



Universidad  
Internacional  
de Andalucía

## TÍTULO

DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE ALCOHOLES EN AGUA A  
PRESIÓN ATMOSFÉRICA

## AUTORA

María José Sala Borredà

	<b>Esta edición electrónica ha sido realizada en 2025</b>
Directores	Dr. Felipe Jiménez Blas; Dr. Jesús Algaba Fernández
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2023/24)</i>
©	María José Sala Borredà
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2024



Universidad  
Internacional  
de Andalucía



**Atribución-NoComercial-SinDerivadas  
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



Universidad  
Internacional  
de Andalucía



Universidad  
de Huelva



## DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE ALCOHOLES EN AGUA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Maria José Sala Borredà

Directores:

Felipe Jiménez Blas

Jesús Algaba Fernández

Curso 2023/2024

Fecha de la defensa: julio 2024



## RESUMEN

En este Trabajo Fin de Master se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades interfaciales y de equilibrio líquido-líquido de la mezcla 1-butanol+agua. En particular, se han obtenido los perfiles de densidad, las solubilidades y densidades de ambas fases en equilibrio, así como la tensión interfacial. Este estudio se ha realizado a la presión de 1 bar y en un rango de temperaturas desde 280 hasta 380 K.

Este trabajo se ha realizado mediante simulación en dinámica molecular utilizando el paquete de simulación GROMACS (versión 2016.5 en doble precisión). El modelo de agua utilizado es el ampliamente conocido TIP4P/2005 mientras que el 1-butanol ha sido modelado con el campo de fuerzas TraPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria). Los resultados obtenidos en este trabajo han sido comparados con resultados publicados previamente en la literatura obtenida mediante experimentos.

Además, los resultados obtenidos en este trabajo se comparan con los resultados de un trabajo ya publicado, donde el mismo sistema fue estudiado mediante simulación molecular. Los modelos y los detalles de simulación usados en ambos trabajos son idénticos, excepto el valor del radio de corte para las interacciones dispersivas. En el trabajo tomado de la literatura, el radio de corte fue de 1.975 nm y no se aplicaron correcciones de largo alcance. En este trabajo, se ha empleado un radio de corte menor, 1.185 nm, pero se han utilizado correcciones de largo alcance inhomogéneas para las interacciones dispersivas. De este modo se podrá discutir el efecto del radio de corte sobre las propiedades anteriormente mencionadas.



## ABSTRACT

In this Master's Thesis, the study of the interfacial properties and liquid-liquid equilibrium of the 1-butanol+water mixture has been carried out. In particular, the density profiles, solubilities and densities of both phases in equilibrium, as well as the interfacial tension, have been obtained. This study was carried out at a pressure of 1 bar and in a temperature range from 280 to 380 K.

This work has been carried out by simulation in molecular dynamics using the GROMACS simulation package (version 2016.5 in double precision). The water model used is the widely known TIP4P/2005 while 1-butanol has been modeled with the TraPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria) force field. The results obtained in this work have been compared with results previously published in the literature obtained through experiments.

Furthermore, the results obtained in this work are compared with the results of an already published work, where the same system was studied by molecular simulation. The models and simulation details used in both works are identical except for the cutoff radius value for dispersive interactions. In the work taken from the literature, the cutoff radius was 1.975 nm and no long-range corrections were applied. In this work, a smaller cutoff radius, 1.185 nm, has been used, but inhomogeneous long-range corrections have been used for dispersive interactions. In this way, the effect of the cutting radius on the aforementioned properties can be discussed.



## **AGRADECIMIENTOS**

Debido a las dificultades que he encontrado a lo largo del máster me parece totalmente necesario dedicar unas palabras:

- A mis tutores de TFM que me han ayudado y guiado en este trabajo. A Felipe por permitirme y buscarme un TFM que me motivara y estuviera relacionado con mi formación y a Jesús por responderme instantáneamente a todas las dudas. Agradecer a los dos el estar tan pendientes en todo momento y ayudarme en todo lo que he necesitado.
- A mi marido por ayudarme en todo.
- A mi familia por encargarse de mi bebé en múltiples ocasiones para dejarme tiempo para realizar el máster.
- A mi bebé por ser mi motor y mi fuerza siempre.
- A mis compañeros de máster por ayudarnos mutuamente y estar animándonos constantemente en esos momentos más adversos.

A cada uno de los que he mencionado infinitas gracias.



## ÍNDICE

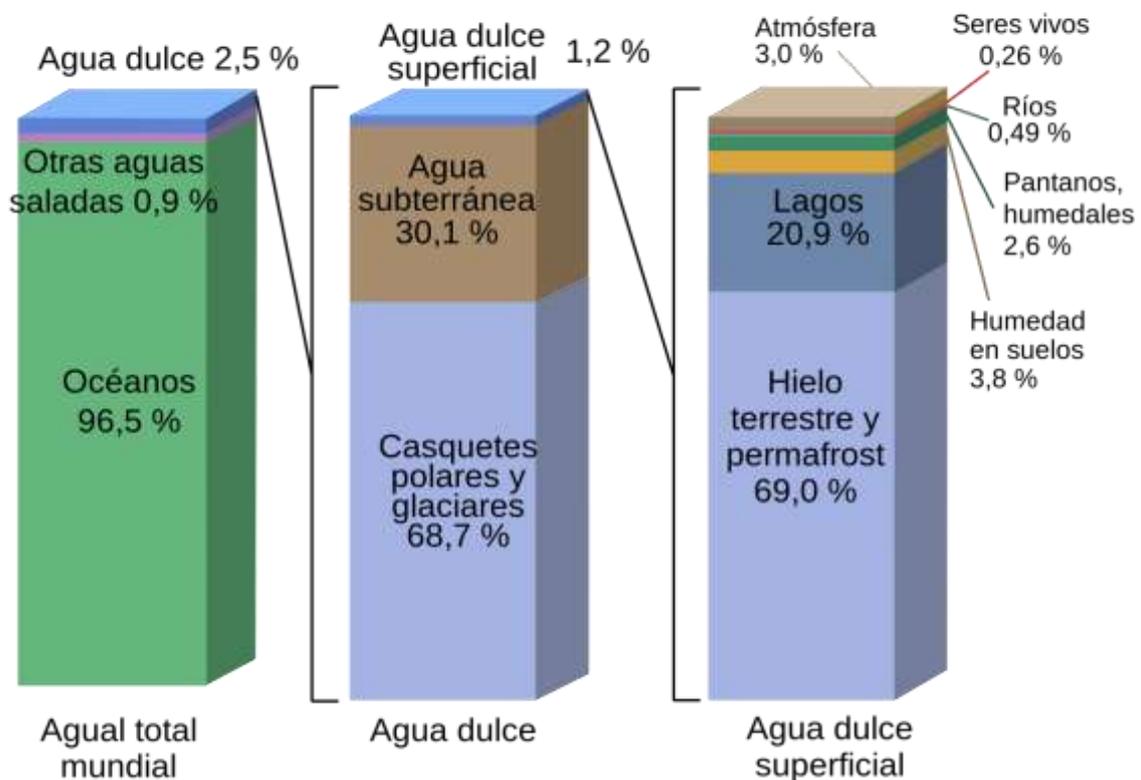
<b>1) Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1) Objetivos.....</b>	<b>5</b>
<b>2) Materiales y métodos.....</b>	<b>7</b>
<b>3) Resultados y discusión.....</b>	<b>13</b>
<b>3.1) Perfiles de densidad.....</b>	<b>14</b>
<b>3.2) Densidad de equilibrio de ambas fases.....</b>	<b>17</b>
<b>3.3) Composición de equilibrio de ambas fases.....</b>	<b>20</b>
<b>3.4) Tensión interfacial.....</b>	<b>25</b>
<b>4) Conclusiones.....</b>	<b>29</b>
<b>5) Referencias.....</b>	<b>31</b>



## 1) Introducción.

La Tierra es conocida como el planeta azul. El agua cubre casi las  $\frac{3}{4}$  partes de la superficie terrestre. Es decir, más del 70 % de la superficie terrestre está ocupada por la hidrosfera. La hidrosfera es la capa de agua que rodea la Tierra. Esta se formó por la condensación y solidificación del vapor de agua contenido en la atmosfera primitiva. Si analizamos la distribución porcentual de la hidrosfera observamos que:

### ¿Dónde está el agua de la Tierra?



**Figura 1.** Representación gráfica de la distribución global de agua en nuestro planeta [1].

Como puede observarse en la Figura 1, el agua de nuestro planeta se distribuye de la siguiente manera: alrededor del 97.5% del agua es salada, mientras que solo un 2.5% es dulce. Toda el agua dulce no está igualmente accesible. Como puede verse en la segunda columna de la Figura 1, el 68.7% del agua dulce se encuentra inaccesible para el consumo humano en forma de casquetes polares y glaciares. El 30.1% se encuentra en forma de agua subterránea, la cual podría llegar a utilizarse mediante la construcción de pozos, aunque esto no es siempre posible, ya que la cantidad de agua proporcionada por el acuífero debe de ser suficiente para que su explotación sea factible y rentable. Finalmente, el 1.2% del agua dulce se encuentra en

forma de agua superficial (como puede verse en la tercera columna de la Figura 1). De nuevo, no toda el agua superficial puede ser aprovechada para el consumo humano, siendo únicamente factible cuando esta se encuentra formando parte de lagos (20.9%), ríos (0.49%) y pantanos y humedales (2.6%).

Es por ello que existe muy poca agua dulce en la Tierra y de ella muy poca es apta para el consumo humano. El problema de la escasez del agua es cada vez más evidente ya que en muchas regiones del planeta está contaminada y en otras hay un problema de sequía importante. El 4% del total de agua subterránea (la cual abastece al 80% de la población mundial) se encuentra contaminada, siendo el principal motivo la actividad industrial. No hay que olvidar tampoco el hecho de un incremento en la demanda de agua dulce para el consumo humano y uso agrícola, debido al incremento de la población mundial. Lo cual además genera más industria y, a su vez, más contaminación [2].

Dicho esto, queda claro que unos de los problemas principales de la escasez de agua es que se encuentra contaminada, pero ¿Qué se entiende como contaminación del agua?

- Según la ley de aguas (art. 85) es la acción y efecto de introducir materias o formas de energía o inducir condiciones en el agua, que de manera directa o indirecta, implican una alteración perjudicial de su calidad, en relación a sus usos posteriores o su función ecológica [3].
- Según la OMS (Organización Mundial de la Salud) el agua está contaminada cuando su composición es alterada, de forma que no conserva las propiedades que le corresponden en su estado natural [4].
- Mientras que en la Carta del Agua del Consejo de Europa del 1968 se indica que la contaminación del agua consiste en una modificación, generalmente producida por el hombre, de la calidad del agua, haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano, la agricultura, la pesca y actividades recreativas, así como para los animales domésticos y la vida natural [5].

Durante los últimos años ha habido un creciente interés en el estudio de propiedades estructurales e intrínsecas asociadas a interfaces líquido-líquido [6], [7], [8]. El conocimiento preciso de las concentraciones interfaciales, espesor interfacial, tensión interfacial así como la actividad superficial son clave para controlar la eficiencia en diferentes campos: como la ingeniería petrolera [9], [10] o ingeniería química y medioambiental [11]. La extracción de líquidos, reacciones químicas interfaciales, emulsión de líquidos, humectabilidad de fases, presión capilar, permeabilidad son ejemplos de procesos y fenómenos en los que un conocimiento preciso de propiedades estructurales y especialmente de la tensión interfacial se usan para las recuperaciones

terciarias de petróleo [9], [10], inyección de gases, eliminación de contaminantes en acuíferos y remediación de aguas subterráneas. Todas estas propiedades presentan un gran interés. La simulación molecular permite abordar el estudio de estas propiedades desde un punto de vista microscópico, aportando una perspectiva molecular al entendimiento de las propiedades de equilibrio e interfaciales de sistemas que presentan inmiscibilidad líquido-líquido.

En el contexto de la contaminación del agua y de sistemas que presentan inmiscibilidad líquido-líquido es especialmente interesante el caso de las mezclas de alcoholes con agua. Los alcoholes son componentes que se encuentran comúnmente en las mezclas de hidrocarburos que forman el petróleo crudo y también son disolventes orgánicos utilizados industrialmente. En este TFM nos vamos a centrar en el estudio de la mezcla de 1-butanol y agua. El estudio se ha llevado a cabo mediante simulación en dinámica molecular. Esta mezcla es interesante por la capacidad que tienen en general los alcoholes de interactuar con el agua mediante la formación de enlaces de hidrógeno entre el agua y el grupo hidroxilo del alcohol.

Se llama butanol al alcohol que deriva del butano. El butano es un hidrocarburo de tipo gaseoso que proviene del petróleo. El butanol es un alcohol de fórmula  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$ . Se cataloga como alcohol primario porque el grupo hidroxilo está unido a un carbono primario. Su fórmula química es  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  mientras que su masa molecular es de 74.12 g/mol. Sus puntos de ebullición y fusión son 117 °C y -90 °C respectivamente. Y su densidad relativa es de 0.81 g/cm<sup>3</sup>. El butanol con el agua es parcialmente soluble debido a sus enlaces de hidrógeno. En las mezclas de butanol y agua se presentan regiones de inmiscibilidad líquido-líquido. Entre los usos del butanol destacan la producción de acrilato de butilo y que es un saborizante artificial. Por eso se le puede hallar en golosinas, helados, bebidas y otros productos alimenticios.

Si se inhala el butanol, este puede llegar a causar envenenamiento, aunque sus probabilidades son escasas dada su poca volatilidad. Principalmente, la inhalación de butanol irrita el tracto respiratorio superior y genera tos, somnolencia, mareos, dolor de cabeza y problemas para respirar. La ingestión del butanol puede producir náuseas, dolores en el abdomen y la cabeza, diarrea y mareos. Si el butanol llega al contacto con los ojos, puede inflamarlos y provocar dificultades para ver con claridad. Según la EPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) el butanol está clasificado como una toxina que afecta a la reproducción de los animales, incluido el ser humano.

En este TFM se ha estudiado, mediante simulación en dinámica molecular y haciendo uso de la técnica de la coexistencia directa, las propiedades de equilibrio e interfaciales líquido-líquido de la mezcla 1-butanol+agua a 1 bar y a

diferentes temperaturas (280-380 K). Los resultados obtenidos en este TFM serán comparados con los resultados de dos trabajos previamente publicados. El primero de ellos fue llevado a cabo por Algaba et al. [12] y es un estudio realizado mediante simulación molecular. Este trabajo se realizó con un radio de corte de 1.975 nm para las interacciones dispersivas y de Coulomb. Además, en dicho trabajo no se emplearon correcciones de largo alcance para las interacciones dispersivas. En este trabajo, sin embargo, se ha utilizado un radio de corte de 1.185 nm para las interacciones dispersivas y de Coulomb, y en ambas interacciones se han utilizado correcciones de largo alcance inhomogéneas, lo cual es equivalente a no cortar el potencial. Por lo tanto, se espera obtener resultados más precisos y así analizar el efecto del radio de corte en este sistema particular. En este trabajo se han utilizado los mismos modelos moleculares para el agua y el 1-butanol que fueron utilizados en el trabajo de Algaba et al. [12]. En particular, la molécula de agua ha sido descrita utilizando el modelo TIP4P/2005 [13] y el 1-butanol ha sido modelado utilizando los parámetros del campo de fuerzas TraPPE-UA [14]. Ambos modelos serán descritos más adelante. Finalmente, los resultados obtenidos en este trabajo serán comparados con resultados experimentales tomados de la literatura [15].

### **1.1) Objetivos.**

El objetivo de este trabajo es el estudio de las propiedades interfaciales y de equilibrio líquido-líquido de la mezcla 1-butanol+agua, además del efecto del radio de corte sobre dichas propiedades. Este trabajo se ha llevado a cabo a presión de 1 bar y a 6 temperaturas diferentes (280, 300, 320, 340, 360 y 380 K). Los objetivos concretos son los siguientes:

- Obtención de los perfiles de densidad.
- Cálculo de las solubilidades y densidades de equilibrio.
- Estudio de la tensión interfacial.
- Análisis del efecto de la temperatura sobre las propiedades mencionadas anteriormente.

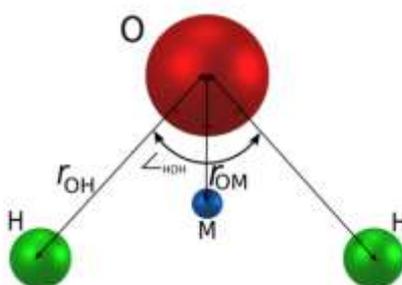
Además, se comparan los resultados obtenidos en este trabajo con resultados tomados de la literatura obtenidos mediante simulación molecular [12] y experimentos [15]. Como ya se ha mencionado anteriormente, en el caso de los datos de simulación tomados de la literatura, estos se obtuvieron con los mismos modelos y detalles de simulación empleados en este trabajo, pero con un radio de corte diferente. Por lo que, como objetivo adicional, se pretende estudiar el efecto del radio de corte sobre las propiedades estudiadas en este trabajo.



## 2) Materiales y métodos.

Las simulaciones realizadas se han ejecutado en el clúster del Laboratorio de Simulación Molecular y Química Computacional del Centro de Investigación en Química Sostenible CIQSO de la Universidad de Huelva. Las simulaciones de dinámica molecular se han llevado a cabo usando el programa de alto rendimiento y de código abierto GROMACS (GRONingen Machine for Chemical Simulations).

Las moléculas de agua se describen utilizando el modelo TIP4P/2005 [13]. Se trata de un modelo rígido de cuatro sitios que consta de tres cargas puntuales y un centro Lennard-Jones.

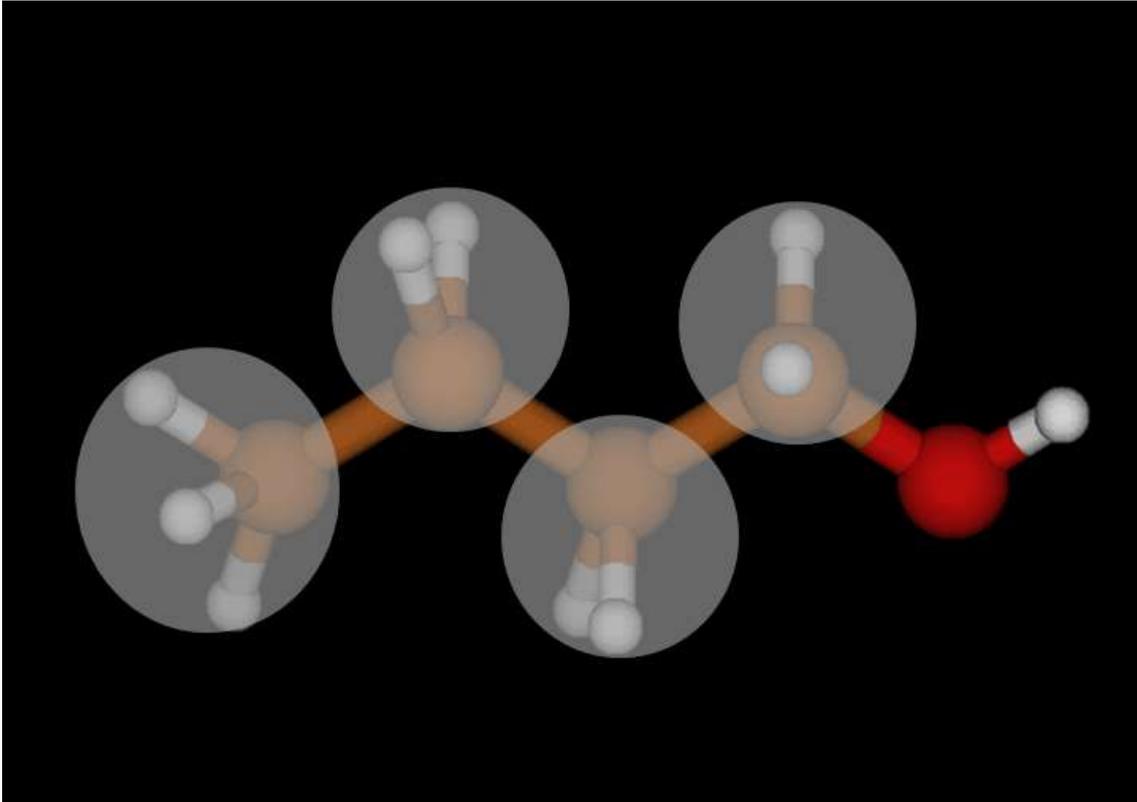


**Figura 2.** Representación del modelo de agua [13].

En la Figura 2 se observa la estructura del agua en el modelo TIP4P/2005 [13]. Las letras “H” y “O” representan al hidrógeno y al oxígeno de la molécula de agua. La letra “M” es donde se encuentra situada la carga negativa del oxígeno, que se encuentra ligeramente desplazada para imitar al momento dipolar de la molécula de agua y “ $r_{OM}$ ” corresponde a la distancia entre el oxígeno y la carga.

El 1-butanol se modela utilizando los parámetros del campo de fuerzas TraPPE-UA. TraPPE [14] equivale a **T**ransferable **P**otentials for **P**hase **E**quilibrium **U**nited **A**tom, que se traduce como “Potenciales transferibles para equilibrios de fase para modelos de átomos unidos”. La familia de modelos TraPPE es una colección de formas funcionales y parámetros de interacción útiles para modelar sistemas químicos complejos con técnicas de simulación molecular. Los modelos TraPPE mantienen un alto grado de precisión en la predicción de propiedades termofísicas cuando se aplica a una variedad de compuestos diferentes, obteniéndose un acuerdo excelente entre resultados experimentales y simulaciones en un amplio rango de condiciones termodinámicas.

Como ya se ha comentado, los modelos moleculares para las moléculas de agua y 1-butanol utilizados en este trabajo son los mismos que los empleados en el trabajo de Algaba et al [12].



**Figura 3.** Representación del 1-butanol. Los grupos CH<sub>2</sub> se parametrizan como un único centro de interacción y no se tienen en cuenta de forma explícita los hidrógenos.

Como ya se ha comentado, los modelos moleculares para las moléculas de agua y 1-butanol utilizados en este trabajo son los mismos que los empleados en el trabajo de Algaba et al [12]. Las interacciones no enlazadas entre grupos químicos, separados por más de tres enlaces se describen mediante los potenciales intermoleculares de Lennard-Jones y Coulomb.

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

**Ecuación 1.** Potencial de Lennard-Jones y Coulomb donde  $r_{ij}$  corresponde a la distancia entre los sitios que interactúan  $i$  y  $j$ ,  $\sigma_{ij}$  y  $\epsilon_{ij}$  son el diámetro y la profundidad del pozo asociados con el potencial intermolecular Lennard-Jones,  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas parciales de los sitios de interacción  $i$  y  $j$  y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío.

Los parámetros moleculares utilizados en este trabajo para describir las interacciones no enlazadas, incluidos los valores de cargas parciales para interacciones electrostáticas, se resumen en la Tabla 1. La Tabla 1 contiene los parámetros de interacción del potencial de Lennard-Jones y Coulomb de los grupos de las moléculas de agua y 1-butanol.

Átomos	$\epsilon/k_B$	$\sigma$ (Å)	$q$ (e)
<b>H<sub>2</sub>O (TIP4P/2005)</b>			
O	93.0	3.1589	0.0000
H	00.0	0.0000	0.5564
M	00.0	0.0000	-1.1128
<b>1-butanol (TraPPE-UA)</b>			
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>x</sub> )	98.0	3.7500	0.0000
(CH <sub>x</sub> ) - CH <sub>2</sub> - (CH <sub>y</sub> )	46.0	3.9500	0.0000
(CH <sub>x</sub> ) - CH <sub>2</sub> - (O) - (H)	46.0	3.9500	0.2650
(CH <sub>x</sub> ) - (O) - (H)	93.0	3.0200	-0.70000
(O) - (H)	00.0	0.0000	0.43500

Tabla 1.

Los modelos TIP4P/2005 [13] y TraPPE-UA [14] utilizados en este trabajo, para las moléculas de agua y 1-butanol respectivamente, se caracterizan por ser modelos donde las distancias de enlaces permanecen fijas y no varían a lo largo de la simulación. Las distancias de enlace entre los diferentes grupos y/o átomos de cada modelo han sido recogidas en la siguiente tabla. Tabla 2: Distancia de enlaces entre los grupos/átomos del modelo TIP4P/2005 [13] de agua y TraPPE-UA [14] del 1-butanol. Los subíndices x e y pueden valer 2 o 3.

Enlaces	Longitud enlace (Å)
<b>H<sub>2</sub>O (TIP4P/2005)</b>	
O - H	0.9572
O - M	0.1546
<b>1-butanol (TraPPE-UA)</b>	
CH <sub>x</sub> - CH <sub>y</sub>	1.540
CH <sub>x</sub> - OH	1.430
O - H	0.945

Tabla 2.

Los ángulos de enlace se obtienen de la siguiente ecuación:

$$U_{\text{enlaces}}(\theta) = \frac{1}{2}k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2$$

**Ecuación 2.**  $\theta$  corresponde al ángulo de flexión medio,  $\theta_0$  al ángulo de flexión de equilibrio y  $k_{\theta}$  a la constante de fuerza.

Tabla 3. Parámetros del potencial de flexión del modelo TraPPE-UA [14] para el 1-butanol (los subíndices x e y pueden tomar tanto el valor 2 como 3). Los modelos TraPPE-UA son semiflexibles, ya que aunque las distancias de enlace permanecen fijas, existen movimientos de flexión y torsión.

Ángulo	$\theta$ (deg)	$k\theta/k_B$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_y$	114.0	62500
$\text{CH}_x - \text{CH}_y - \text{OH}$	109.5	50400
$\text{O} - \text{H}$	108.5	55400

Tabla 3.

Según el modelo TraPPE-UA [14] las rotaciones diédricas alrededor de los enlaces que conectan cuatro grupos químicos representan la serie coseno estándar del ángulo diédrico a partir de la siguiente ecuación:

$$U_{\text{tor}} = c_0 + c_1[1 + \cos(\phi)] + c_2[1 + \cos(2\phi)] + c_3[1 + \cos(3\phi)]$$

**Ecuación 3.** Donde  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  y  $c_3$  corresponden a los coeficientes de Fourier que se enumeran en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros del potencial de torsión del modelo TraPPE-UA del 1-butanol. En la Tabla 4 se pueden observar las diferentes cadenas presentes en el estudio (en la columna de la izquierda), y para cada una de ellas su campo de fuerza (en las siguientes columnas). Estos son los modelos que se toman del trabajo ya publicado [12].

Torsión	$c_0/k_B$ (K)	$c_1/k_B$ (K)	$c_2/k_B$ (K)	$c_3/k_B$ (K)
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$	0.00	355.03	-68.19	791.32
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$	0.00	176.62	-53.34	769.93
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$	0.00	209.82	-29.17	187.93

Tabla 4.

Las simulaciones de nuestro estudio han sido llevadas a cabo en el colectivo *NPzT*. El colectivo isotérmico–isobárico (*NPzT*) es uno de los más utilizados para las simulaciones donde la interfase se desarrolla a lo largo del eje  $z$  y se caracteriza en mantener constante, al mismo tiempo, el número de moléculas del sistema ( $N$ ), la presión a lo largo de la dirección  $z$  ( $P$ ) y la temperatura ( $T$ ). Se simuló a las temperaturas de 280, 300, 320, 340, 360 y 380 K a la presión constante de 1 bar. Se utilizó un radio de corte para las interacciones dispersivas (Lennard-Jones) y de Coulomb de 1.185 nm y se aplicaron correcciones de largo alcance en ambas interacciones. En estas simulaciones se utilizó la técnica de coexistencia directa para el estudio del equilibrio líquido-líquido del sistema 1-butanol+agua. La técnica de coexistencia directa consiste en poner las fases involucradas en el equilibrio en la misma caja de simulación en contacto directo, creándose una zona de interfase entre las distintas fases en contacto. Nuestro sistema de estudio es líquido-líquido.

La temperatura del sistema se controla mediante el termostato Nosé-Hoover y la presión mediante el barostato de Parrinello-Rahman. El tiempo de simulación

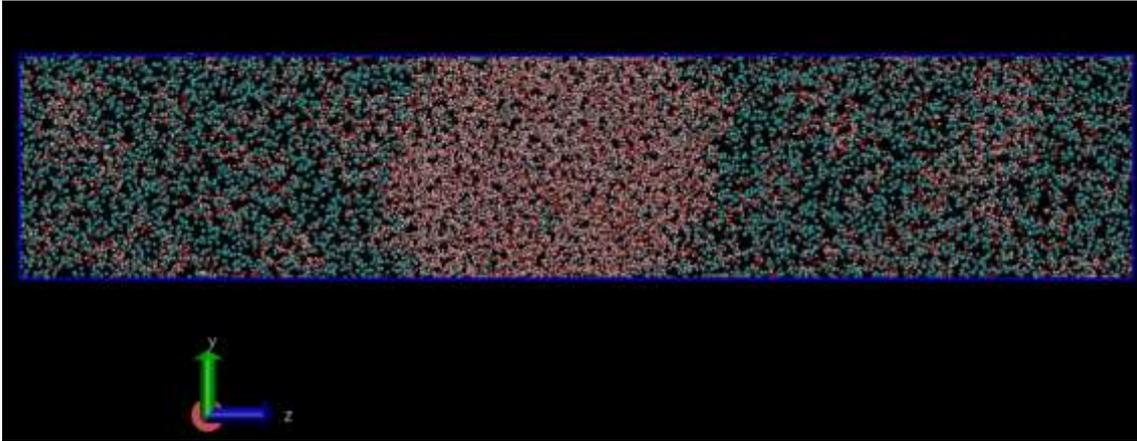
fue de 60 ns, la compresibilidad de  $4.5 \times 10^{-4}$  y el tiempo de acoplamiento de 2 ps. Respecto al tamaño de la caja empleada, sus dimensiones fueron de  $L_x=L_y=4.0$  nm y  $L_z \approx 20.0$  nm.  $L_x$  y  $L_y$  no varían a lo largo de la simulación ya que las simulaciones se realizan en el colectivo  $NPzT$ , es decir, únicamente se fija la presión normal a la interfase y por tanto solo hay cambios de volumen modificando el tamaño  $L_z$  de la caja de simulación, mientras que  $L_x$  y  $L_y$  permanecen constantes. En este trabajo la caja inicial de simulación se ha creado al colocar una fase acuosa compuesta de 2200 moléculas de agua en el centro de la caja de simulación. Esta fase acuosa se encuentra rodeada de dos fases orgánicas compuestas por 700 moléculas de 1-butanol y 700 moléculas de agua. Es decir, el tamaño total de la caja de simulación es de 5000 moléculas y presenta dos interfaces líquido-líquido. El sistema es anisotrópico, es decir, posee propiedades físicas distintas según la dirección, siendo  $z$  la dirección en la cual se desarrolla la interfase. A modo de resumen se adjuntan en la Tabla 5 los detalles de simulación empleados en este trabajo.

Tabla 5. Resumen de los datos más relevantes de las simulaciones.

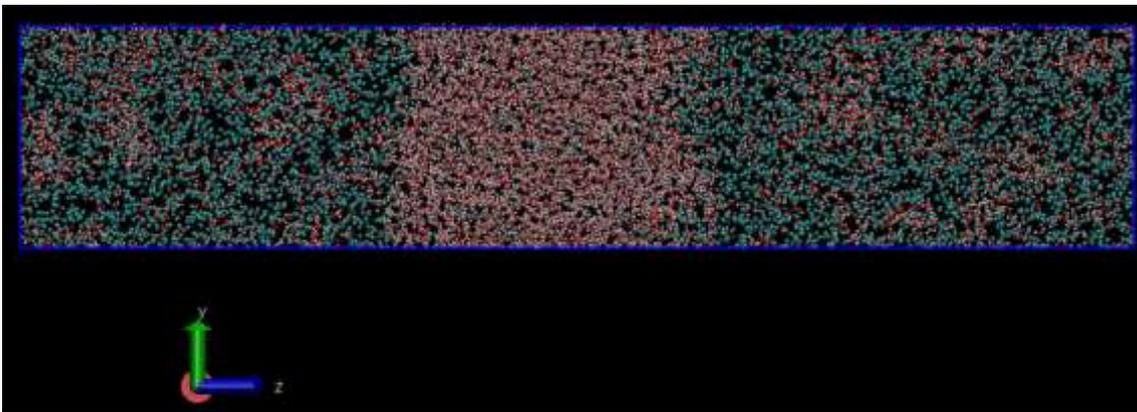
<b>Barostato</b>	Parrinello-Rahman
<b>Termostato</b>	Nosé-Hoover
<b>Tiempo de simulación</b>	60 ns
<b>Tiempo de acoplamiento</b>	2 ps
<b>Compresibilidad</b>	$4.5 \times 10^{-4}$
<b>Número de moléculas de cada tipo</b>	1-butanol = 1400 Agua = 3600
<b>Tamaño de la caja</b>	$L_x=4.0$ nm $L_y=4.0$ nm $L_z \approx 20.0$ nm
<b>Modelo</b>	TIP4P/2005 - agua [13] TraPPE-UA - 1-butanol [14]

Tabla 5.

A continuación se representa, empleando el programa de visualización VMD, la caja de simulación del sistema 1-butanol+agua empleado en este trabajo a 280 K en los instantes inicial (Figura 4) y final (Figura 5) de la simulación. Las representaciones en color verde corresponden a los grupos alquilo de alcoholes y las esferas rojas y blancas corresponden a los oxígenos y los hidrógenos tanto del agua como de los grupos hidroxilos del alcohol. La interfase se desarrolla a lo largo del eje  $z$ , ya que los sistemas son heterogéneos en esa dirección debido a la inmiscibilidad líquido-líquido. En el lado izquierdo y derecho se representa la fase rica en alcohol (fase orgánica), y en el centro se representa la fase rica en agua (fase acuosa).



**Figura 4.** Representación de la caja de simulación en el instante inicial de las simulaciones *NPzT* del sistema 1-butanol+agua a 1 bar y 280 K. En blanco y rojo se representan los átomos de hidrógeno y oxígeno respectivamente. Lo grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  son representados como esferas de color cian.



**Figura 5.** Representación de la caja de simulación en el instante final de las simulaciones *NPzT* del sistema 1-butanol+agua a 1 bar y 280 K. En blanco y rojo se representan los átomos de hidrógeno y oxígeno respectivamente. Lo grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  son representados como esferas de color cian.

### 3) Resultados y discusión.

En esta sección se analiza el equilibrio de fases líquido-líquido del sistema agua y 1-butanol mediante el colectivo  $NPzT$  en combinación con la técnica de coexistencia directa a la presión de 1 bar y a diferentes temperaturas (desde 280 hasta 380 K).

En simulación se conoce como el método de la coexistencia directa cuando existe el contacto directo e interacción explícita entre las moléculas que componen las distintas fases. En simulación molecular, esto se consigue al colocar las fases bajo estudio en la misma caja de simulación, formándose una zona interfacial entre ambas fases. Esta técnica permite estudiar las propiedades de equilibrio de las fases involucradas y también el estudio de propiedades interfaciales como los perfiles de densidad, anchura interfacial, absorción selectiva y tensión interfacial. Este método es considerado por los especialistas como el método más realista, ya que calcula explícitamente todas las interacciones entre las moléculas. Obviamente, dados los tamaños típicos de sistemas que esta metodología conlleva, también resulta más costosa la obtención de resultados desde el punto de vista computacional. Esto se debe a que para estudiar las propiedades de las fases involucradas, el tamaño del sistema debe de ser lo suficientemente grande para evitar que estas se vean afectadas por la presencia de la interfase.

Este TFM se ha centrado en el estudio, mediante simulación en dinámica molecular, de las siguientes propiedades interfaciales y de equilibrio líquido-líquido:

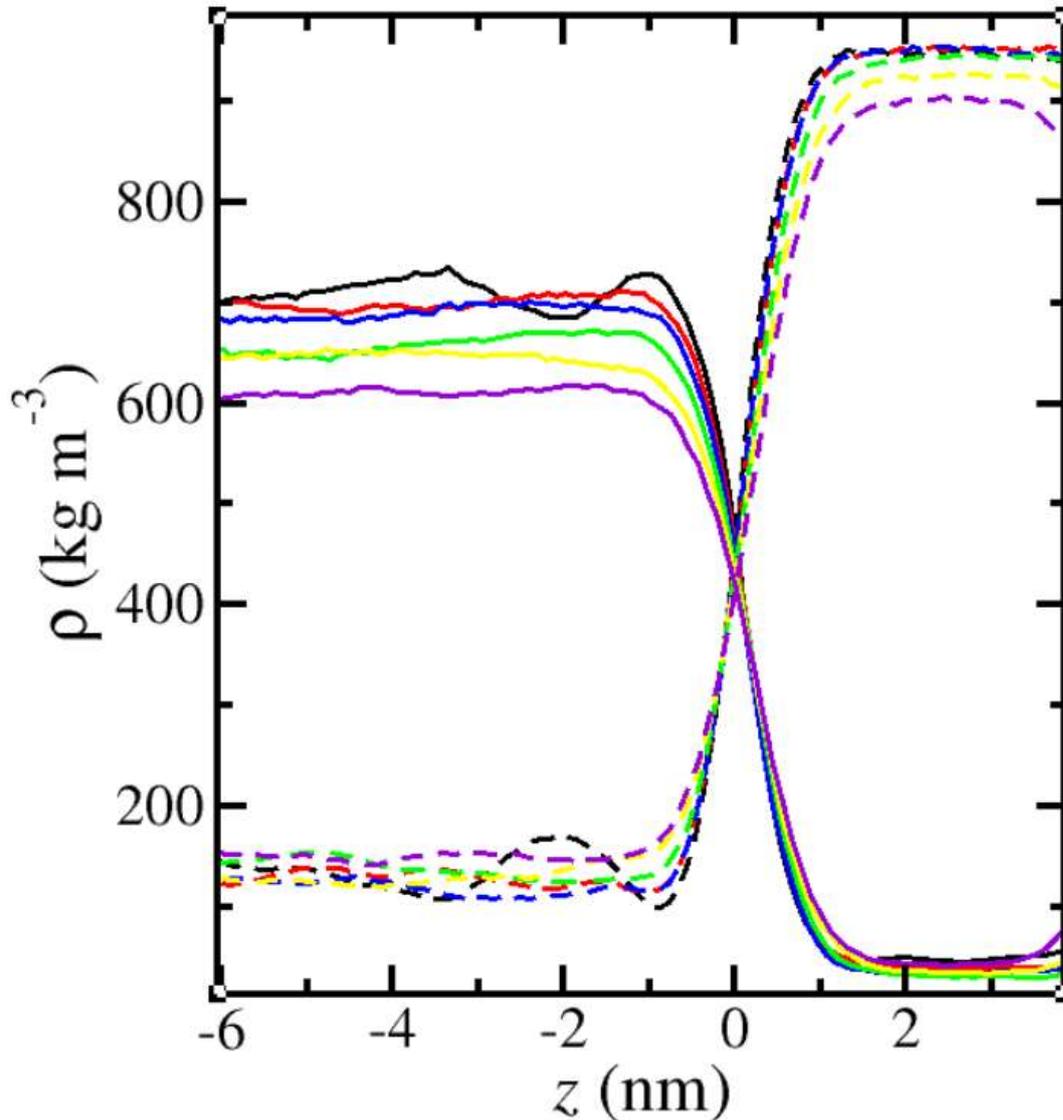
- Perfiles de densidad: perfil de densidad del agua y perfil de densidad del 1-butanol a lo largo de la caja de simulación en la dirección perpendicular a la interfase.
- Densidad de equilibrio de ambas fases.
- Fracciones molares del 1-butanol en la fase orgánica y acuosa.
- Composición de equilibrio de ambas fases.
- Tensión interfacial.

Se estudiarán a la presión constante de 1 bar y en un rango de temperaturas de 20 en 20 K desde 280 K hasta 380 K comparando las predicciones obtenidas con otros resultados tanto experimentales [15] como de simulación molecular encontrados en la bibliografía [12].

### 3.1) Perfiles de densidad.

Se estudia el perfil de densidad de agua y 1-butanol a lo largo de la dirección perpendicular a la interfase ( $z$ ). Para poder generar el perfil de densidad del sistema, la caja de simulación se divide en  $n_s$  capas (o slabs, como se conoce en inglés). Para obtener una buena precisión estadística y una correcta discretización del sistema, la dirección  $z$  de la caja de simulación ha sido dividida en 200 slabs.

La Figura 6 muestra los perfiles de densidad de agua y 1-butanol obtenidos por simulación a 1 bar y temperaturas comprendidas entre 280 a 380 K. En esta figura podemos identificar a simple vista en el lado izquierdo la fase orgánica y en el lado derecho de la figura la fase acuosa. Estos perfiles fueron obtenidos dividiendo la caja en 200 slabs paralelos, perpendiculares a la interfase plana líquido-líquido. Siguiendo el enfoque estándar, los perfiles de densidad se obtienen asignando la posición central de cada molécula al slab correspondiente en el que se encuentra y por tanto construyendo la densidad molecular de cada sustancia presente en el sistema bifásico considerado. Aunque en la caja de simulación existen dos interfases líquido-líquido, en la Figura 6 solo se ha representado una de ellas para evitar repetición.



**Figura 6.** Perfiles de densidad a lo largo de la interfase líquido-líquido de 1-butanol (línea continua) y agua (línea discontinua) obtenidos de simulaciones en dinámica molecular  $NPzT$  a 1 bar y diferentes temperaturas que se representan en diferentes colores: 280 K (negro), 300 K (rojo), 320 K (azul), 340 K (verde), 360 K (amarillo), 380 K (morado).

De la Figura 6, respecto a los perfiles de densidad, cabe comentar que en el eje  $x$  se muestra la coordenada  $z$ , (que hace referencia a la coordenada perpendicular a la interfase) de -6 a 4 nm, mientras que en el eje  $y$  se muestra la densidad en  $\text{kg/m}^3$  de 0 a  $1000 \text{ kg/m}^3$ . Los perfiles de densidad han sido desplazados para hacer coincidir el punto medio de la interfase con  $z=0$ . Además se debe tener en cuenta que en el lado izquierdo los perfiles de densidad son ricos en 1-butanol y en lado derecho ricos en agua. Es importante destacar que solo se ha representado una de las interfaces para evitar repetición.

En la Figura 6 las líneas continuas, las cuales representan al 1-butanol, muestran densidades alrededor de  $600\text{-}700\text{ kg/m}^3$  en la fase orgánica (de  $-6$  a  $-1$  nm) y se mantienen estables alrededor de esa densidad. A partir de ese momento disminuye la densidad del 1-butanol, de  $-0.5$  a  $0.5$  nm en la interfase, para posteriormente mantenerse estable alrededor de  $20\text{-}40\text{ kg/m}^3$  en la fase acuosa.

Ocurre lo contrario en el agua (línea punteada). Se mantiene una densidad baja de  $100\text{-}175\text{ kg/m}^3$  en la fase orgánica, entre  $-6$  y  $-1$  nm, para posteriormente aumentar en la interfase de  $-0.5$  a  $0.5$  nm, llegando a una densidad de  $840\text{-}875\text{ kg/m}^3$  en la fase acuosa.

Respecto a la densidad del 1-butanol en la fase orgánica, esta disminuye, a medida que aumenta la temperatura, mientras que la del agua aumenta. Dicha variación es más notable en el caso del alcohol que en el agua. Respecto a los valores de la densidad del 1-butanol en la fase acuosa, estos apenas son afectados por la temperatura. La densidad del agua en la fase acuosa (lado derecho de la figura) aumenta cuando la temperatura disminuye.

Se observa una fluctuación que va desde los  $-3$  hasta los  $-1$  nm. Esta fluctuación solo se observa a la temperatura más baja de  $280\text{ K}$ . Se produce por la acumulación de moléculas de 1-butanol en la interfase con los hidroxilos orientados hacia la fase acuosa y la cadena alquílica hacia la fase orgánica (esta ordenación esta favorecida por la formación de enlaces de hidrógenos entre el grupo hidroxilo y las moléculas de agua). La acumulación de moléculas de 1-butanol en la interfase provoca una disminución de moléculas de agua, ya que se produce una zona altamente hidrofóbica debido a la orientación de las cadenas alquílicas. Por eso la forma de los picos es inversa (mayor densidad para el 1-butanol y menor densidad para el agua). Esta primera ordenación con las moléculas de 1-butanol con sus grupos hidroxilos orientados hacia la fase acuosa y la cadena alquílica hacia la fase orgánica produce una segunda capa de orientación de las moléculas de 1-butanol pero en sentido contrario. Esto hace que en torno a  $-1$  nm haya un incremento de agua, ya que hay una densidad alta de grupos hidroxilos.

### 3.2) Densidad de equilibrio de ambas fases.

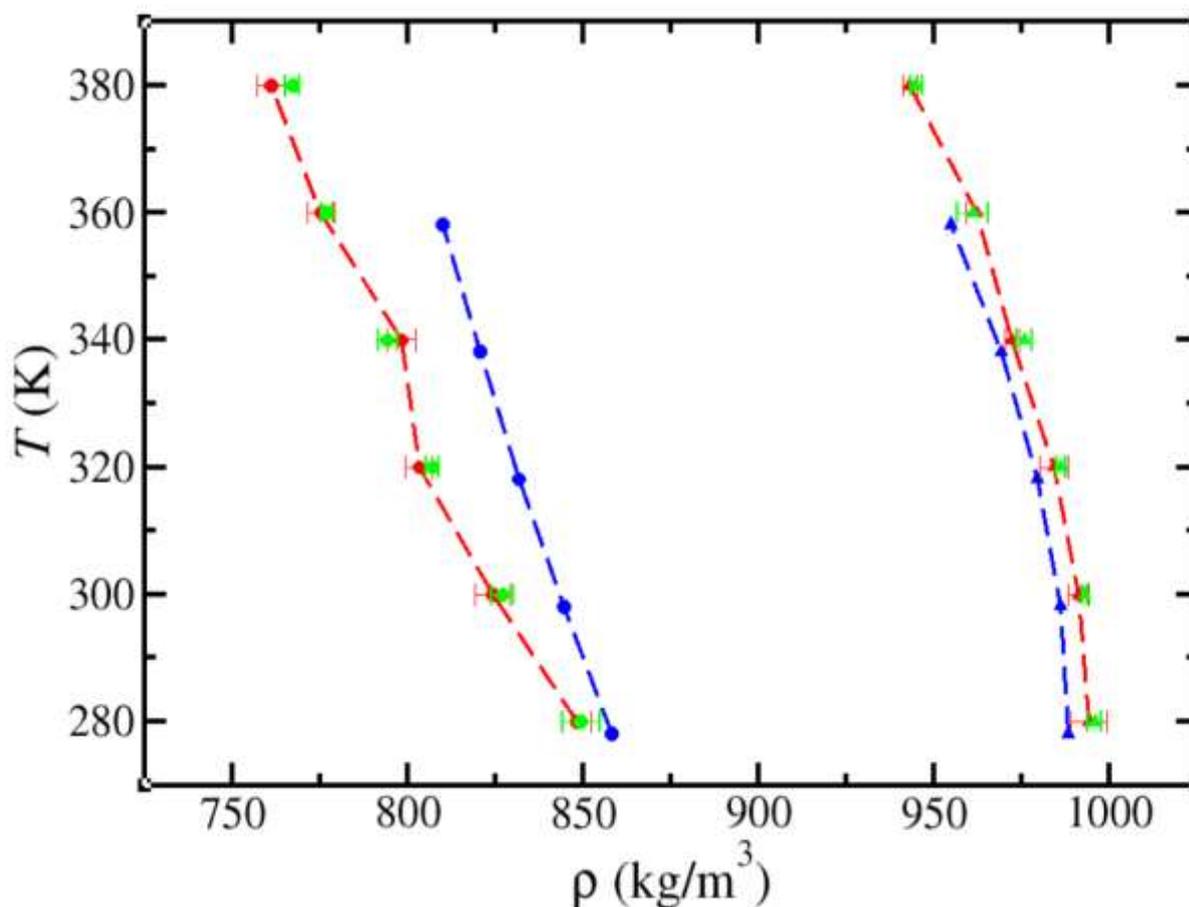
Las densidades de equilibrio han sido obtenidas del análisis de los perfiles de densidad. Tal y como se ha explicado anteriormente, la caja de simulación está formada por dos fases orgánicas (ricas en 1-butanol) situadas en los extremos de la caja, y una fase acuosa (rica en agua) en la zona central de la caja de simulación. Se ha calculado por un lado, la densidad de agua y 1-butanol de la fase acuosa. Al sumarlas se obtiene la densidad total de esa fase (densidad de la fase acuosa). Y por otro lado, la densidad de las dos fases orgánicas de los extremos. De esta manera se obtiene una densidad de agua y 1-butanol para la fase de la izquierda y otra para la fase de la derecha. Al unificarlo se obtienen dos densidades: densidad del 1-butanol en fase orgánica y densidad del agua en fase orgánica. Finalmente al sumar la densidad del agua y del 1-butanol en la fase orgánica, se obtiene la densidad total de esa fase (densidad de la fase orgánica). La Tabla 6 contiene las densidades de equilibrio obtenidas para las fases orgánica y acuosa.

Para la densidad de equilibrio de ambas fases se han tenido en cuenta los datos obtenidos de la literatura [12] y [15], con los obtenidos en nuestra simulación. Tabla 6. Densidad de equilibrio de ambas fases. La columna de la izquierda corresponde a las temperaturas entre 280 K y 380 K. Las columnas 2 y 4 corresponden a las densidades de nuestra simulación para las densidades de la fase acuosa y de la fase orgánica calculadas como se ha explicado anteriormente. Y las columnas 3 y 5 equivalen a los errores, que han sido calculados como la desviación estándar de las densidades para ambas fases.

<b>T(K)</b>	<b>Densidad fase acuosa (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Desv. fase acuosa (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidad fase orgánica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Desv. fase orgánica (kg/m<sup>3</sup>)</b>
<b>280</b>	995.7	1.9	849.2	5.4
<b>300</b>	992.7	0.7	826.9	2.9
<b>320</b>	985.9	1.3	806.8	1.9
<b>340</b>	975.4	2.2	794.1	2.7
<b>360</b>	960.8	4.5	776.8	1.7
<b>380</b>	944.8	1.6	767.1	2.1

**Tabla 6.**

Las densidades totales del equilibrio líquido-líquido obtenidas en este trabajo han sido representadas en la Figura 7. Además, también se ha representado en la Figura 7 los resultados obtenidos mediante simulación [12] y experimentos [15] tomados de la literatura.



**Figura 7.** Densidad de equilibrio de ambas fases. En verde se han representado los resultados obtenidos en este trabajo junto con sus barras de error. En azul y en rojo se muestran datos experimentales [15] y de simulación [12], respectivamente, tomados de la literatura. Los resultados obtenidos del estudio de alcoholes por simulación [12] también muestran los márgenes de error. Todos los estudios representan los círculos para la fase orgánica y los triángulos para la fase acuosa. Las líneas son incluidas como guías para la vista.

En la Figura 7 se observa como en el eje  $x$  se muestra la densidad ( $\text{kg/m}^3$ ) de 725 a 1025  $\text{kg/m}^3$ . Mientras que en el eje  $y$  se representan las temperaturas en Kelvin de 280, 300, 320, 340, 360 y 380 K. En la figura se observan dos fases, la fase orgánica a la izquierda, y la fase acuosa a la derecha.

Se observa como los datos representados en colores azules (experimentales) distan de los datos representados en color rojo (estudio de alcoholes obtenido por simulación) y de los datos representados en color verde (objeto de estudio del presente TFM), los cuales son bastante similares, siendo en algunos casos casi idénticos como por ejemplo en 280 K y 300 K. Como se puede observar en la Figura 7, los resultados obtenidos por simulación en este trabajo y los resultados tomados de la literatura [12] presentan un excelente acuerdo en el rango de temperaturas estudiado. Es importante recordar que los modelos utilizados en ambos trabajos, así como los detalles de simulación (excepto el radio de corte) son idénticos. En el trabajo de Algaba et al., el radio de corte

para las interacciones dispersivas y de Coulomb fue de 1.975 nm sin correcciones de largo alcance para la parte dispersiva. En este trabajo, sin embargo, hemos utilizado un radio de corte de 1.185 nm con correcciones de largo alcance inhomogéneas para las interacciones dispersivas y de Coulomb. El obtener los mismos resultados pero usando un radio de corte menor es una ventaja desde el punto de vista computacional, ya que un radio de corte grande incrementa el número de interacciones calculadas e incrementa el coste computacional de las simulaciones.

Por lo que respecta a la fase orgánica, los datos de simulación subestiman los resultados experimentales mientras que en la fase acuosa los sobrestiman. El acuerdo entre simulación [12] y experimentos [15] es peor en la fase orgánica, y esto se debe a que la fase acuosa es prácticamente agua pura, y el modelo de agua utilizado (TIP4P/2005 [13]) describe muy bien la densidad del agua pura.

Finalmente, cabe destacar que a medida que aumenta la temperatura disminuye la densidad en todos los casos. A mayores temperaturas la variación de densidad entre la fase orgánica y acuosa es mayor. Por ejemplo a 280 K, la densidad entre la fase orgánica y acuosa varía alrededor de  $150 \text{ kg/m}^3$ , mientras que a 380 K la variación de densidad entre ambas fases es de alrededor de  $175 \text{ kg/m}^3$ .

### 3.3) Composición de equilibrio de ambas fases.

Para el estudio de la composición de equilibrio de ambas fases se necesita calcular la fracción molar de cada componente en cada fase a partir del análisis de los perfiles de densidad. Las fracciones molares son calculadas a partir de las densidades de agua y 1-butanol obtenidas en la fase orgánica y acuosa. Estas densidades han sido calculadas anteriormente para obtener la densidad total de cada fase. Para calcular las fracciones molares, la densidad molar de cada componente en cada fase es obtenida a partir de dividir la densidad en peso, de cada especie, por su respectivo peso molecular. El peso molecular del agua es de 18.01528 g/mol, mientras que el peso molecular del butanol es de 74.12 g/mol. De esta manera se obtendría la densidad molar de cada compuesto en cada fase. Los valores de densidad en masa y densidad molar de agua y 1-butanol en la fase orgánica y acuosa son recogidas en las Tablas 7 y 8 respectivamente.

Tabla 7. Densidad molar de agua y 1-butanol para la fase orgánica. En la columna 1 se reflejan las diferentes temperaturas (de 280 a 380 K). En la columna 2 y 4 se observan las densidades del 1-butanol y agua en  $\text{kg/m}^3$  para cada temperatura. Y en las columnas 3 y 5, partiendo de las columnas 2 y 4, se calculan las densidades molares tanto del 1-butanol como del agua, las cuales se obtienen de dividir la densidad en masa de cada compuesto entre su peso molecular.

T(K)	Densidad 1-butanol ( $\text{kg/m}^3$ )	Densidad molar 1-butanol ( $\text{kmol/m}^3$ )	Densidad agua ( $\text{kg/m}^3$ )	Densidad molar agua ( $\text{kmol/m}^3$ )
280	694.9374	9.3758	154.2687	8.5632
300	695.0232	9.3769	131.8507	7.3188
320	684.6451	9.2369	122.1963	6.7829
340	663.6984	8.9543	130.3666	7.2364
360	648.8798	8.7544	127.9390	7.1016
380	611.5627	8.2509	155.4878	8.6308

Tabla 7.

Tabla 8. Densidad molar de agua y 1-butanol para la fase acuosa. En la columna 1 se reflejan las diferentes temperaturas (de 280 a 380 K). En la columna 2 y 4 se observan las densidades del 1-butanol y agua en  $\text{kg/m}^3$  para cada temperatura. Y en las columnas 3 y 5, partiendo de las columnas 2 y 4, se calculan las densidades molares tanto de 1-butanol como del agua para la fase acuosa, las cuales se obtienen de dividir la densidad en masa de cada compuesto entre su peso molecular.

T(K)	Densidad 1-butanol (kg/m <sup>3</sup> )	Densidad molar 1-butanol (kg/m <sup>3</sup> )	Densidad agua (kg/m <sup>3</sup> )	Densidad molar agua (kg/m <sup>3</sup> )
280	46.65	0.62	948.99	52.67
300	38.85	0.52	953.84	52.95
320	32.12	0.43	953.76	52.94
340	32.61	0.44	942.82	52.33
360	38.45	0.53	922.32	51.19
380	43.23	0.58	901.60	50.05

Tabla 8.

Una vez obtenidas las densidades molares de cada compuesto se calculan las fracciones molares como muestran las siguientes ecuaciones:

$$\text{Fracción molar del butanol } (x_1) = \frac{\text{densidad molar butanol}}{\text{densidad molar butanol} + \text{densidad molar agua}}$$

Ecuación 4.

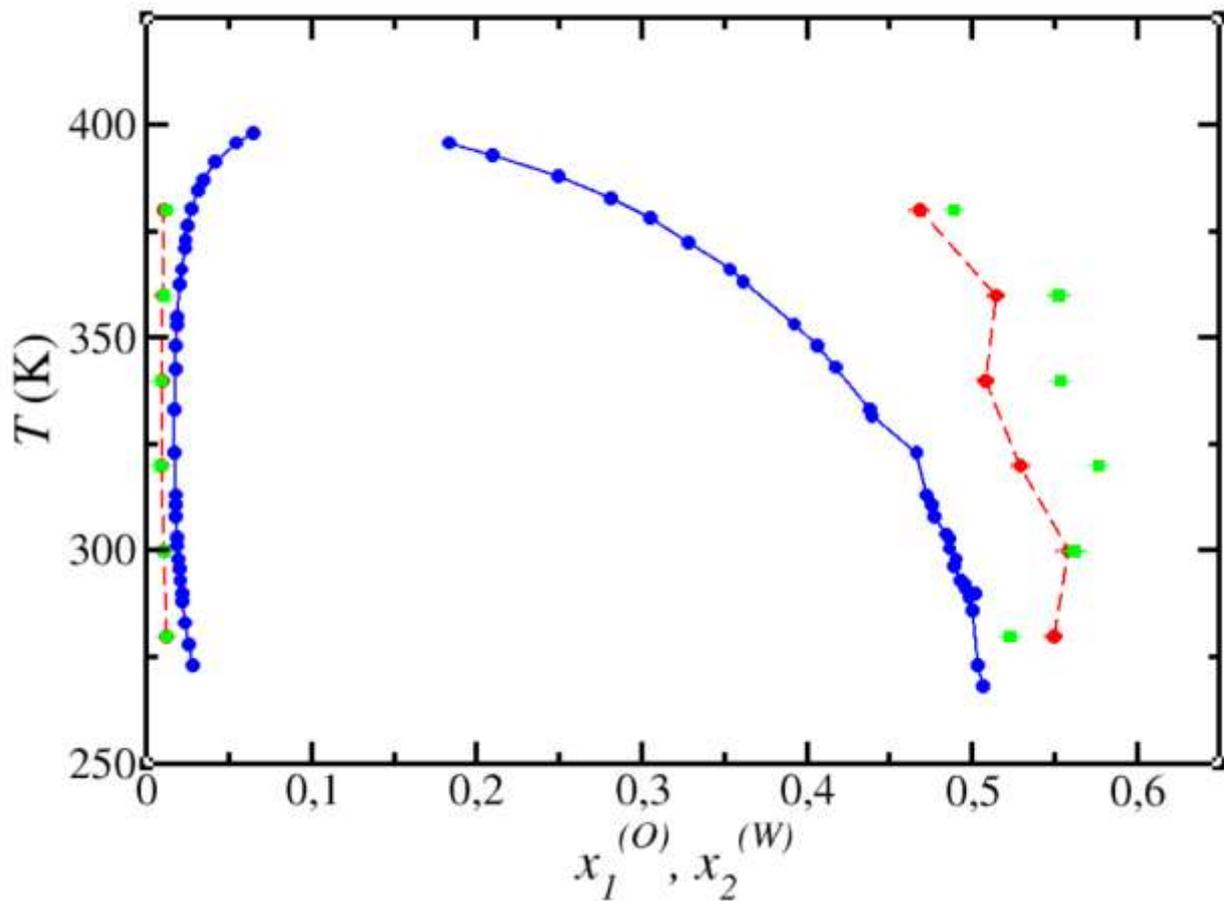
$$\text{Fracción molar agua } (x_2) = \frac{\text{densidad molar agua}}{\text{densidad molar agua} + \text{densidad molar butanol}}$$

Ecuación 5.

A partir de dichas fórmulas se obtendrán las fracciones molares. Tabla 9. Fracciones molares del agua y del 1-butanol tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa. En la primera columna se muestran las diferentes temperaturas (de 280 hasta 380 K). En la columna 2 y 3 se muestran las fracciones molares de 1-butanol y de agua para la fase orgánica. En la columna 4 y 5 se reflejan las fracciones molares del 1-butanol y agua para la fase acuosa.

	fase orgánica		fase acuosa	
T(K)	Fracción molar 1-butanol ( $x_1^o$ )	Fracción molar agua ( $x_2^o$ )	Fracción molar 1-butanol ( $x_1^w$ )	Fracción molar agua ( $x_2^w$ )
<b>280</b>	0.5226	0.4773	0.0118	0.9882
<b>300</b>	0.5616	0.4383	0.0098	0.9902
<b>320</b>	0.5765	0.4234	0.0081	0.9919
<b>340</b>	0.5530	0.4469	0.0083	0.9917
<b>360</b>	0.5521	0.4478	0.0100	0.9899
<b>380</b>	0.4887	0.5112	0.0115	0.9885

**Tabla 9.**



**Figura 8.** Composición de equilibrio en función de la temperatura para el sistema 1-butanol+agua. Los cuadrados verdes representan los resultados obtenidos en este trabajo. Los círculos rojos y azules se corresponden con resultados tomados de la literatura obtenidos mediante simulación [12] y experimentos [15] respectivamente.

La Figura 8 refleja el comportamiento de la fracción molar en cada fase en función de la temperatura a la presión constante de 1 bar. Esta muestra la proyección  $Tx$  del diagrama de fases del sistema 1-butanol+agua. Se observa como en el eje x se representan las fracciones molares tanto de la fase orgánica como de la fase acuosa entre 0 y 0.65. Mientras que en el eje y se muestra la temperatura en Kelvin. La menor temperatura es 280 K, seguido de 300, 320, 340, 360 y 380 K. Es importante tener en cuenta que en el lado izquierdo se representa la fase acuosa, mientras que en el lado derecho la fase orgánica.

Para la fase acuosa (lado izquierdo) los datos de 1-butanol obtenidos por simulación [12] y los de nuestras simulaciones coinciden perfectamente y se subestiman de los datos experimentales [15]. Los datos experimentales [15] tienen una mayor fracción molar de 1-butanol que los datos de alcoholes [12] y nuestros datos para la fase acuosa. En la gráfica se observa que a medida que

aumenta la temperatura la fracción molar de 1-butanol es mayor en la fase acuosa.

Respecto a los datos de la fase orgánica (derecha) presentan mayor fracción molar de 1-butanol. Los datos obtenidos en nuestras simulaciones se asemejan bastante a los del estudio de alcoholes obtenidos por simulación [12]. Ambos resultados se sobrestiman de los datos experimentales tomados de la literatura [15]. En la fase orgánica a medida que aumenta la temperatura disminuye la fracción molar de 1-butanol.

Los datos obtenidos de nuestras simulaciones y los datos de simulación tomados de la literatura [12] muestran para la fase acuosa unos valores de fracción molar de 1-butanol alrededor de 0.03 y para la fase orgánica alrededor de 0.55. Pero en los datos experimentales [15], en la fase acuosa se encuentran alrededor de 0.04 y en la fase orgánica van de 0.5 a 0.2 a medida que aumenta la temperatura, reflejando una curva decreciente.

En la Figura 8 se muestran las proyecciones  $T_x$  obtenidas a 1 bar en este trabajo y resultados experimentales [15] y de simulación [12] obtenidos para el sistema 1-butanol+agua que han sido tomados de la literatura. El diagrama de fases está dominado por una gran región de inmiscibilidad líquido-líquido. Cabe destacar que la inmiscibilidad disminuye a medida que aumenta la temperatura. Es importante tener en cuenta que la agitación térmica hace menos estable los enlaces del hidrógeno con agua-1-butanol. Y que la solubilidad de los alcoholes en agua disminuye a medida que aumenta la temperatura. Finalmente, se refleja en la gráfica que a medida que aumenta la temperatura, la envoltura de la fase de la mezcla 1-butanol+agua se cierra a unos 400 K aproximadamente.

### 3.4) Tensión interfacial.

La tensión interfacial es calculada tras descartar los primeros 20  $n_s$  de simulación. Esta es calculada por GROMACS utilizando los componentes del tensor de presiones, siendo  $P_{zz}$ , la presión normal a la interfase y  $P_{xx}$  y  $P_{yy}$  las presiones a lo largo de los ejes x e y respectivamente.

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

Ecuación 6.

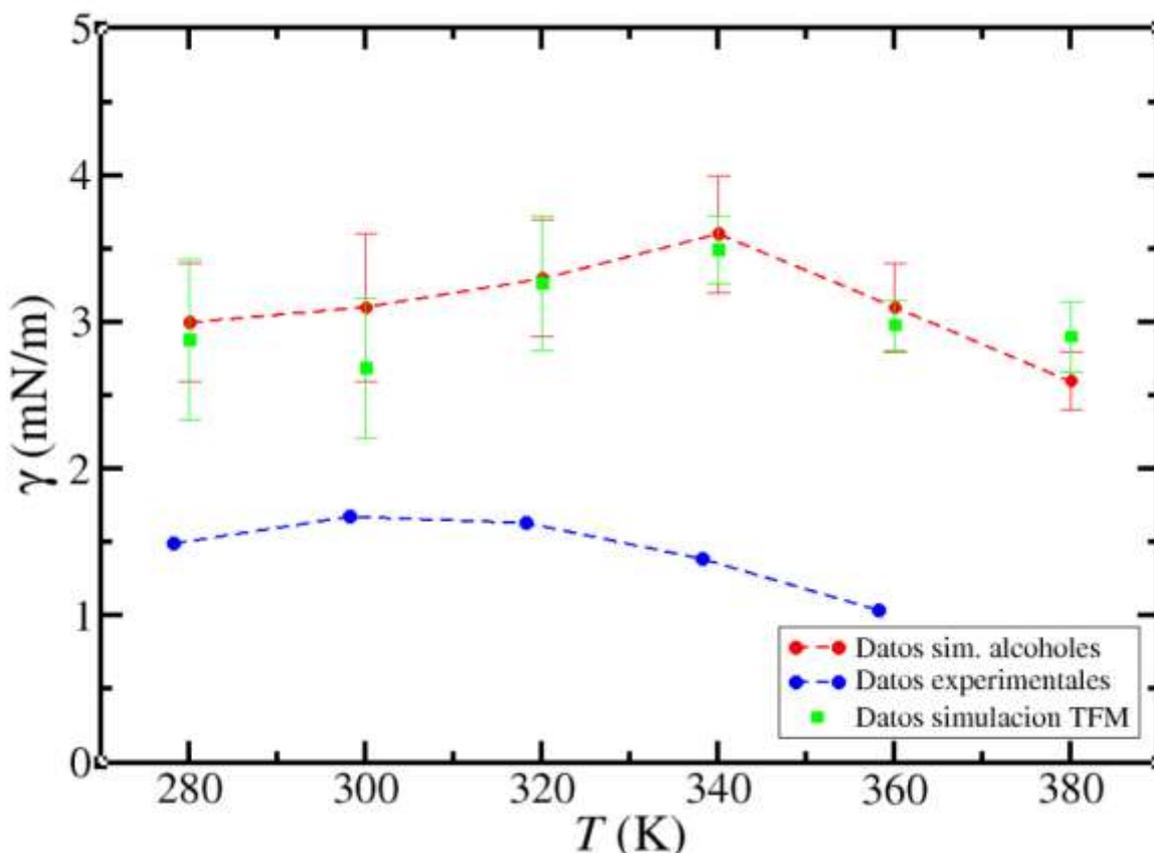
En la Ecuación 6, el factor adicional  $\frac{1}{2}$  proviene de tener dos interfaces en el sistema y  $L_z$  hace referencia al tamaño de la caja de simulación en la dirección z, definida a lo largo de la dimensión longitudinal a través de la interfaz.

Tabla 10. Tensión interfacial para cada temperatura obtenida en GROMACS. En la columna 1 se muestran las diferentes temperaturas, de 20 en 20 K, de 280 K hasta 380 K. En la columna 2 se muestran las diferentes tensiones interfaciales y en la columna 3 los márgenes de error.

T (K)	Tensión interfacial (mN/m)	Error (mN/m)
280	2.8796	0.55
300	3.6868	0.48
320	3.2658	0.46
340	3.4940	0.23
360	2.9789	0.17
380	2.9006	0.24

Tabla 10.

A partir de los datos obtenidos en nuestras simulaciones y de los dos estudios ya publicados [12] y [15] se realiza una gráfica comparativa que se adjunta a continuación:



**Figura 9.** Tensión interfacial en función de la temperatura. Se muestran 3 líneas de diferentes colores, la línea azul corresponde a los datos de la tensión interfacial obtenidos a partir del estudio experimental [15], la línea roja corresponde a los datos obtenidos del estudio por simulación de alcoholes [12] y la línea verde a los datos obtenidos en este trabajo.

De la Figura 9 se observa que en el eje x se representan las diferentes temperaturas en Kelvin. De 20 en 20 K, desde 280 hasta 380 K. Mientras que en el eje y se representa la tensión interfacial,  $\gamma$ , de 0 a 5 mN/m.

Se observa que la tensión interfacial aumenta de 280 a 300 K alcanzando un máximo y luego disminuye al aumentar la temperatura en el estudio experimental [15]. Para los datos del estudio de alcoholes por simulación tomado de la literatura [12] (rojo), a medida que aumenta la temperatura aumenta la tensión interfacial, hasta llegar a 340 K, y desde 340 K disminuye la tensión interfacial. Mientras que para los datos obtenidos por dinámica molecular en nuestra simulación, la temperatura presenta una fluctuación de 280 K hasta 300 K, presentando en 300 K su mínimo, después vuelve a subir hasta 340 K, donde se alcanza su máximo, como en el estudio de alcoholes tomado de la literatura mediante simulación [12], y después desciende.

Se debe tener en cuenta que los datos obtenidos en el estudio de alcoholes por simulación [12] se asemejan mucho a los datos obtenidos en nuestro trabajo. Los errores obtenidos en ambos estudios son similares. En ambos casos se

observan barras de error grandes, pero esto se debe a que la tensión interfacial es una propiedad extremadamente sensible que depende en gran medida de los detalles moleculares de los modelos y de los detalles de simulación. Además, los valores de tensión interfacial de este sistema son muy pequeños, lo cual también provoca que las barras de error sean grandes cuando las comparamos con el valor del resultado.

Mientras que los resultados de simulación sobreestiman los resultados experimentales [15]. En el caso de los datos experimentales [15] los valores de la tensión interfacial están alrededor de 1 y 1.6 mN/m, mientras que en el estudio de alcoholes, los resultados del estudio de simulación tomado de la literatura [12], están alrededor de 2.5 y 4 mN/m y finalmente en nuestro estudio se encuentran alrededor de 2.2 y 3.6 mN/m.

Los modelos moleculares TIP4P/2005 [13] y TraPPE-UA [14] son capaces de capturar las principales características del comportamiento exhibido por el líquido-líquido en las tensiones interfaciales de las mezclas 1-butanol+agua: el comportamiento parabólico con la temperatura y la existencia de un valor relativo máximo para la tensión interfacial. Sin embargo, la temperatura a la cual se alcanza el máximo en la tensión interfacial obtenida mediante simulación (340 K) se encuentra 40 K desplazada respecto al máximo de temperatura obtenido experimentalmente (300 K) [15].

La tensión es un desafío computacional, es decir, es una propiedad extremadamente sensible a los detalles moleculares y a otros detalles de simulación como el radio de corte, el tamaño de la caja y el número de partículas. Pese a esto, en este trabajo se ha conseguido obtener un buen acuerdo con los resultados experimentales tomados de la literatura [15] así como con resultados previos obtenidos por simulación [12]. Aunque los resultados obtenidos en este trabajo sobreestiman los resultados experimentales, se consigue observar el comportamiento parabólico de la tensión interfacial con la temperatura.



#### 4) Conclusiones.

En este trabajo se han llevado a cabo simulaciones de dinámica molecular en el colectivo  $NPzT$  a 1 bar y diferentes temperaturas (280, 300, 320, 340, 360 y 380 K). El radio de corte se fijó en 1.185 nm para las interacciones dispersivas y de Coulomb y se usaron correcciones de largo alcance. Se ha analizado, desde una perspectiva microscópica, las interfaces de la mezcla de 1-butanol+agua. De los resultados de dichas simulaciones y comparando en los estudios experimentales [15] y el estudio de simulación con radio de corte 1.975 nm [12] se puede concluir que:

- Los modelos TIP4P/2005 [13] y TraPPE [14] son capaces de capturar las principales características del comportamiento mostrado por la interfase líquido-líquido. La combinación de ambos modelos es capaz de estimar con mucha exactitud las propiedades interfaciales experimentales de 1-butanol+agua.
- El perfil de densidad, tanto del estudio previo de alcoholes obtenido por simulación [12] y el perfil de densidad obtenido en nuestras simulaciones se comportan de manera similar, siendo muy parecidos sus valores y figuras.
- Para las densidades del equilibrio de ambas fases, los datos del estudio previo de alcoholes obtenido por simulación [12] y los resultados de este trabajo obtenidos por dinámica molecular son casi idénticos y presentan un acuerdo excelente con los resultados experimentales tomados de la literatura [15].
- Respecto a la composición de equilibrio, los estudios experimentales [15], los datos de alcoholes obtenidos por simulación [12] y nuestro estudio muestran un comportamiento parabólico con la temperatura para la fase orgánica, mientras que para la fase acuosa no se observa un comportamiento parabólico. En los datos de alcoholes obtenidos por simulación [12] y en los datos de nuestro estudio el comportamiento parabólico no es tan evidente como en los estudios experimentales [15].
- La tensión interfacial presenta para los datos experimentales [15], para los datos del estudio de alcoholes obtenido por simulación [12] y para nuestro trabajo un comportamiento parabólico con la temperatura. En el estudio experimental [15] la tensión interfacial presenta un máximo en 300 K, mientras que el estudio de alcoholes obtenido por simulación [12] y nuestro estudio presenta un máximo relativo en 340 K, mostrando también un comportamiento parabólico.
- La concordancia entre las predicciones de simulación y los datos experimentales tomados de la literatura [15] son buenos, incluyendo densidades de coexistencia, composiciones líquidas y valores de tensión interfacial.

- Los resultados obtenidos de la simulación son predicciones obtenidas a partir de métodos moleculares, valores de parámetros optimizados de forma independiente para proporcionar una descripción precisa de los equilibrios de fases de 1-butanol y agua, es decir, no se han ajustado los parámetros de interacción cruzada entre las moléculas de agua y 1-butanol.
- Los resultados de nuestro estudio con un radio de corte de 1.185 nm y correcciones de largo alcance, y los resultados del estudio publicado de alcoholes [12] con un radio de corte de 1.975 nm se asemejan, con valores muy próximos o casi idénticos. Esto es de especial relevancia, ya que las simulaciones llevadas a cabo con un radio de corte de 1.975 nm son computacionalmente mucho más costosas que con un radio de corte de 1.185 nm más las correcciones de largo alcance.

## 5) Referencias.

- [1] Source: Igor Shiklomanov's chapter "World fresh water resources" in Peter H. Gleick (editor), 1993, *Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources* (Oxford University Press, New York).
- [2] William A. Jury and Henry J. Vaux, Jr, *The emerging global water crisis: managing scarcity and conflict between water users*, **95** (2007).
- [3] Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. Título V. *De la protección del dominio público hidráulico y de la calidad de las aguas continentales*. Capítulo primero. Artículo 85.
- [4] Organización Mundial de la Salud.
- [5] Carta Europea del Agua. Estrasburgo <https://hispagua.cedex.es/documentacion/documento/31836> (1968).
- [6] Gorak, A.; Olujic, Z. *Distillation: Equipment and Processes*; Academic Press, (2014).
- [7] Bart, H.-J. *Reactive Extraction*; Springer: Berlin, Heidelberg (2001).
- [8] Davies, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena*; Academic Press: New York (1961).
- [9] Danesh, A. *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*; Elsevier: Amsterdam (2007).
- [10] Dandekar, A. *Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties*; CRC Press: Boca Raton (2007).
- [11] Landmeyer, J. E.; Bradley, P. M.; Trego, D. A.; Hale, K. G.; Haas, J. E. *MTBE, TBA, and TAME Attenuation in Diverse Hyporheic Zones. Ground Water*, **48**, 30–41 (2010).
- [12] J. Algaba, J. M. Míguez, P. Gómez-Álvarez, A. Mejías y F. J. Blas, *Preferential Orientations and Anomalous Interfacial Tensions in Aqueous Solutions of Alcohols*, *The Journal of Physical Chemistry*, **124**, 8388-8401 (2020).
- [13] Abascal, J. L.; Vega, C. *A General Purpose Model for the Condensed Phases of Water: TIP4P/2005*, *The Journal of Physical Chemistry*, **123**, 234505 (2005).
- [14] Chen, B.; Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. *Monte Carlo Calculations for Alcohols and Their Mixtures with Alkanes. Transferable Potentials for Phase*

*Equilibria. 5. United-Atom Description of Primary, Secondary, and Tertiary Alcohols*, The Journal of Physical Chemistry, **105**, 3093–3104 (2001).

[15] H. Cárdenas, M. Cartes y A. Mejía, *Fluid Fase Equilibria. Atmospheric densities and interfacial tensions for 1-alkanol (1-butanol to 1-octanol) +water and ether (MTBE, ETBE, DIPE, TAME and THP) +water demixed mixtures.* **396**, 88-97 (2015).