo}$ , son los parámetros de interacción tipo Lennard-Jones asociados a los átomos de oxígeno. En el modelo de energía potencial SPC-E, los enlaces O-H y el ángulo H-O-H son restringidos. En este modelo, un término de corrección de la energía de polarización es incluido.

### Sistemas simulados en este trabajo

En general, se utilizó el siguiente procedimiento. En primer lugar, se construyeron celdas periódicas de longitud  $L_x = L_y = L_z$  con 250 moléculas de los compuestos puros con la finalidad de estimar su densidad a una temperatura de 298,15 K y 1 atm de presión. En la construcción de la celda de agua se utilizaron 1000 moléculas en total. Seguidamente, para la construcción de los sistemas bifásicos se utilizaron las celdas periódicas optimizadas que contenían 250 moléculas de hidrocarburo y 1000 moléculas de agua y luego fueron unidas en una celda periódica rectangular de longitudes  $L_x = L_y = 3 \text{ nm}$  y  $L_z = 6 \text{ nm}$ . Cada sistema bifásico estaba formado por una capa orgánica y una capa acuosa. A estos sistemas, se les determinó la tensión interfacial y el espesor de la película interfacial.

Luego, los sistemas con tres componentes se construyeron usando monocapas que contenían 25 moléculas de 1-butanol y 2-butanol. Cada sistema estaba constituido por dos capas orgánicas que contenían 125 moléculas de n-hexano, una capa acuosa con 1000 moléculas de agua y dos monocapas con 25 moléculas de alcohol. Los sistemas con tres componentes consistían de una celda periódica de longitudes  $L_x = L_y = 3 \text{ nm}$  y  $L_z \approx 13 \text{ nm}$ . Los sistemas simulados estaban constituidos de la siguiente forma: capa orgánica/alcohol/agua/alcohol/capa orgánica. Todos los sistemas fueron construidos con el programa Gromacs 4.5.4<sup>28-30</sup>. En la figura 1, se muestra un sistema de tres componentes previamente relajado.

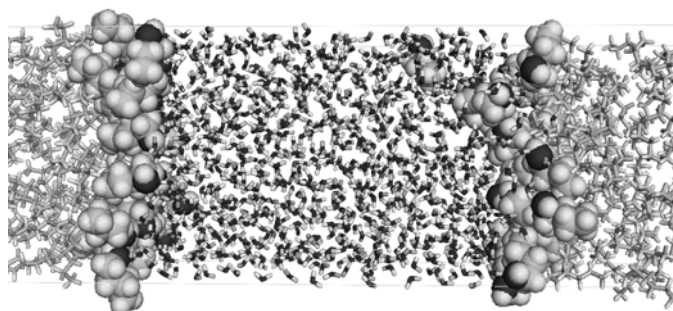
La construcción de los sistemas puros, bifásicos y de tres componentes fueron realizadas usando los módulos genbox y editconf del programa Gromacs 4.5.4 y las coordenadas xyz de las moléculas obtenidas con el programa Avogrado<sup>31</sup>.

#### Condiciones de las simulaciones

Las simulaciones computacionales de los sistemas puros, sistemas bifásicos y sistemas con tres componentes fueron realizadas usando la versión en paralelo del programa Gromacs 4.5.4 instalada en pc de escritorios con procesadores Intel core i7 formando un cluster.

Cada sistema fue tratado como una celda periódica en todas las coordenadas. La temperatura usada en las simulaciones fue de 300 K y la presión de 1 atm. El método de Berendsen<sup>32</sup> fue utilizado para controlar la temperatura y la presión en todas las simulaciones. La constante del tiempo para el termostato fue de 0,1 ps y para el barostato fue de 1,0 ps.

La dinámica molecular tipo NPT fue aplicada a todos los sistemas moleculares. Las velocidades iniciales de las partículas fueron generadas usando una distribución Maxwelliana a 300 K y las ecuaciones de movimiento fueron integradas usando el algoritmo de Verlet con un paso del



**Fig. 1:** Sistema n-hexano/1-butanol/agua/1-butanol/n-hexano previamente relajado con el programa Gromacs 4.5.4.

tiempo de 1 fs. Las interacciones de Lennard-Jones fueron calculadas usando un radio de interacción de 1.40 nm y las interacciones electrostáticas fueron calculadas usando el procedimiento de malla de Ewald<sup>33</sup> con un radio de interacción de 1,30 nm y una precisión de  $10^{-6} \text{ kJ/nm}^3$ .

Inicialmente, todos los sistemas fueron relajados usando el método de gradiente conjugado. Luego, la configuración final obtenida fue la usada para comenzar la dinámica molecular. Para determinar las densidades de los sistemas puros, se realizó una dinámica molecular tipo NPT de 2 ns a 300 K y 1 atm de presión, seguida de una segunda simulación de 2 ns a las mismas condiciones. A su vez, los sistemas bifásicos y trifásicos fueron relajados usando una dinámica molecular tipo NPT de 5 ns a 300 K y 1 atm de presión. Luego, con la configuración final obtenida de esta simulación se realizó una segunda dinámica molecular tipo NPT de 5 ns a las mismas condiciones para estimar la tensión interfacial y el espesor de la película interfacial usando el criterio 90-90. Las trayectorias de la segunda corrida fueron almacenadas cada 1000 fs y utilizadas para determinar los promedios de las propiedades.

#### Determinación de las tensiones interfaciales

Usando los promedios de los tensores de presión local y el modelo de Kirkwood-Buff<sup>25</sup>, las tensiones interfaciales fueron calculadas. La tensión interfacial  $\gamma$ , es definida como una integral de la diferencia entre los tensores de la presión normal y la presión tangencial  $P_N(z)$  y  $P_T(z)$ , como se muestra en la ecuación 8:

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} P_N(z) - P_T(z) dz \quad (8)$$

Aquí, el término  $z$  indica la dirección normal a la interface. En el seno del líquido, los tensores  $P_N(z)$  y  $P_T(z)$  son iguales y las integrales se cancelan entre sí. Por lo tanto, las contribuciones no nulas a la integral vienen sólo de la región interfacial. En un ensamblaje promedio tipo NPT ó NVT, la integral de los tensores de presión puede ser sustituida por la ecuación 7.

**Tabla 1:** Densidades ( $\rho$ ) estimadas usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298,15 K y presión de 1 atm.

Disolventes	$\rho$ Kg/m <sup>3</sup>	Error estimado	$\rho$ Exp. Kg/m <sup>3</sup>
n-pentano	616,89	1,20	623
n-hexano	656,98	1,10	656
n-heptano	676,04	3,20	682
n-octano	699,21	3,75	699
n-nonano	717,33	2,30	715
n-decano	727,22	2,05	728
tolueno	872,04	2,40	865
ciclohexano	766,91	4,40	773
agua(SPC)	951,43	3,50	997
agua(SPC-E)	1000,63	0,18	----
1-butanol	813,09	0,28	806
2-butanol	826,98	1,20	805

**Tabla 2:** Tensiones interfaciales en sistemas inmiscibles obtenidas usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298,15 K y presión de 1 atm. El modelo OPLS-AA fue usado para describir los compuestos orgánicos y el modelo SPC para modelar las moléculas de agua.

Sistema bifásico	Densidad Kg/m <sup>3</sup>	Error estimado	$\gamma$ mN/m	Error estimado	$\gamma_{Exp.}$ mN/m
n-hexano/agua	771,63	0,40	38,45	0,98	51,10
n-heptano/agua	795,75	0,45	40,62	0,87	50,20
n-octano/agua	802,58	0,51	41,51	1,44	50,80
n-nonano/agua	809,76	0,55	42,03	1,54	50,90
n-decano/agua	814,01	0,28	45,06	1,54	51,20
n-dodecano/agua	818,21	0,29	45,57	1,69	52,80
tolueno/agua	902,68	0,46	27,74	0,72	36,10
ciclohexano/agua	834,48	0,47	41,08	0,82	50,20

**Tabla 3:** Tensiones interfaciales de sistemas inmiscibles obtenidas usando dinámica molecular tipo NPT a una temperatura de 298,15 K y presión de 1 atm. El modelo OPLS-AA fue usado para describir los compuestos orgánicos y el modelo SPC-E para modelar las moléculas de agua.

Sistema bifásico	Densidad Kg/m <sup>3</sup>	Error estimado	$\gamma$ mN/m	Error estimado	$\gamma_{Exp.}$ mN/m
n-hexano/agua	750,11	0,34	52,03	1,32	51,10
n-heptano/agua	791,64	0,71	53,74	1,64	50,20
n-octano/agua	820,84	0,40	54,05	1,28	50,80
n-nonano/agua	823,92	0,57	54,76	0,87	50,90
n-decano/agua	825,38	0,47	55,47	1,47	51,20
n-dodecano/agua	837,28	0,53	56,56	1,18	52,80
tolueno/agua	857,98	0,51	36,81	0,76	36,10
ciclohexano/agua	925,27	0,20	54,63	1,62	50,20

## Resultados y discusión

### *Estimación de las densidades de los líquidos y la tensión interfacial de sistemas bifásicos hidrocarburo/agua*

Para determinar las limitaciones de los modelos de energía potencial utilizados en este trabajo, se estimaron las densidades de los compuestos orgánicos usados y la tensión interfacial de los sistemas bifásicos hidrocarburo/agua. En la tabla 1, se muestra los valores obtenidos para las densidades. En este estudio, hemos encontrado que el modelo OPLS-AA

estima correctamente las densidades de los compuestos orgánicos y para el caso del agua se obtuvo la mejor densidad usando el modelo de energía potencial SPC-E. Adicionalmente, las densidades y tensiones interfaciales de los sistemas bifásicos fueron calculadas usando los modelos SPC y SPC-E para describir las moléculas de agua. Los resultados son mostrados en la tabla 2 y 3.

Sin embargo, la tensión interfacial del sistema ciclohexano/agua se desvía del valor reportado experimentalmente.

En otros trabajos, Matsuoka y col.<sup>34</sup>, usando el modelo CHARMM para modelar los hidrocarburos, reportaron valores de tensiones interfaciales de 50,73; 49,53 y 37,69 mN/m para los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua. A su vez, la tensión interfacial obtenida usando los modelos OPLS-AA y SPC-E para describir los sistemas inmiscibles aumenta en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Perfiles de densidad y películas interfaciales de los sistemas bifásicos n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua obtenidos usando los modelos SPC y SPC-E para describir las moléculas de agua.

El método más simple para determinar el espesor de la película interfacial es medir la distancia sobre la cual la densidad de uno de los componentes disminuye un porcentaje de la densidad del líquido puro. Para los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua, se determinaron los perfiles de densidad y los espesores de película interfacial usando los criterios 10-90 y 90-90. El criterio 10-90, se refiere al aumento del perfil de densidad desde un 10% hasta un 90% y el criterio 90-90, corresponde al espesor medido entre los límites 90% y 90% de los perfiles de densidad de ambas capas inmiscibles. Usando el criterio 10-90, dos espesores de película interfacial fueron determinados usando las capas de agua y de hidrocarburo. Para la estimación de los espesores de película interfacial se construyeron los perfiles de densidad usando 200 planos divisorios de la celda periódica a lo largo del eje z y la separación entre cada plano fue de 0,03 Å aproximadamente. En la figura 2, se muestran los diferentes perfiles de densidad promedios obtenidos después de la segunda simulación NPT de 5 ns a 298,15 K y 1 atm de presión. En todos los sistemas bifásicos, los perfiles son consistentes con los valores de densidad experimental de cada una de las especies involucradas.

Para la fase acuosa, los perfiles de densidad obtenidos usando los modelos SPC y SPC-E presentan diferentes magnitudes. Los perfiles de densidad usando el modelo SPC para describir el agua están por debajo de la densidad reportada experimentalmente. En cambio, los perfiles de densidad del agua obtenidos usando el modelo SPC-E son consistentes con la densidad experimental.

Cabe destacar que en los sistemas bifásicos estudiados se encontraron considerables fluctuaciones en los perfiles de densidad del ciclohexano y tolueno cerca de la región interfacial cuando el agua se describe con los modelos SPC y SPC-E.

Con los resultados obtenidos de la simulación, encontramos que el modelo de energía potencial OPLS-AA describe adecuadamente a las moléculas de ciclohexano, tolueno y n-hexano.

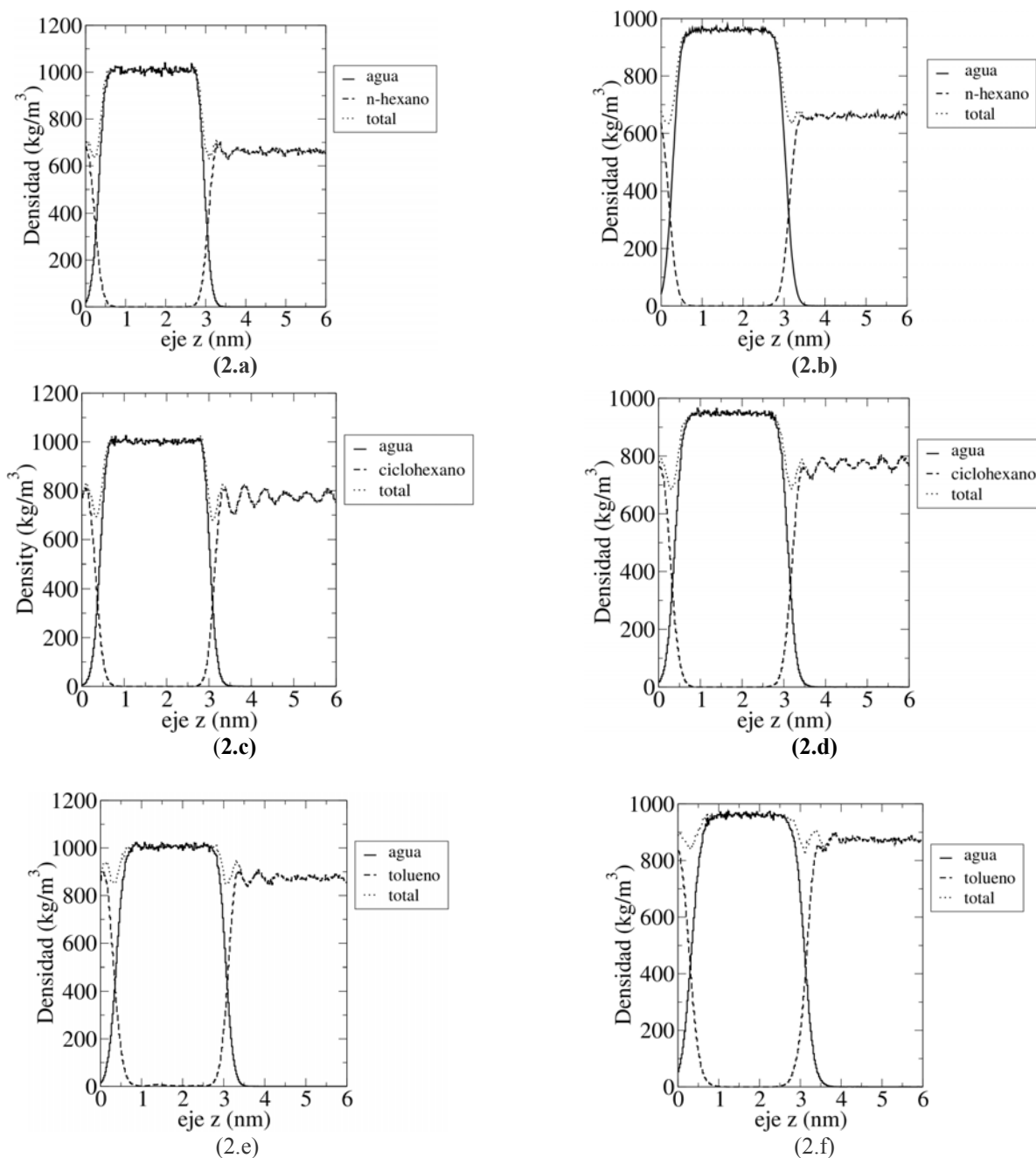
**Tabla 4** Espesores de película interfacial de los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua usando el criterio 10-90 y 90-90. (a) El agua es descrita usando el modelo SPC. (b) El agua es descrita usando el modelo SPC-E.

Sistema bifásico	Perfil usado	Criterio 10-90 (nm)	Criterio 90-90 (nm)
n-hexano/agua <sup>(a)</sup>	Capa agua	0,412	0,459
	Capa n-hexano	0,385	
ciclohexano/agua <sup>(a)</sup>	Capa agua	0,396	0,456
	Capa ciclohexano	0,389	
tolueno/agua <sup>(a)</sup>	Capa agua	0,515	0,520
	Capa tolueno	0,475	
n-hexano/agua <sup>(b)</sup>	Capa agua	0,357	0,403
	Capa n-hexano	0,339	
ciclohexano/agua <sup>(b)</sup>	Capa agua	0,333	0,375
	Capa ciclohexano	0,321	
tolueno/agua <sup>(b)</sup>	Capa agua	0,412	0,407
	Capa tolueno	0,373	

Estas fluctuaciones son causadas por la dificultad que presentan las moléculas de ciclohexano y tolueno para ser ubicadas en la región interfacial. En el caso de la fase n-hexano, el perfil de densidad obtenido es uniforme.

Los espesores de película interfacial de los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua fueron obtenidos usando el criterio 10-90 y 90-90. Los valores son mostrados en la tabla 4. Estos espesores de película interfacial son consistentes con los valores reportados en la literatura.

En efecto, Mitrinovic y col.<sup>35</sup> reportaron un espesor de película experimental de 0,350 nm para el sistema n-hexano/agua. Cabe destacar que Riedleder y col.<sup>36</sup> reportaron un valor de espesor interfacial de 0,380 nm para el sistema n-heptano/agua usando el criterio 10-90. A su vez, Wick y colaboradores<sup>37</sup> ajustaron los perfiles de densidad de los hidrocarburos y del agua a una función tangente hiperbólica para determinar los espesores de película interfacial de los sistemas hidrocarburo/agua. Los valores obtenidos por Wick y colaboradores fueron 0,300 y 0,346 nm para los perfiles de densidad del n-hexano y agua, respectivamente. En este trabajo, nosotros hemos obtenido espesores de película interfacial de 0,412 y 0,385 nm usando los perfiles de densidad del agua y n-hexano.



**Fig. 2:** Perfiles de densidad en  $\text{Kg/m}^3$  de los sistemas bifásicos n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua. En los perfiles de densidad (2.a), (2.c) y (2.e), el agua fue descrita usando el modelo SPC. En los perfiles de densidad (2.b), (2.d) y (2.f), el agua fue descrita usando el modelo SPC-E.

El sistema tolueno/agua, presenta altos valores de película interfacial cuando el agua es descrita por los modelos de energía potencial SPC y SPC-E. Sin embargo, cuando el modelo SPC-E es usado para describir el agua en los sistemas bifásicos, los valores de espesor de película interfacial son consistentes con valores reportados en otros trabajos.

*Espesores de película interfacial de los sistemas agua/alcohol/hidrocarburo usando el modelo SPC-E para describir el agua*

Usando monocapas de 25 moléculas de 1-butanol y 2-butanol, se construyeron los diferentes sistemas de tres

componentes con la finalidad de estudiar el comportamiento de las moléculas de alcohol en la región interfacial.

Por los buenos resultados de tensión y espesor de película interfacial obtenidos usando el modelo SPC-E para la descripción de las moléculas de agua en los sistemas inmiscibles, se utilizó este mismo modelo para realizar las simulaciones de los sistemas de tres componentes. En la tabla 5, se muestran los valores de espesor de película interfacial obtenidos para los sistemas agua/alcohol/ hidrocarburo estudiados.

Usando el criterio 10-90, encontramos un aumento en el espesor de película interfacial oscila entre 0.1 y 0.2 nm debido a la presencia de las capas de 1-butanol y 2-butanol. Para el criterio 90-90, el espesor de la película interfacial aumentó alrededor de 0,5 nm para los sistemas trifásicos estudiados. Según este criterio, el sistema tolueno/1-butanol/agua presenta el mayor espesor de película interfacial y para todos los sistemas donde se usa 2-butanol, los espesores de película interfacial son menores en comparación a los obtenidos con el 1-butanol.

Estos resultados permiten establecer que el 2-butanol ocupa menos espacio al ubicarse en la región interfacial. En cambio, el 1-butanol presenta las películas interfaciales de mayor magnitud. Estructuralmente, estos valores están acordes a las geometrías que presentan el 1-butanol lineal y el 2-butanol no lineal.

*Tensiones y áreas interfaciales obtenidas para los sistemas agua/alcohol/hidrocarburo estudiados*

En la tabla 6, se muestran los valores obtenidos para las tensiones interfaciales y las áreas interfaciales de las

moléculas 1-butanol y 2-butanol en los sistemas que fueron estudiados.

Las tensiones interfaciales fueron calculadas con los tensores de presión promedio obtenidos cada 1000 fs, y las áreas interfaciales se calcularon con el promedio obtenido cada 1000 fs del producto de las longitudes de los ejes  $xy$  de la celda periódica del sistema en estudio.

Según los resultados obtenidos, se demuestra que el 1-butanol tiene mayor capacidad para la reducción de la tensión interfacial en los sistemas estudiados. Sin embargo, se presenta una excepción para el sistema agua/ciclohexano donde el 2-butanol generó una mayor disminución en la tensión interfacial. A su vez, el área interfacial ocupada por el 1-butanol aumenta en función de la variación de la polaridad de la fase orgánica. Para el caso del sistema agua/tolueno, las moléculas de 1-butanol ocupan mayor área interfacial que para el sistema agua/n-hexano, lo cual indica una menor concentración de moléculas de 1-butanol en la región interfacial agua/tolueno. Adicionalmente, las áreas por molécula para

**Tabla 5:** Espesores de películas interfaciales de los sistemas n-hexano/1-butanol/agua, ciclohexano/1-butanol/agua, tolueno/1-butanol/agua, n-hexano/2-butanol/agua, ciclohexano/2-butanol/agua y tolueno/2-butanol/agua obtenidos usando los criterios 10-90 y 90-90.

Sistemas agua/alcohol/hidrocarburo	Perfil de densidad usado	Criterio 10-90 (nm)	Criterio 90-90 (nm)
n-hexano/1-butanol/agua	Capa agua	0,513±0,072	1,016±0,104
	Capa n-hexano	0,516±0,007	
ciclohexano/1-butanol/agua	Capa agua	0,467±0,043	0,956±0,017
	Capa ciclohexano	0,505±0,017	
tolueno/1-butanol/agua	Capa agua	0,531±0,010	1,020±0,017
	Capa tolueno	0,758±0,038	
n-hexano/2-butanol/agua	Capa agua	0,510±0,074	0,940±0,090
	Capa n-hexano	0,507±0,002	
ciclohexano/2-butanol/agua	Capa agua	0,495±0,026	0,914±0,033
	Capa ciclohexano	0,494±0,019	
tolueno/2-butanol/agua	Capa agua	0,546±0,032	0,923±0,069
	Capa tolueno	0,628±0,020	

**Tabla 6:** Tensiones interfaciales y áreas por molécula de 1-butanol y 2-butanol obtenidos de las simulaciones por dinámica molecular NPT a 298,15 K y 1 atm de presión,

Sistemas agua/alcohol/hidrocarburo	$\gamma$ mN/m	Error estimado	Área $\text{Å}^2$ /molécula	Error estimado
Agua/1-butanol/n-hexano	20,51	1,75	29,28	0,08
Agua/1-butanol/ciclohexano	37,54	1,95	30,88	0,09
Agua/1-butanol/tolueno	16,74	0,49	32,25	0,08
Agua/2-butanol/n-hexano	28,07	0,49	31,26	0,08
Agua/2-butanol/ciclohexano	24,52	1,64	32,67	0,10
Agua/2-butanol/tolueno	25,57	3,03	31,29	0,08



el 2-butanol en los diferentes sistemas son de mayor magnitud que los determinados para el 1-butanol, lo cual indica la baja afinidad del 2-butanol de estar ubicado en la región interfacial. De los tres sistemas trifásicos estudiados, el 2-butanol tiene la más baja afinidad por la interfaz del sistema ciclohexano/agua.

### Conclusiones

En este trabajo se logró implementar en nuestro laboratorio una metodología usando dinámica molecular clásica tipo NPT y el programa Gromacs 4.5.4 de licencia GNU para estimar las propiedades interfaciales de los sistemas inmiscibles hidrocarburo/agua y los sistemas agua/alcohol/hidrocarburo. Según los resultados obtenidos, los modelos de energía potencial OPLS-AA y SPC-E permiten describir adecuadamente a las moléculas orgánicas y de agua utilizadas en las simulaciones.

Los perfiles de densidad obtenidos para el agua y n-hexano fueron uniformes. En cambio, los perfiles de densidad del tolueno y ciclohexano presentaron grandes fluctuaciones en su valor, especialmente cerca de la región interfacial.

A su vez, el 1-butanol tiene mayor capacidad para la reducción de la tensión interfacial de los sistemas estudiados. Sin embargo, se presenta una excepción para el sistema agua/ciclohexano donde el 2-butanol generó una mayor disminución en la tensión interfacial. En cuanto al área interfacial ocupada por el 1-butanol esta propiedad aumenta en función de la variación de la polaridad de la fase orgánica. Para el caso del 2-butanol, no se encontró dicha tendencia.

### Referencias

1. K Holmberg. Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry Vol. I. John Wiley & Sons: New York. (2002).
2. I Benjamin. Static and Dynamic Electronic Spectroscopy at Liquid Interfaces. **Chem. Rev.**, 106 (4), 1212-1233 (2006).
3. H Butt, K Graf, M Kappl. Physics and Chemistry of Interfaces; Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA: Weinheim. (2003).
4. I Benjamin. Chemical Reactions and Solvation at Liquid Interfaces: A Microscopic Perspective. **Chem. Rev.**, 96(4), 1449-1476 (1996).
5. I Benjamin. Structure and Dynamics at Interfaces. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, 48, 407-451 (1997).
6. A Riedleder, S Kentish, J Perera, G Stevens. Structural Investigation of a Water/n-Heptane Interface: A Molecular Dynamics Study. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, 25(1), 41-52 (2007).
7. D Sabatini, J Salager, R Antón, J Harwell, E Acosta, L Tolosa. Enhancing Solubilization in Microemulsions-state of the Art and Current Trends. **Journal of Surfactants and Detergents**, 8(1), 3-21 (2005).
8. F Mendoza, J Alexandre, R López-Rendón, J López-Lemus, J Cruz. Surface tension of hydrocarbon chains at the liquid-vapour interface. **Molecular Physics**, 106(8), 1055-1059 (2008).
9. G Gloor, G Jackson, F Blas, E de Miguel. Test-area simulation method for the direct determination of the interfacial tension of systems with continuous or discontinuous potentials. **J. Chem. Phys.**, 123, 134703-134719 (2005).
10. A Van Buuren, S Marrink, H Berendsen. A Molecular Dynamics Study of the Decane/Water Interface. **J. Phys. Chem.**, 97, 9206-9212 (1997).
11. I Benjamin, D Michael. Solute Orientational Dynamics and Surface Roughness of Water/Hydrocarbon Interfaces. **J. Phys. Chem.**, 99, 1530-1536 (1995).
12. I Carpenter, W Hehre. A Molecular Dynamics Study of the Hexane/Water Interface. **J. Phys. Chem.**, 94, 531-536 (1996).
13. Y Zhang, S Feller, B Brooks, R Pastor. Computer Simulation of Liquid/liquid interfaces. I. Theory and application to octane/water. **J. Chem. Phys.**, 103, 10252-10266 (1995).
14. D Cordeiro, M Natália. Interfacial Tension Behavior of Water/Hydrocarbon Liquid-Liquid Interfaces: A Molecular Dynamics Simulation. **Molecular Simulation**, 29(12), 817-827 (2002).
15. H Xiao, Z Zhen, H Sun, X Cao, Z Li, X Song, X Cui, X Lui. Molecular Dynamics Study of the Water/n-alkane Interface. **Science China Chemistry**, 53(4), 945-949 (2010).
16. N Foloppe, A MacKerell. All-atom empirical force field for nucleic acids. 1) Parameter optimization based on small molecule and condensed phase macromolecular target data. **J. Comput. Chem.**, 21, 86-104 (2000).
17. A MacKerell, D Bashford, M Bellott, R Dunbrack, J Evanseck, M Field, S Fischer, J Gao, H Guo, S Ha, D Joseph-McCarthy, L Kuchnir, K Kuczera, F Lau, C Mattos, S Michnick, T Ngo, D Nguyen, B Prodhom, W Reiher, B Roux, M Schlenkrich, J Smith, R Stote, J Straub, M Watanabe, J Wiorcikiewicz-Kuczera, D Yin, M Karplus. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins. **J. Phys. Chem. B**, 102, 3586-3616 (1998).
18. W Cornell, P Cieplak, C Bayly, I Gould, K Merz, D Ferguson, D Spellmeyer, T Fox, J Caldwell, P Kollman. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. **J. Am. Chem. Soc.**, 117, 5179-5197 (1995).
19. W Jorgensen, D Maxwell, J TiradoRives. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, 118, 11225-11236 (1996).
20. J Wang, T Hou. Application of Molecular Dynamics Simulations in Molecular Property Prediction. 1. Density and Heat of Vaporization. **J. Chem. Theory Comput.**, 7, 2151-2165 (2011).
21. C Caleman, P van Maaren, M Hong, J Hub, L Costa, V van der Spoel. Force Field Benchmark of Organic Liquids: Density,

- Enthalpy of Vaporization, Heat Capacities, Surface Tension, Isothermal Compressibility, Volumetric Expansion Coefficient, and Dielectric Constant. **J. Chem. Theory Comput.**, **8**, 61-74 (2012).
22. R Zubillaga, A Labastida, B Cruz, J Martínez, E Sánchez, J Alejandro. Surface Tension of Organic Liquids Using the OPLS/AA Force Field. **J. Chem. Theory Comput.**, **9**, 1611-1615 (2013).
23. B Chen, J Siepmann, M Klein. Vapor-liquid properties of mutually saturated water/1-butanol solutions. **J. Am. Chem. Soc.**, **124**, 12232-12237 (2002).
24. B Bauer, Y Zhong, D Meninger, J Davis, S Patel. Phase-transfer energetics of small-molecule alcohols across the water-hexane interface: Molecular dynamics simulations using charge equilibration models. **J. Mol. Graphics and Model.**, **29**, 876-887 (2011).
25. J Kirkwood, F Buff. The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension. **J. Chem. Phys.**, **17(3)**, 338-343 (1949).
26. H Berendsen, J Postma, J Gunsteren, J Hermans. Intermolecular Forces: Reidel, Dordrecht. (1981).
27. W Jorgensen, J Chandrasekhar, J Madura, R Impey, M Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **J. Chem. Phys.**, **79**, 926-935 (1983).
28. E Lindahl, B Hess, D van der Spoel. **J. Mol. Model.**, **7**, 306-317 (2001).
29. D van der Spoel, E Lindahl, B Hess, G Groenhof, A Mark, H Berendsen. **J. Comput. Chem.**, **26**, 1701-1718 (2005).
30. B Hess, C Kutzner, D van der Spoel, E Lindahl. **J. Chem. Theory Comput.**, **4**, 435-447 (2008).
31. M Hanwell, D Curtis, D Lonie, T Vandermeersch, E Zure, G Hutchison. Avogadro: an advanced semantic chemicals editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, **4(17)**, 1-17 (2012).
32. H Berendsen, J Postma, W van Gunsteren, A DiNola, J Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **J. Chem. Phys.**, **81**, 3684 (1984).
33. U Essman, L Perera, M Berkowitz, T Darden, H Lee, L Pedersen. A Smooth Particle Mesh Ewald Method. **J. Chem. Phys.**, **103**, 8577-8594 (1995).
34. M Kunieda, K Nakaoka, Y Liang, C Miranda, A Ueda, S Takahashi, H Okabe, T Matsuoka. Self-Accumulation of Aromatics at the Oil-Water Interface through Weak Hydrogen Bonding. **J. Am. Chem. Soc.**, **132**, 18281-18286 (2010).
35. D Mitrinovic, A Tikhonov, M Li, Z Huang, M Schlossman. Noncapillary-Wave Structure at the Water-Alkane Interface. **Physical review letters.**, **85(3)**, 582-585 (2000).
36. A Riedleder, S Kentish, J Perera, G Stevens. Structural Investigation of a Water/n-Heptane Interface: A Molecular Dynamics Study. **Solvent Extraction and Ion Exchange.**, **25(1)**, 41-52 (2007).
37. C Wick, T Chang, J Slocum, O Cummings. Computational investigation of the n-alkane/water interface with many-body potentials: The effect of Cahn length and ion distributions. **Journal of Physical Chemistry C.**, **116**, 783-790 (2012).