# Estructura de surfactantes en interfaces hidrocarburo-agua y su influencia en las tensiones interfaciales y superficiales

### Resumen de actividades realizadas:

El presente proyecto consistió en el estudio de propiedades interfaciales para sistemas surfactante-alcano-agua y surfactante-agua. Se probaron dos tipo de surfactantes iónicos.

**1)** Sulfonato de alquilbenceno sódico (ABS). Se estudiaron los procesos de equilibración en interfaces alcano-agua mediante simulaciones atomísticas utilizando el paquete GROMACS.

- Dinámica de equilibración para bajas densidades de ABS en interfaces alcanoagua y vacío agua. Ya las simulaciones se encuentran terminadas y analizadas y tenemos un artículo en redacción. <u>Ver resumen de artículo 1 abajo</u>.
- Estimados de la constante de difusión para diversos surfactantes del tipo ABS en interfaces alcano-agua y vacío agua para varios tipos de alcano y a diversas temperaturas. Las simulaciones se encuentran en un 75% terminadas. Se tiene ya un artículo en redacción. Es necesaria la renovación del proyecto de supercómputo para concluirlo. <u>Ver resumen de artículo 3 abajo</u>.
- Dinámica de equilibración de ABS en interfaces alcano-agua y vacío agua para densidades intermedias y altas. Simulaciones terminadas en un 50%. Es necesaria la renovación del proyecto de supercómputo para concluirlo.

**2)** Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). Se estudiaron las estructuras micelares en sistemas CTAB-agua, a varias concentraciones. Se han realizado simulaciones atomísticas utilizando GROMACS y mesoscópicas (DPD) utilizando dl\_meso.

 Se estudiaron las estructuras micelares y se caracterizaron utilizando tanto elementos de la teoría de percolación como de topología. Simulaciones en un 100% finalizadas. Se tiene un artículo en redacción. <u>Ver resumen de artículo 2</u> <u>abajo</u>.

## **Problemas y comentarios pertinentes:**

1) Se nos otorgaron menos horas que las solicitadas. Fueron solicitadas 960000 horas de CPU y fueron otorgadas 500000 horas de CPU.

2) En la literatura se reporta que los sistemas del tipo surfactante-agua-hidrocarburo toman del orden de 30 ns para equilibrarse, utilizando dinámica molecular atomística. Cuando nosotros solicitamos las horas de cómputo para este proyecto ya teníamos una idea de que el tiempo de equilibración podía ser bastante mayor de lo reportado. Estimábamos del orden de 1 ms. Por esa razón se pidieron del orden de un millón de horas de CPU para poder concluir dicho proyecto. Al ver que se nos otorgaron del orden de la mitad de las horas solicitadas se decidió cambiar un poco la orientación del proyecto y dedicarnos al estudio del proceso de equilibración de los sistemas y a acompañar el estudio por métodos a escalas mesoscópicas. En nuestros estudios de equilibración de los sistemas determinamos que el tiempo para alcanzar el equilibrio utilizando dinámica molecular puede ser bastante mayor que el esperado por nosotros de 1 ms.

3) En la siguiente tabla se observa el uso de recursos por mes. La disminución de tiempo utilizado a partir de Octubre se debe a que se suspendieron las realizaciones de varias simulaciones con el propósito de centrarnos en las corridas necesarias para los artículos que se resumen abajo.

Mes	Uso (Número de Horas Nodo)
Marzo	40597.38
Abril	57883.42
Мауо	41462.75
Junio	63475.96
Julio	78744.91
Agosto	75886.51
Septiembre	52699.65
Octubre	46686.38
Noviembre	30869.6
Diciembre	25378.24
Enero	En curso

Uso de los recursos de Miztli:

### Formación de personal y colaboraciones:

<u>Estudiantes de pregrado</u>: Alejandro Martiz ESPOL Ecuador (actualmente estudiando posgrado en la Universidad de Budapest), Samanta Samaniego ESPOL Ecuador (actualmente poseedora de beca Fullbright, esperando aceptación en EEUU para su posgrado), Bryan Medina ESPOL Ecuador (actualmente aceptado para estudiar su posgrado en la Universidad de Waterloo en Canadá).

<u>Profesores en sabático:</u> Dra. Ana Isabel Fariñas Sánchez, Universidad Simón Bolívar, Venezuela que realizó su estancia sabática con Luis Javier Álvarez en el laboratorio de Simulación de la Unidad Cuernavaca del Instituto de Matemáticas.

<u>Colaboradores</u>: Dr. Ricardo Paredes Villegas, Universidad Iberoamericana México, Profesor Invitado ESPOL, Ecuador. Dr. Yosslen Aray Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales, Colombia.

Asitentes: MSc. Octavio Barahona, Instituto de Matemáticas UNAM.

### Artículo 1

<u>Título</u>: Dinámica de formación de aglomerados de moléculas de surfactnates en interfaces alcano-agua.

<u>Autores:</u> Ricardo Paredes, Ana Isabel Fariñas-Sánchez, Bryan Medina-Rodríguez, Samantha Samaniego, Yosslen Aray, Luis Javier Álvarez

<u>Resumen:</u> Mediante simulaciones intensivas utilizando dinámica molecular atomística se estudia el proceso de equilibración de moléculas de tensoactivos del tipo Sulfonato de alquilbenceno sódico (ABS) en interfaces alcano-agua y vacío-agua. En particular, se utilizan como alcanos el tetradecano y el octano y como ABS el alquilbencenosulfonato del tipo 8C16 mostrado esquemáticamente en la figura. Las simulaciones se realizan para una concentración relativamente baja de 8C16 en la interfaz, 0.79 moléculas/nm<sup>2</sup>.



El proceso de equilibración de las moléculas de surfactante en la interfaz toma al menos 2 órdenes de magnitud más que los tiempos reportados previamente en la literatura. Esto se debe a que a pesar de que los surfactantes son iónicos, las moléculas tienden a formar agregados debido a efectos de muchos cuerpos. Esta formación de agregados ya había sido reportada previamente en la literatura pero a concentraciones altas de surfactantes en la interfaz. Las moléculas de 8C16 tienden a difundir por la interfaz para luego agregarse y formar los aglomerados. De aquí los tiempos tan largos para la equilibración. Se monitorea la tensión interfacial, g, y la energía de formación de la interfaz, IFE, en función del tiempo y se observan cambios drásticos en dichas cantidades en su evolución temporal. Mediante estimados de la función de distribución radial se observa que los cambios en los valores de los parámetros macroscópicos se deben a un cambio en la estructura de las moléculas en la interfaz. Para analizar este proceso de cambio de estructura se utilizan cantidades típicas de la teoría de percolación. Se define como tamaño s de un aglomerado al número de moléculas de 8C16 que constituyen dicho aglomerado. Se estudia el número de aglomerados presentes de cada tamaño y se observan funciones de distribución muy similares a las observadas para estructuras micelares de surfactantes iónicos en agua. Esto es, un conjunto de moléculas libres y un conjunto de moléculas que forman aglomerados reales (micelas en el caso anterior). Como parámetros macroscópicos relacionados con la formación de aglomerados se estudia la evolución de la probabilidad de que una molécula tomada al azar sea libre, wfree, y la del tamaño promedio de aglomerado, S. La evolución temporal de estas cantidades mimetizan perfectamente la evolución temporal *g* y de *IFE*, mostrando definitivamente que el proceso de equilibración está determinado por la dinámica de formación de aglomerados.



Figura 1. Tensión interfacial en función del tiempo de simulación para 8C16 en una interface tetradecano-agua. Los círculos representan el promedio de tensión interfacial cada naosegundo mientras que la línea cada 72 ns. Se observan dos mesetas bien diferenciadas. Claramente el sistema no ha llegado a equilibrio durante los primeros 720 ns.



Figura 2: Energía de formación de la interfaz en función del tiempo de simulación para 8C16 en una interface tetradecano-agua. Existe una clara correspondencia entre los diferentes comportamientos en esta figura respecto a los vistos en la Figura 1.



Figura 3: Imágenes de las moléculas de 8C16 en las dos interfaces tetradecano-agua en tres tiempos diferentes. Los sulfuros se representan en amarillo, los oxígenos en rojo y los carbonos en azul. a) t = 200 ns. Esto ocurre en la primer meseta de las Figuras 1 y 2. Claramente las moléculas están desordenadas. b) t = 924 ns y c) 1700 ns. Se observa la formación de aglomerados de moléculas de 8C16.



Figura 4: Función de distribución radial de los sulfuros respecto a la distancia de separación r. La cantidad se estima en el intervalo 84 ns < t < 180 ns, es decir en la primera meseta. Claramente las cabezas de los surfactantes están distribuidas uniformemente en la interfaz.



Figura 5. Función de distribución radial de los sulfuros respecto a la distancia de separación r. La cantidad se estima en los intervalo 878 ns < t < 924 ns y 1404 ns < 1480 ns, es decir en la segunda meseta. Es claro que las moléculas de 8C16 forman una estructura anoscópica.



Figura 6. a) Distribución de tamaño de aglomerado  $n_S$  promediada en dos intervalos de tiempo diferentes en la primera meseta. Todas las moléculas de surfactante son libres ya que todavía no se han formado aglomerados. (b)  $n_S$  promediada en tres intervalos diferentes en la segunda meseta. Se observan dos regiones en la función de distribución. A la izquierda la distribución de surfactantes libres y a la derecha la distribución de aglomerados formados. Es claro que el aglomerado de tamaño 11 observado a la derecha de la Figura 3, b y c, es bastante estable. Por el otro lado, se observa una transición de un aglomerado de tamaño 7 a tamaño 8. (c)  $n_S$  promediada en dos intervalos diferentes al final de la segunda meseta. El aglomerado de tamaño

11 tiende a reducir su tamaño. A esto se debe la caída de energía observada después de 1887 ns en la Figura 2.



Figura 7. Probabilidad de que una molécula de 8C16 tomada al azar sea libre,  $w_{free}$ , en función del tiempo se simulación. El paralelismo con las Figuras 1 y 2 es evidente. Es claro que en la primera meseta todas las moléculas son libres. Por otro lado en la región definida por la segunda meseta la mayoría de las moléculas pertenecen a un aglomerado.



Figura 8. Tamaño promedio de aglomerado, *S*, en función del tiempo de simulación. Se observa las misma separación en regiones que en las figuras 1, 2 y 7. Se observa claramente la formación de aglomerados en los tiempos correspondientes a la segunda meseta. También se muestra el número de agregación promedio en la parte final. El comportamiento cualitativo de esta cantidad y de *S* es completamente similar en esta región.

### Artículo 2:

<u>Título:</u> <u>Estructura micelar del</u> bromuro de hexadeciltrimetilamonio en función de la concentración. Simulaciones atomísticas y mesoscópicas.

<u>Autores:</u> Ana Isabel Fariñas-Sánchez, Alejandro Martiz, Octavio Barahona, Yosslen Aray, Luis Javier Álvarez, Ricardo Paredes

<u>Resumen:</u> Mediante simulaciones de dinámica molecular atomística y mesoscópica se estudia el proceso de micelización del Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (CTAB) simulada utilizando en agua. Mediante la dinámica molecular atomística se estudia la micelización a una concentración de 0.58 molar de moléculas de surfactante. Para garantizar que el sistema se encuentra equilibrado se analiza la energía total como función del tiempo, para un intervalo de 1 ms, observándose un comportamiento constante del promedio de esta cantidad pero con grandes fluctuaciones microscópicas. Por otro lado se observa que se forman dos micelas, una con 20 y otra con 30 monómeros. Esta estructura se mantiene por el orden de cientos de nanosegundos hasta el final de la simulación. Se estima la esfericidad topológica y para un intervalo de tiempo, se estudia su histograma y se observa que la micela de tamaño 30 es más esférica que la de tamaño 20 al tener esfericidad promedio más cercana al valor de la esfericidad perfecta 1 (esfericidades promedios 0.9194 y 0.9066 respectivamente). Otra cosa que se observa es que el histograma de esfericidades es algo más angosto para el caso de tamaño 30 respecto al de tamaño 20 (desviaciones estándar 0.0093 y 0.0119 respectivamente). Las simulaciones realizadas utilizando dinámica molecular fueron para sistemas 5.23 nm × 5.23 nm × 5.23 nm con un total de 50 moléculas de CTAB. Este sistema es demasiado pequeño para observar la variación de estructuras micelares en función de la concentración para soluciones CTAB – agua. Por esta razón se pasó a modelar el sistema utilizando Dinámica Disipativa de Partículas (DPD). En estas simulaciones se utilizaron los parámetros de simulación reportados por R. Mao et al (J. Phys. Chem. B 2015, 119, 11673-11683) donde para este sistema logran estimar bastante bien la concentración micelar crítica. En el presente trabajo se simularon sistemas con N = 324, &48, 972, 1296 y 3482 moléculas de CTAB en sistemas de dimensiones 30 × 30 × 30 en unidades DPD. Esto se corresponde a concentraciones molares de 0.056, 0.111, 0.166, 0.222 y 0.58 respectivamente. Nótese que la mayor coincide con la simulada utilizando dinámica molecular atomística. Para todas las simulaciones utilizando DPD el volumen físico fue de 21.5 nm × 21.5 nm × 21.5 nm. Como primer paso se estudió la equilibración del sistema. Para ello se graficaron en función del tiempo el número total de aglomerados formados,  $N_{ag}$  y el tamaño promedio de aglomerado, S. El tiempo de equilibración depende de manera inversa con la concentración del sistema. Para el de mayor concentración se obtuvieron 10<sup>6</sup> unidades de tiempo DPD, mientras que para el de mayor concentración del orden de  $7 \times 10^6$  en unidades de tiempo DPD. Al estar el sistema más diluido la micelización es un proceso más lento. Una vez alcanzado el equilibrio, con el propósito de comparar con experimentos, se estudió la distribución de tamaño de aglomerado. Se observa un corrimiento de dicha distribución hacia tamaños más grandes a la vez que aumenta la concentración del sistema. A concentraciones bajas el ancho de dicha distribución permanece más o menos igual. Este ancho crece apreciablemente para las últimas dos concentraciones. Como punto final se estima la esfericidad topológica para todos los sistemas simulados. Se observa que para las primeras cuatro concentraciones dicha esfericidad no depende de la concentración sino exclusivamente del tamaño de la micela. Esto se observa debido a que las curvas para las distintas concentraciones tienden a colapsar. Otro efecto observado es que la mayor esfericidad se obtiene para micelas de mayor tamaño. El comportamiento del sistema de concentración 0.58 molar es completamente diferente. Para este caso las esfericidades sí dependen de la concentración. Las micelas tienden a ser menos esféricas respecto a las de las otras cuatro concentraciones para un tamaño dado. Esto denota un cambio estructural del sistema. Se pasa a un sistema con un conjunto de micelas esféricas disueltas a otro con sistemas cuasi-tubulares, muy parecidas al comportamiento de un cristal líquido.



Figura 1. Energía en función del tiempo de simulación para 50 moléculas de CTAB disueltas en agua. La concentración de moléculas de CTAB es 0.58 moles/litro (dinámica molecular). El sistema se encuentra en equilibrio macroscópico a pesar de que se notan saltos entre diversas configuraciones microscópicas. Durante los últimos 400 ns el sistema se arregla en dos micelas una de tamaño 20, con esfericidad topológica de 0.9066 y la otra de tamaño 30, con esfericidad topológica de 0.9194. La dinámica molecular es NPT, de allí las fluctuaciones observadas.



Figura 2. En la figura se observa una imagen de la última configuración de la simulación de dinámica molecular del sistema CTAB-agua, 0.58 molar. En rosado se muestran los iones de bromo, en gris los CHx y en azul los nitrógenos. Se observan claramente las dos micelas formadas.



Figura 3. Histograma de esfericidades de las micelas de tamaño 20, izquierda, y 30, derecha. Las muestras son tomadas cada picosegundo. El total de muestras es de 24000. Las curvas tienen la misma forma, sin embargo, la esfericidad promedio de la

micela de tamaño 30 es mayor que la de la micela de tamaño 20. Por otro lado el histograma de tamaño 30 es más angosto que el de 20.



Figura 4. Tamaño promedio de aglomerado en función del tiempo para el sistema 0.056 molar. Simulaciones mesoscópicas utilizando DPD. El sistema tarda en equilibrarse mucho más de lo reportado por Mao et al. (J. Phys.Chem. B 2015, 119, 11673-11683)



Figura 5. Tamaño promedio de aglomerado en función del tiempo para el sistema 0.58 molar. Simulaciones mesoscópicas utilizando DPD. El sistema se equilibra mucho más rápidamente que el mostrado en la Figura 4. Si se analizan todas las simulaciones realizadas se obtiene, como era de esperarse, que a mayor concentración más rápida equilibración. Este comportamiento difiere también con el observado para concentraciones en lo que se refiere a que inicialmente la curva es decreciente y no creciente como en los otros casos. El sistema es tan concentrado que rápidamente se forman unas proto-micelas muy grandes que se fraccionan al correr el tiempo.



Figura 6. Tamaño promedio de aglomerado, en equilibrio, versus la concentración molar. Se observa un comportamiento creciente bastante lineal.



Figura 7. Número de aglomerados de tamaño en función del tamaño para diversos pasos de simulación. En el punto verde el sistema ya se encuentra en equilibrio. Nótese la típica estructura de distribución de tamaño de aglomerados. A la izquierda la distribución de surfactantes libres y a la derecha la distribución de tamaño de micelas. La distribución se hace más angosta mientras va tendiendo al equilibrio.



Figura 8. Esfericidad topológica respecto al tamaño de la micela. Para las primeras cuatro concentraciones las curvas colapsan mostrando que las esfericidades solamente dependen del tamaño de la micela. Las micelas tienden a ser más esféricas la incrementarse su tamaño. Cuando el sistema es muy concentrado y la esfericidad empieza a depender de la concentración. Las curva a mayor concentración no colapsa con las otras. Este último sistema presenta un cambio estructural respecto a los otros a concentraciones más bajas.



Figura 9. Imagen de una configuración en equilibrio del sistema 0.056 molar simulado con Dinámica Disipativa de Partículas. En amarillo las perlas asociadas a las cabezas y en negro los asociados a las colas. El sistema representa claramente un conjunto de micelas esféricas en agua.



Figura 10. Imagen de una configuración en equilibrio del sistema 0.222 molar simulado con Dinámica Disipativa de Partículas. En amarillo las perlas asociadoa a las cabezas y en negro los asociados a las colas. El sistema es muy similar al de la figura anterior pero mucho más denso. Ya hay alguna tendencia a que algunas micelas se hagan tubulares.



Figura 11. Imagen de una configuración en equilibrio del sistema 0.58 molar simulado con Dinámica Disipativa de Partículas. En amarillo las perlas asociadas a las cabezas y en negro los asociados a las colas. Las micelas son claramente no esféricas. De allí los valores alejados de 1 de las esfericidades topológicas. El sistema se asemeja a un cristal líquido evidentemente ordenado.

#### <u>Artículo 3</u>

<u>Título:</u> Constantes de difusión del sulfonato de alquilbenceno sódico (ABS) en interfaces alcano-agua. Simulaciones atomísticas.

<u>Autores:</u> Ricardo Paredes, Bryan Medina-Rodríguez, Ana Isabel Fariñas-Sánchez, Alejandro Martiz, Luis Javier Álvarez.

Resumen: El proceso de equilibración de moléculas de surfactantes ABS en interfaces alcano agua toma del orden de decenas de microsegundos de tiempo simulado. Las moléculas al llegar a la interfaz sufren un proceso de difusión – agregación. Por esta razón es importante estudiar el comportamiento de las constantes de difusión de estas moléculas en interfaces alcano agua y su dependencia con la temperatura, el tipo de alcano y el tipo de molécula ABS utilizada. En el presente trabajo se estudian dichos comportamientos utilizando dinámica molecular atomística. Para el ABS del tipo 8C16 se estima la constante de difusión en función de la temperatura en interfaces tetradecano-agua y se determina que crece como función de la temperatura de manera sistemática. El valor menor obtenido, para T = 290 K, fue de  $3.75 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s y el mayor, para T = 360 K, de 13.0  $\times$  10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s. Adicionalmente se estimó dicha constante variando el tipo de alcano, a T= 300 K, y con el 8C16. Se obtuvo que decrece con el número de carbonos en el alcano,  $10.1 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s para el octano,  $8.19 \times 10^{-6}$  $cm^2/s$  para el decano, 6.83 × 10<sup>-6</sup>  $cm^2/s$  para el dodecano y 5.63 × 10<sup>-6</sup>  $cm^2/s$  para el tetradecano. Adicionalmente se estimo la constante de difusión del 8C16 en interfaces vacío-agua y se obtuvo, por supuesto un valor bastante mayor,  $22.4 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s. Con el propósito de concluir este trabajo, en los actuales momentos se están planificando las simulaciones para observar el valor de la constante de difusión para 2C16, 4C16 y 6C16 en interfaces tetradecano-agua a 300 K.



Figura 1. Ejemplo de estimado de la constante de difusión. El promedio corresponde a 800 ns de simulación de una molécula de 8C16 en una interfaz tetradecano-agua a 340 K. La línea roja corresponde al ajuste lineal en el intervalo [0.1, 1] ns.



Figura 2. Constante de difusión para la molécula de 8C16 en una interface n-alcanoagua a T = 300 K como función del alcano. n-alcano = 0, es el resultado de la difusión de 8C16 en una interfaz vacío-agua. Los alcanos simulados fueron: octano, decano,

dodecano y tetradecano. Se observa que al aumentar en largo del alcano la constante de difusión disminuye. Los promedios de  $<r^2>$  fueron tomados en 800 ns y el ajuste se hizo en los intervalos [0.1,1] ns y [1,2] ns. Los resultados son bastante similares.



Figura 3. Constante de difusión para la molécula de 8C16 en una interface tetradecano-agua en función de la temperatura. Los promedios de  $<r^2>$  fueron tomados en 800 ns y el ajuste se hizo en los intervalos [0.1,1] ns. Se observa el resultado esperado de un incremento de la constante de difusión con la temperatura.