



TÍTULO

DETERMINACIÓN DE ÁNGULO DE CONTACTO CON
DINÁMICA MOLECULAR

AUTOR

Fabián Rodolfo Jiménez Patiño

	Esta edición electrónica ha sido realizada en 2024
Director	Dr. D. Andrés Mejía Matallana
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2022/23)</i>
©	Fabián Rodolfo Jiménez Patiño
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2023



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

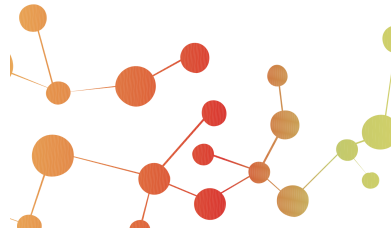
Para más información:

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

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



Universidad
de Huelva



Determinación de ángulo de contacto con dinámica molecular

Fabián Rodolfo Jiménez Patiño

Trabajo entregado para la obtención del grado de
Máster en Simulación Molecular

Septiembre de 2023

Director:
Dr. Andrés Mejía Matallana

Un País computacionalmente acelerado, es un País que busca el Desarrollo.

Fabián Jiménez

Índice de contenidos

Resumen	6
Summary	7
Agradecimientos	9
1 Introducción	11
1.1 Motivación	11
1.2 Estado del arte	11
1.2.1 Determinación experimental	11
1.2.2 Cálculo teórico	12
1.2.3 Simulación computacional	13
Método Monte Carlo	13
Dinámica Molecular	13
1.3 Objetivos	14
1.3.1 General	14
1.3.2 Específicos	14
2 Fundamentos teóricos	15
2.1 Componentes del sistema de estudio	15
2.1.1 Heptol	15
2.1.2 Heptano	15
Estructura	16
Propiedades [1]	16
2.1.3 Tolueno	17
Propiedades [1]	18
2.1.4 Dióxido de carbono	19
2.1.5 Grafito	19
Propiedades físicas	19
Propiedades químicas	20
Propiedades mecánicas	20
2.2 Fenómenos de superficie y ángulo de contacto	21
2.2.1 Tensión superficial	21
2.2.2 El ángulo de contacto	21
Humectancia o mojabilidad	21
2.2.3 Estimación de ángulos de contacto a partir de geometría de gotas	22
2.3 Modelos moleculares	22

2.3.1	Sólido	23
2.3.2	Fluidos	24
2.3.3	Descripción de los diferentes campos de fuerza	25
2.4	Simulación computacional: Dinámica molecular	26
2.4.1	Historia	26
2.4.2	Definición	27
2.4.3	Método de la dinámica molecular	27
2.4.4	El algoritmo LEAP-FROG	28
2.4.5	Ensamblados	29
	NVT	29
	NPT	30
2.5	Códigos de dinámica molecular	31
2.5.1	GROMACS: Descripción	31
2.5.2	GROMACS: Input, Output, auxiliares	32
	Archivos de entrada:	32
	Archivo de coordenadas (archivo .gro o .pdb):	33
	Archivo de parámetros de simulación (archivo .mdp):	33
	Archivos de salida:	33
	Archivo de energía (archivo .edr):	33
	Archivo de estructura (archivo .gro o .pdb):	33
	Archivos auxiliares:	33
	Archivos de parámetros adicionales (archivo .itp):	33
2.6	Esquema de simulación	34
2.6.1	Preparación del sistema:	34
2.6.2	Definir los parámetros de simulación:	34
2.6.3	Minimización de energía:	34
2.6.4	Equilibración:	34
2.6.5	Producción:	34
2.6.6	Análisis de resultados:	35
2.6.7	Validación y iteración:	35
3	Metodología	37
3.1	Sistemas de estudio: Modelos moleculares	37
3.1.1	Parámetros moleculares de SAFT- γ Mie EoS	38
	Interacción fluido-fluido	38
	Reglas de mezcla para los parámetros moleculares de SAFT γ Mie EoS	39
	Interacción fluido-superficie	39
3.2	Preparación de inputs	40
3.2.1	Archivo de Configuraciones	40
3.2.2	Archivo de parámetros de la simulación	40
	Potencial Mie para fluido-fluido	41
	Potencial Steele-Mie fluido-sólido	41
3.3	Esquema de simulaciones	42
3.3.1	Compuestos puros	42
3.3.2	Sistema ternario	42
3.3.3	Sistema de estudio: heptol + CO_2 sobre grafito	43

3.4	Post procesamiento y cálculo de propiedades	44
3.4.1	Cálculo de propiedades	44
3.4.2	Determinación del ángulo de contacto	44
4	Resultados y discusión	47
4.1	Modelos Moleculares	47
4.1.1	Compuestos puros	47
4.1.2	Sistema ternario: Heptol + dióxido de carbono	50
4.2	Sistema Heptol + CO_2 y sobre grafito	51
4.2.1	Heptol 25	51
	Minimización y Equilibración	51
	Producción	52
4.2.2	Heptol 50	53
	Minimización y Equilibración	53
	Producción	54
4.2.3	Heptol 75	55
	Minimización y Equilibración	55
	Producción	57
4.2.4	Heptol 100	58
	Minimización y Equilibración	58
	Producción	59
4.2.5	Heptol 0	61
	Minimización y Equilibración	61
	Producción	61
4.2.6	Resumen de resultados del sistema	61
5	Conclusiones	63
6	Bibliografía	65

Resumen

El presente trabajo muestra el cálculo de ángulos de contacto de un fluido sobre un sólido. La fase fluida está constituida por **heptano** (C_7H_{16}), **tolueno** (C_7H_8) y **dióxido de Carbono** (CO_2), mientras que la fase sólida es carbono en su forma alotrópica de **grafito**. Se realizaron múltiples simulaciones en las cuales se mantiene constante la temperatura del sistema en 344.15 K, la densidad del CO_2 en $6.8208 \frac{kg}{m^3}$ y el volumen de la caja de simulación en $37500 nm^3$. Se varía la relación heptano-tolueno, de manera que se considera *heptol0*, *heptol25*, *heptol50*, *heptol75* y *heptol100*, por ejemplo donde *heptol25*, el 25% de las moléculas son de tolueno y el 75% de heptano.

Se mide el ángulo de contacto del sistema fluido - sólido directamente a partir de la geometría de gota formada sobre el grafito. Adicionalmente, se calcula la presión y la energía total.

Los modelos moleculares utilizados para la fase fluida son representados mediante potenciales de interacciones intermoleculares esféricos: **potencial Mie**, el grafito se representa mediante un potencial integrado. El potencial de interacción para sólido es el **potencial Steele-Mie**.

Se validaron los modelos moleculares para el heptano, tolueno y CO_2 , simulando cada sustancia pura por separado y comparando con datos experimentales obtenidos de la NIST. Se calculó la relación densidad contra presión a temperatura constante. El rango de presión considerado fue de 1 a 80 bar. De los resultados obtenidos con simulación moleculares varían menos del 5% de los resultados experimentales.

Para la determinación del ángulo de contacto se utilizan 3500 moléculas de CO_2 y 20000 moléculas de *heptol*, en una caja de simulación de $50 \times 50 \times 15 nm^3$, condiciones periódicas solo en las direcciones X e Y. En la posición $Z_0 = 0.0$ se pone una pared con el potencial del grafito y en $Z_L = 15.0$ se pone una pared repulsiva para mantener las moléculas dentro de la caja de simulación.

El software para realizar las simulaciones es **GROMACS**. La simulación se divide en tres etapas: la primera es la minimización, en la cual se parte de una configuración del sistema donde las posiciones de la moléculas se asignan de manera aleatoria. Usando el algoritmo de *Steepest Descent* se reduce la energía potencial de la configuración inicial cambiando las posiciones de las moléculas.

La segunda etapa de la simulación es la equilibración se inició con temperatura de 1000 y durante 20 ns, posterior a 344.15 K durante 50 ns, este cambio de temperatura facilita la formación de la gota sobre el grafito. En esta etapa se garantiza que el sistema está completamente equilibrado.

La tercera etapa es la producción, en la cual se mide el ángulo de contacto para las diferentes composiciones de *heptol* estudiadas.

En cuanto a los resultados obtenidos en la etapa de producción, se evidencia que el ángulo de contacto para las diferentes composiciones de *heptol* varía alrededor de 50° , excepto para *heptol0*, es decir, para la mezcla de heptano puro más CO_2 , ya que el heptano tiende a extenderse sobre toda la

superficie de grafito y a la aglomeración de heptano que se estable, presenta poca simetría y esfericidad, durante los 50 ns de equilibración y 10 ns de producción no hay una gota claramente formada.

Summary

The present work shows the calculation of contact angles of a fluid on a solid. The fluid phase consists of heptane, toluene and CO_2 , while the solid phase is carbon in its allotropic form of graphite. Multiple simulations were performed in which the temperature of the system is held constant at 344.15 K, the density of CO_2 at $6.8208, \frac{kg}{m^3}$ and the volume of the simulation box at $37500, nm^3$. The heptane-to-toluene ratio is varied, such that *heptol0*, *heptol25*, *heptol50*, *heptol75* and *heptol100* is considered, for example where *heptol25*, 25

The contact angle of the fluid-solid system is measured directly from the droplet geometry formed on the graphite. Additionally, the pressure and total energy are calculated.

The molecular models used for the fluid phase are represented by spherical intermolecular interaction potentials: **Mie potential**, graphite is represented by an integrated potential. The interaction potential for solid is the Steele-Mie potential.

Molecular models for heptane, toluene and CO_2 were validated by simulating each pure substance separately and comparing with experimental data obtained from NIST. The density versus pressure relationship was calculated at constant temperature. The pressure range considered was from 1 to 80 bar. The results obtained with molecular simulation vary less than 5

For the determination of the contact angle, 3500 molecules of CO_2 and 20000 molecules of *heptol* are used, in a simulation box of $50x50x15 nm^3$, periodic conditions only in the X and Y directions. At position $Z_0 = 0.0$ a wall with the graphite potential is placed and at $Z_L = 15.0$ a repulsive wall is placed to keep the molecules inside the simulation box.

The software to perform the simulations is **GROMACS**. The simulation is divided into three stages: the first one is the minimization, in which we start from a configuration of the system where the positions of the molecules are randomly assigned. Using the *Steepest Descent* algorithm, the potential energy of the initial configuration is lowered by changing the positions of the molecules.

The second stage of the simulations is the equilibration started with temperature of 1000 y for 20 ns, later at 344.15 K for 50 ns, this temperature change facilitates the formation of the droplet on the graphite. At this stage it is ensured that the system is completely equilibrated.

The third stage is the production, in which the contact angle is measured for the different compositions of *heptol* studied.

Regarding the results obtained in the production stage, it is evident that the contact angle for the different compositions of *heptol* varies around 50^{circ} , except for *heptol0*, that is, for the mixture of pure heptane plus CO_2 , since heptane has to spread over the whole graphite surface and the heptane agglomeration that is stable, shows little symmetry and sphericity, during the 50 ns of equilibration and 10 ns of production there is no clearly formed droplet.

Agradecimientos

A Dios por permitirme seguir este programa de Maestría y darme todo lo que necesito para desenvolverme y seguir adelante siempre.

Al Dr. Andrés Mejía Matallama por su valiosa ayuda, con su consejo para con este trabajo, por su paciencia y cordialidad para poder resolver las dudas presentadas.

Al Centro de Supercomputación de Galicia por proporcionar la capacidad de cálculo para la elaboración del presente Trabajo de Fin de Máster.

A mi querida Familia quienes pusieron todo de sí para ayudarme a culminar este Trabajo de Fin de Máster.

A mis queridos padres por sus sabios consejos para enfrentar los retos que nos ofrece la vida.

To the National Supercomputing Center in Jinan, for giving me access to the cluster to be able to carry out the remaining simulations.

Introducción

1.1 Motivación

En el mundo existen grandes reservas mundiales de “Shale Oil” o petróleo de esquisto, el cual es un recurso energético importante para suplir la creciente demanda que existe actualmente. Por ello, es de gran importancia que se trabaje en la optimización de procesos de extracción del recurso y así gestionar su uso correctamente. Para empezar un proceso de optimización, se requiere conocer los fenómenos fisicoquímicos que ocurren en los yacimientos y así diseñar los procesos adecuados de extracción. Es así como nos interesa modelar y estudiar un sistema donde esté presente la interacción sólido - fluido. Un ejemplo sería el estudio de la interacción entre la roca madre (sólido) con hidrocarburos (fluido). Además, un parámetro fundamental para poder conocer y caracterizar dicha interacción es el ángulo de contacto. Diversos estudios experimentales se han realizado a lo largo de los años, cuyos resultados son de gran utilidad para poder simular y estudiar dichas interacciones desde el punto de vista computacional en varios sistemas sólido - fluido. De esta manera, respaldando este estudio en los resultados experimentales nos permitirá desarrollar un método confiable para estudios futuros donde se estudie diversos fenómenos y se determine propiedades que son difíciles de medir en el laboratorio.

En el presente trabajo realiza la simulación de Heptano, Tolueno y Dióxido de Carbono sobre una superficie de Grafito aplicando Dinámica Molecular, usando modelos moleculares de grano grueso (Coarse Grained), potencial de Mie para interacciones moleculares. El sólido, en este trabajo carbono, en su forma alotrópica de grafito se modela de forma implícita mediante un potencial Steele-Mie.

1.2 Estado del arte

1.2.1 Determinación experimental

El estudio de las propiedades de la superficie del grafito, como la humectancia, la adherencia y la fricciones de la interfaz líquido-sólido del sistema de estudio [2]. La humectancia sobre el grafito se ha

estudiado expresamente desde 1940 y se ha analizado ampliamente su comportamiento hidrófobo y su importancia en el estudio de sus propiedades comportamiento en la extracción de petróleo [2] [3]. Fowkes y Harkinh realizaron experimentos de humectación en grafito de Ceilan, extraído de forma natural y se observó el ángulo de contacto con el agua, con un ángulo de 85,3, que indica una reacción hidrófoba con la superficie de contacto [3]. De igual manera, Morcos et al, mediante diferentes métodos, observo el ángulo de contacto con el agua en superficie de grafito exfoliado, determinando que el ángulo se encontraba a 84,2 y 39 [4] [5]. Otros investigadores como Kogan, M. et al en el año de 2002 y Shin, Y. en el año del 2010 realizaron experimentaciones en superficies de grafito exfoliado y el grafito pirolítico altamente ordenado en contacto con agua, son especiales para determinar el comportamiento hidrófobo de esta clase de grafitos. Raj et al. informan de que los ángulos de contacto del agua en superficie de grafito de avance en el grafito eran de 86° y 91°, respectivamente. En general, es de importancia el estudio experimental del ángulo de contacto para determinar la humentancia del agua como parámetro crucial para caracterizar las superficies gráficas [6] [7] [8].

La aplicación de los estudios experimentales en diferentes problemas emergentes destaca la versatilidad del grafeno en diferentes solventes. El estudio del ángulo de contacto del agua ha abierto la puerta a la aplicación del grafeno como la extracción de fase sólida, superconductores. Sin embargo, el ángulo de contacto sigue siendo un tema de debate. La determinación del ángulo de contacto del grafeno depende de varios factores, como el material de soporte, la pureza del grafeno. Además, el ángulo de contacto se ve influido por el contenido de contaminantes atmosféricos que han sido absorbidos por la superficie del grafeno. Experimentalmente, después de la exfoliación o limpieza de la superficie de grafeno, es pertinente continuar con mediciones experimentales, ya que asegura el correcto estudio y medición del ángulo de contacto [9]. Sin embargo, el ángulo de contacto puede aumentar, si la superficie se expone al aire debido a la adsorción de hidrocarburos, tal y como apoya la "hipótesis de los hidrocarburos" propuesta por Li et al [10].

Un estudio reciente examinó la influencia de la contaminación en mediciones de ángulo de contacto de agua de una superficie de grafeno de dos capas utilizando moléculas de etano como hidrocarburos representativos. El estudio informó de una relación lineal entre el valor del ángulo de contacto y la densidad de la superficie de contaminación, lo que sugiere que la presencia de hidrocarburos en la superficie de grafeno debería tenerse en cuenta en los estudios de simulación del ángulo de contacto en el aire. Debido a las limitaciones de los estudios experimentales de ángulo de contacto en grafeno y su proporción a interacción con el ambiente y contaminación, es importante la aplicaciones de herramientas computacionales que nos permitan obtener infracción detallada de factores como la disposición del hidrocarburo, el grosor de la película y la estructura molecular que influyen en el valor del ángulo de contacto.

1.2.2 Cálculo teórico

Debido a las variaciones experimentales en el estudio del ángulo de contacto y debido a las formaciones de películas que interviene en la superficie de contacto entre el solvato y la superficie [11], se desarrollaron mediciones teóricas que permitan obtener datos precisos sin intervención de errores. Para investigar este fenómeno, se utiliza una combinación de reflectividad de rayos X (XR) y cálculos de teoría funcional de la densidad. Debido a esto, se han desarrollado varios métodos basados en la teoría de la energía superficial. Entre los más destacados, se encuentran el modelo de Fowkes [12], el modelo de Owens-Wendt (Fowkes ampliado) y el modelo de Neumann [13] [14]. Sin embargo, la validez de estos modelos ha sido objeto de debate a lo largo de los años.

El modelo de Fowkes y el modelo de Owens-Wendt permiten descomponer la energía superficial total en componentes polares y no polares (dispersivos), lo que proporciona información adicional sobre las propiedades superficiales del grafeno [15]. Es importante señalar que la energía superficial calculada puede variar en función del modelo utilizado, aunque se empleen los mismos datos de ángulo de contacto.

Según la teoría de Neumann, el ángulo de contacto total en un sustrato deformado (como el grafeno deformado) puede expresarse como la suma de dos ángulos: uno por debajo de la línea de contacto y otro por encima. En otras palabras, $\theta_{\text{arriba}} + \theta_{\text{abajo}}$ [14] [16]. Sin embargo, el ángulo de contacto medido utilizando el método de la burbuja cautiva corresponde al ángulo de contacto entre la burbuja de aire y el sólido, denotado como θ_{air} [17]. Debido a que el grafeno se dobla o desvía, debido a su extrema flexibilidad y delgadez, esta desviación es significativa en el cálculo del ángulo de contacto. Para obtener el ángulo de contacto del agua sobre el grafeno desviado, los investigadores proponen recalcularlo como $180^\circ - \theta_{\text{air}}$ [18]. Este ajuste tiene en cuenta la desviación del grafeno y considera el efecto combinado de ambos ángulos (θ_{sobre} y θ_{debajo}) en el cálculo [16] [17] [18] [19].

1.2.3 Simulación computacional

Método Monte Carlo

Este método utiliza diferentes algoritmos y procesos para obtener estimaciones precisas de los ángulos de contacto [20]. Aunque la simulación de gotas puede proporcionar algunas ideas, los cálculos de energía libre se consideran más fiables para obtener valores de ángulos de contacto. Los métodos basados en el cálculo de energía libre permiten obtener estimaciones más precisas en el análisis del ángulo de contacto [21]. Mediante el cálculo de potencial de humectación, se puede estudiar los sistemas de interacciones superficie-fluido fuertes.

Para el estudio de las superficies humectantes, el exceso de energía libre superficial presenta un mínimo en un espesor de película pequeño, correspondiente a la superficie humectada [22]. A grandes espesores de película, se produce una meseta en el exceso de energía libre superficial, lo que indica la presencia de una película de vapor macroscópica [23]. La diferencia de energía libre por unidad de superficie entre la meseta y el mínimo proporciona información valiosa sobre el comportamiento de humectación y las interacciones entre la superficie y el fluido.

En resumen, el método del potencial de secado, una variante del método del potencial de interfase, permite calcular los potenciales de interfase y las energías libres en exceso de la superficie mediante simulaciones Monte Carlo. Proporciona información sobre el comportamiento humectante de superficies parcialmente humectantes y ayuda a caracterizar la interacción entre el fluido y la superficie sólida.

Dinámica Molecular

Las simulaciones de dinámica molecular (DM) constituyen una valiosa herramienta para estudiar los fenómenos de humectación a nivel molecular [24]. Las simulaciones DM implican la resolución numérica de las ecuaciones de movimiento de átomos o moléculas individuales, lo que permite la simulación de sistemas moleculares complejos y la investigación de su comportamiento dinámico. Con el avance de la potencia informática, las simulaciones DM a mayor escala se han hecho factibles, permitiendo el

estudio de diversos procesos de humectación, como la dispersión de gotas de líquido, el llenado capilar y la humectación dinámica en superficies curvas [25].

Las discrepancias en los datos de humectación pueden atribuirse a varios factores. Uno de los principales es la dificultad de controlar la calidad y la rugosidad del grafeno debido a los distintos métodos sintéticos disponibles. Las diferencias de calidad y rugosidad de la superficie del grafeno pueden influir considerablemente en el comportamiento de humectación del material. Para solucionar este problema, es necesario realizar más pruebas con técnicas como la espectroscopia Raman y la microscopía de fuerza atómica (AFM), que pueden ayudar a comprender mejor las características estructurales y superficiales del grafeno [26].

Otro factor que contribuye a las discrepancias es la presencia de hidrocarburos en el aire. Observaciones recientes han puesto de relieve el impacto de los contaminantes transportados por el aire en el comportamiento de humectación del grafeno. Dado que los estudios anteriores no se realizaron en un entorno controlado, los ángulos de contacto con el agua medidos pueden variar significativamente en función del entorno local y del método de preparación del grafeno [26] [27].

En un esfuerzo por comprender el comportamiento de humectación del grafeno, Li et al. realizaron mediciones del ángulo de contacto con el agua en superficies casi libres de contaminación y llegaron a la conclusión de que el grafeno monocapa presenta una transparencia parcial de humectación. Del mismo modo, Driskill et al. utilizaron simulaciones de dinámica molecular (DM) y llegaron a una conclusión similar sobre el comportamiento humectante del grafeno [28] [29].

En general, tener en cuenta factores como la calidad del grafeno, la rugosidad de la superficie, los contaminantes transportados por el aire y emplear técnicas complementarias como la espectroscopia Raman, la AFM y las simulaciones MD puede ayudar a comprender mejor y a resolver las discrepancias en los datos de humectación.

1.3 Objetivos

1.3.1 General

Determinar el ángulo de contacto de la mezcla compuesta por *heptol* (heptano, tolueno) y dióxido de carbono, sobre grafito mediante dinámica molecular.

1.3.2 Específicos

- Validar la metodología de cálculo de ángulo de contacto con Dinámica Molecular.
- Calcular el ángulo de contacto de un sistema sólido - fluido.
- Validar los resultados teóricos con los experimentales ya existentes en la literatura.

Fundamentos teóricos

2.1 Componentes del sistema de estudio

2.1.1 Heptol

"Heptol" es un término que puede referirse a una mezcla de heptano y tolueno. El heptano C_7H_{16} y el tolueno C_7H_8 son compuestos orgánicos comúnmente utilizados como solventes en varias industrias. En particular se utiliza el heptol para simular o mimetizar el comportamiento fisicoquímico del petróleo. El heptol se usa como un símil de petróleo crudo.

Cuando se combinan heptano y tolueno, la mezcla resultante puede exhibir diferentes propiedades y características en comparación con los componentes individuales. La relación o composición específica de heptano y tolueno en la mezcla de heptol puede variar dependiendo de la aplicación o propósito deseado.

Heptol, como mezcla de solventes, puede tener ventajas en ciertos procesos o aplicaciones basados en solventes, como limpieza, revestimientos o como aditivo para combustibles. La elección de usar heptol dependería de los requisitos específicos y la compatibilidad con los materiales o sustancias que se procesan.

Vale la pena señalar que trabajar con solventes, incluido el heptol, requiere precauciones de seguridad y procedimientos de manipulación adecuados para garantizar el bienestar de las personas y el medio ambiente [30] [31].

2.1.2 Heptano

El heptano es un compuesto orgánico cuya fórmula química es C_7H_{16} y comprende nueve isómeros estructurales, de los cuales el más conocido es el lineal. Se trata de un hidrocarburo, específicamente un alcano o parafina, que se utiliza ampliamente en la mayoría de los laboratorios de química orgánica, sean de docencia o de investigación.

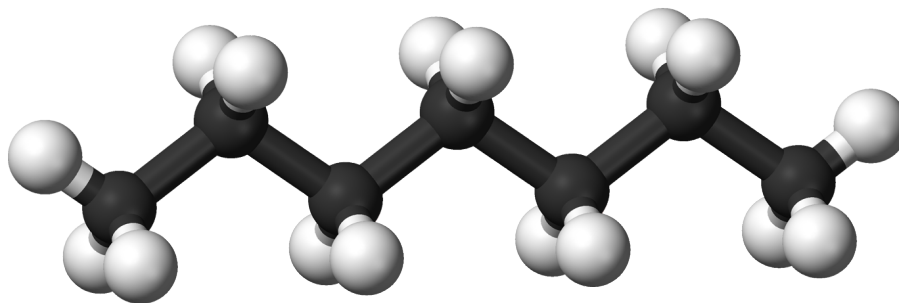


Figura 2.1: Molécula de n-heptano representada por un modelo de esferas y barras

En la figura se tiene la estructura del n-heptano, el isómero lineal de todos los heptanos. Debido a que es el isómero más común y de mayor valor comercial, así como el más fácil de sintetizar, se tiende a sobreentender que el término ‘heptano’ se refiere exclusivamente al n-heptano [32].

No obstante, en las botellas de este compuesto líquido sí se especifica que contiene n-heptano. Tienen que destaparse dentro de una campana extractora y realizarse las mediciones cuidadosamente; Es un excelente disolvente para las grasas y aceites, por lo que se utiliza con frecuencia durante las extracciones de esencias vegetales u otros productos naturales.

Estructura

Tal como se aprecia en la primera imagen, la molécula de n-heptano es lineal, y debido a la hibridación química de sus átomos de carbono, la cadena adopta una forma zigzagueada. Esta molécula es dinámica, pues sus enlaces C-C pueden rotar, lo cual hace que la cadena se pliegue levemente en distintos ángulos. Esto contribuye a sus interacciones intermoleculares.

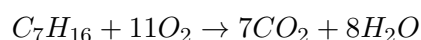
El n-heptano es una molécula apolar, hidrofóbica, y por consiguiente sus interacciones se basan en las fuerzas dispersivas de London; estas son, aquellas que dependen de la masa molecular del compuesto y de su área de contacto. Dos moléculas de n-heptano se aproximan entre sí de tal modo que “calcen” sus cadenas una encima de otra.

Estas interacciones son lo suficiente efectivas para mantener las moléculas de n-heptano cohesionadas en un líquido que hierve a 98 °C.

Propiedades [1]

- **Aspecto físico:** Líquido incoloro con un olor parecido al de la gasolina.
- **Masa molar:** 100,205 g/mol
- **Punto de fusión:** -90,549 °C, convirtiéndose en un cristal molecular.
- **Punto de ebullición:** 98,38 °C.
- **Presión de vapor:** 52,60 atm a 20 °C. Nótese lo alta que es su presión vapor, a pesar de ser menos volátil que otros solventes parafínicos, como el hexano y pentano.

- **Densidad:** $0,6795 \text{ g/cm}^3$. Por otro lado, los vapores de heptano son 3,45 veces más densos que el aire, lo que significa que sus vapores perdurarán en los espacios donde se derrame un poco de su líquido.
- **Solubilidad en agua:** El heptano por ser un compuesto hidrofóbico apenas puede disolverse en el agua para originar una solución con una concentración de 0,0003 % a una temperatura de 20 °C.
- **Solubilidad en otros solventes:** El heptano es miscible con el tetracloruro de carbono, el etanol, la acetona, el éter de petróleo y cloroformo.
- **Índice de refracción.:** $0,389 \text{ mPa} \cdot \text{s}$
- **Viscosidad:** 1,3855
- **Capacidad calorífica:** $224,64 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.
- **Punto de ignición:** $-4 \text{ }^\circ\text{C}$.
- **Temperatura de autoignición:** $223 \text{ }^\circ\text{C}$.
- **Tensión superficial:** $19,66 \text{ mN/m}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$
- **Reactividad:** Los vapores de heptano cuando están cerca de una fuente de calor (una llama), reaccionan exotérmica y vigorosamente con el oxígeno del aire:



No obstante, fuera de la reacción de combustión, el heptano es un líquido bastante estable. Su falta de reactividad se debe a que sus enlaces $C - H$ son difíciles de romper, por lo que no es susceptible a sufrir sustituciones. Así mismo, es poco sensible a los agentes oxidantes fuertes, siempre que no haya fuego en la cercanía.

El mayor peligro del heptano lo representa su alta volatilidad e inflamabilidad, por lo que se corre un riesgo de incendio si este se derrama en sitios calientes.

2.1.3 Tolueno

El tolueno es un compuesto químico orgánico perteneciente a la familia de los hidrocarburos aromáticos. Su fórmula química es C_7H_8 , lo que indica que está compuesto por siete átomos de carbono y ocho átomos de hidrógeno. También se conoce con el nombre de metilbenceno [33] [34].

El tolueno es un líquido incoloro con un olor característico y dulce. Se encuentra naturalmente en el petróleo y se utiliza ampliamente en diversas industrias. Algunas de sus aplicaciones más comunes incluyen:

Disolvente

El tolueno es un disolvente versátil y se utiliza en la fabricación de pinturas, barnices, tintas, adhesivos y resinas. También se emplea como disolvente en procesos de extracción y purificación de compuestos químicos.

Industria química

El tolueno es un precursor importante en la producción de otros compuestos químicos, como el

ácido benzoico, el tolueno diisocianato (TDI) y el estireno. Estos compuestos se utilizan en la fabricación de plásticos, espumas, elastómeros y otros productos químicos.

Combustible

En algunas regiones, el tolueno se utiliza como aditivo en la gasolina para mejorar el índice de octanaje.

Es importante tener en cuenta que el tolueno es un compuesto volátil y puede ser tóxico si se inhala o se absorbe a través de la piel en concentraciones elevadas. Se deben seguir las precauciones de seguridad y manejo adecuadas al trabajar con tolueno para evitar riesgos para la salud y el medio ambiente.

El tolueno se puede encontrar en productos de gasolina, pinturas, quitamanchas y esmalte de uñas. Respirar tolueno puede causar dolores de cabeza, mareos y náuseas.

Esta sustancia puede hallarse en la naturaleza en árboles del género *Myroxylon* y en el petróleo crudo. Además, puede obtenerse mediante distintos procesos industriales.

Propiedades [1]

- Densidad óptica nD20: 1,4961
- Relación Rayleigh: $1,3522 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$
- Densidad de vapor: 3,14
- Presión de vapor (a 30 °C): 3,7 kPa
- Índice de refracción (a 20 °C): 1.4967
- Límites de explosividad: 1,27-7 % (en volumen en el aire)
- Presión crítica: 40,55 atm
- Volumen crítico: 0,317 L/mol
- Calor de combustión (a 25 °C y presión constante): 934,5 kcal/mol.
- Calor de vaporización (a 35 °C): 9,08 kcal/mol.
- Capacidad calorífica (cal/g K): 0,2688 (gas ideal), 0,47 (líquido a 1 atm. 100 °C).
- Tensión superficial (mN/m): 27,92 (a 25 °C).
- Calor de formación (kcal/mol): 11,950 (gas), 2,867 (líquido).
- Energía libre de formación (kcal/K): 22,228 (gas), 27,282 (líquido).
- Constante dieléctrica: 2.38 a 25 °C a veces hasta 29 °C.
- Momento dipolar químico: 0.31 D a 20 °C

Datos adicionales

- Tiene el punto de ebullición en los 111 °C.
- No es soluble en agua.

- Su punto de inflamación es en los 4 °C.
- El punto de fusión que posee se halla a los -95 °C.

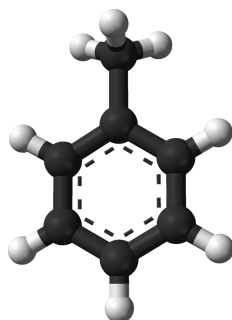


Figura 2.2: Molécula de tolueno representada por un modelo de esferas y barras

2.1.4 Dióxido de carbono

El dióxido de carbono (CO_2) es un gas natural incoloro e inodoro e inodoro. Tiene un punto de ebullición de 70 °C (sublima), una densidad de vapor de 1,53 y es ligeramente soluble en agua. La concentración atmosférica en la época preindustrial era del 0,028% y en mayo de 2013 fue del 0,04% registrada en Mauna Loa, Hawái, Estados Unidos. Es esencial para la supervivencia de la mayoría de los organismos vivos y ciclos en el ecosistema, a través de la respiración (aeróbica y anaeróbica) la fotosíntesis y la combustión. El dióxido de carbono desempeña un importante en la regulación de la temperatura de la Tierra y es uno de los gases de efecto invernadero [35].

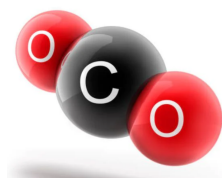


Figura 2.3: Molécula de dióxido de carbono CO_2

2.1.5 Grafito

El grafito es un alótropo común del carbono y la forma de carbono más estable (incluso más que el diamante) en condiciones normales. Es único en el sentido de que tiene propiedades tanto de metal como de no metal: es flexible pero no elástico, tiene una alta conductividad térmica y eléctrica, y es altamente refractario y químicamente inerte. El grafito presenta una baja adsorción de rayos X y neutrones, lo que lo convierte en un material especialmente útil en aplicaciones nucleares.

Propiedades físicas

El grafito tiene un punto de fusión similar al del diamante, en torno a los 3.600 °C, momento en el que sublima en lugar de fundirse. Aunque es más débil que los metales estructurales a temperatura

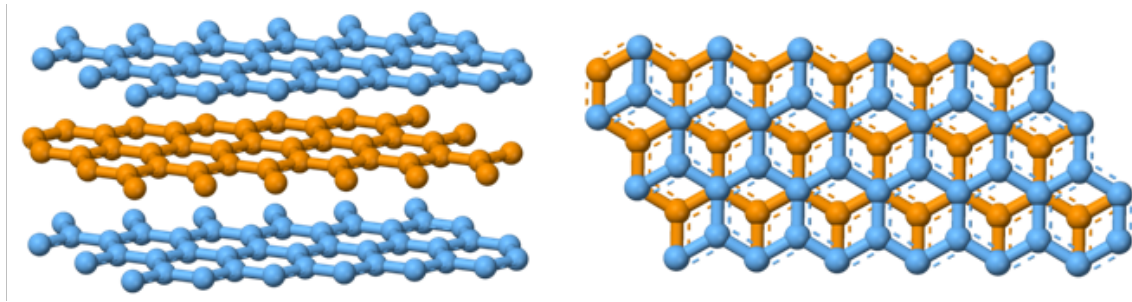


Figura 2.4: Estructura del grafito

ambiente, a diferencia del comportamiento típico de los metales, conserva su resistencia estructural a altas temperaturas (de hecho, gana resistencia entre 1000°C y 2500°C), tiene un bajo coeficiente de expansión térmica y su alta conductividad térmica ofrece una excelente resistencia al choque térmico [36].

Propiedades químicas

Los átomos de carbono del grafito están dispuestos hexagonalmente en un sistema de anillos condensados planares. Las capas están apiladas en paralelo. La figura 2.4 muestra la estructura molecular del grafito. Cada átomo de carbono utiliza tres de sus electrones para formar enlaces covalentes fuertes con sus tres vecinos cercanos, dejando un cuarto electrón para formar un enlace débil entre las "capas" de grafito, conocido como enlace π . La geometría hexagonal es la adecuada para que ambos tipos de enlace tengan el máximo efecto, por lo que los enlaces del plano basal son cortos y fuertes [36].

Estos electrones deslocalizados ya no están asociados directamente a ningún átomo o par de átomos en particular, y gracias a este fenómeno el grafito es capaz de conducir la electricidad y el calor, además de ser ideal para la lubricación.

Propiedades mecánicas

Debido a la estructura reticular de las capas de grafito, las propiedades mecánicas son bastante sencillas: las fuerzas de cizallamiento provocan el deslizamiento de las capas adyacentes, y es la facilidad de cizallamiento la que hace que el grafito deje un rastro de residuos negros (de ahí los lápices, y el origen griego de su nombre por la escritura).

Otra consecuencia de la estructura molecular anisótropa del grafito es la gran diferencia de dilatación térmica entre las direcciones del plano interno y del plano transversal: hasta 400 °C, el plano basal del grafito se contrae al aumentar la temperatura, aunque el volumen total de la estructura reticular se expande [36].

2.2 Fenómenos de superficie y ángulo de contacto

2.2.1 Tensión superficial

Previo a escribir el concepto de ángulo de contacto, es necesario conceptos asociados a los fenómenos de superficie como el concepto de tensión superficial, esto debido a que ambos están relacionados estrechamente. La tensión superficial de un líquido está asociada a la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área ($J \cdot m^{-2}$). La tensión superficial está causada por los efectos de las fuerzas intermoleculares que existen en la interfase (plano de separación entre dos fases) y dependerá de la naturaleza del líquido, del medio que le rodea y de la temperatura. Además, existen fuerzas atractivas entre las moléculas del líquido, las cuales son las causantes de la tensión superficial. Estas fuerzas se conocen como fuerzas de cohesión y solo dependen de la naturaleza del líquido. Con ellas compiten también las fuerzas de adhesión, las cuales se encuentran entre el líquido y el sólido con el que está en contacto, dependiendo de la naturaleza de ambos.

Los líquidos cuyas moléculas tengan fuerzas de atracción intermoleculares fuertes tendrán tensión superficial elevada. Por otra parte, las moléculas del interior de una masa líquida están en equilibrio, ya que están sometidas a un campo de fuerzas uniforme, lo que hace que la fuerza resultante sea nula. Esta situación no se produce en las moléculas que forman la interfase, donde el campo de fuerzas deja de ser uniforme [37].

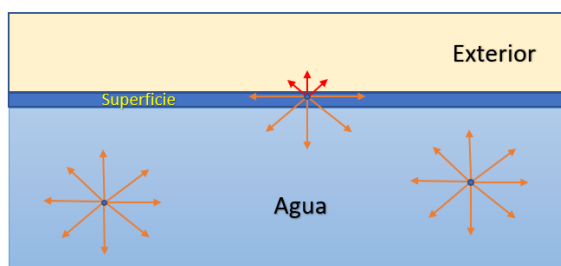


Figura 2.5: Equilibrio de fuerzas de una masa de agua líquida

2.2.2 El ángulo de contacto

El ángulo de contacto se define como el ángulo que forma la superficie de un líquido cuando entra en contacto con una superficie sólida. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación entre las fuerzas adhesivas del líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del propio líquido. Cuando una fase líquida y una fase sólida entran en contacto, forman una interfase común.

En la figura (2.6), se representa esquemáticamente una gota de líquido (L) que descansa en equilibrio sobre una superficie horizontal sólida (S) en una atmósfera gaseosa (G) [38].

Humectancia o mojabilidad

Se llama humectancia a la habilidad de mantener el contacto entre un líquido con una superficie.

- Si el ángulo de contacto del agua es menor a 90° , la superficie es hidrofílica (atrae agua) [39].
- Si el ángulo es mayor a 90° , la superficie es hidrofóbica (repele agua) [39].

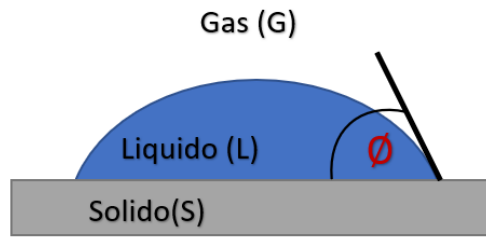


Figura 2.6: Ángulo de contacto

En general, la humectancia o también denominada mojabilidad de una fase líquida está determinada por parámetros como la composición y superficie del sustrato, la atmósfera y la temperatura a la que ocurre el fenómeno. La morfología de la gota en la intercara y su expansión en la superficie también dependen de la compatibilidad química entre el sustrato y la gota, esto es, si el sistema es o no “inerte” [40].

2.2.3 Estimación de ángulos de contacto a partir de geometría de gotas

El método de la gota sésil, comúnmente utilizado para la determinación experimental de ángulos de contacto, también puede ser utilizado en simulaciones moleculares. En este método, la gota de un líquido se coloca en una superficie y se deja equilibrar hasta que adquiera una forma bien definida. Aunque la forma de la gota sufre fluctuaciones sustanciales en las simulaciones, el ángulo de contacto es obtenido a través del promedio de estas fluctuaciones. Es así como el ángulo es estimado entre la superficie y la tangente a la forma de gota promedio en contacto trifásico. En la práctica, la forma de la gota es aproximadamente esférica [41] [42].

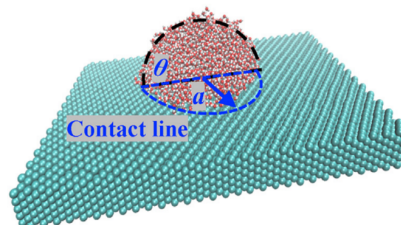


Figura 2.7: Representación del ángulo de contacto entre una gota esférica y una superficie.

2.3 Modelos moleculares

Los modelos moleculares son representaciones simplificadas de sistemas moleculares que se utilizan para estudiar y comprender las propiedades y comportamientos de las moléculas. Estos modelos ayudan a visualizar y analizar las estructuras y las interacciones de las moléculas, así como a predecir su comportamiento en diferentes condiciones.

Existen varios tipos de modelos moleculares, cada uno con su nivel de detalle y aplicaciones específicas. Algunos de los modelos más comunes incluyen:

Modelos de bolas y varillas: En este tipo de modelo, las moléculas se representan como esferas (bolas) y barras (varillas) que conectan las esferas para mostrar los enlaces químicos entre los átomos [43]. Estos modelos son simples y fáciles de construir, lo que los hace útiles para visualizar y comprender la geometría y la conectividad de las moléculas.

Modelos espaciales: Los modelos espaciales representan las moléculas en tres dimensiones, mostrando la forma tridimensional de las moléculas y los ángulos de enlace [44]. Estos modelos son útiles para estudiar la estereoquímica, la conformación y la interacción entre moléculas.

Modelos de cajas de esferas: Estos modelos utilizan esferas para representar átomos y moléculas. Cada esfera tiene un tamaño y un color específicos que representan el tipo de átomo o elemento. Los modelos de cajas de esferas son útiles para visualizar y estudiar las propiedades físicas y químicas de las moléculas, como la densidad, la solubilidad y la estructura cristalina.

Modelos de cálculos computacionales: En la actualidad, los modelos moleculares también se crean utilizando métodos de cálculos computacionales [45], como la simulación de dinámica molecular y el modelado molecular basado en principios físicos y químicos. Estos modelos permiten predecir y estudiar propiedades y comportamientos moleculares más complejos, como la energía, la dinámica y las interacciones intermoleculares.

Es importante tener en cuenta que los modelos moleculares son simplificaciones y aproximaciones de la realidad, y su precisión y aplicabilidad dependen del nivel de detalle y la validez de las aproximaciones utilizadas. Los modelos moleculares son herramientas poderosas para la investigación y la educación en química, biología y ciencias de los materiales, y se utilizan en una amplia gama de aplicaciones, como el diseño de fármacos, la investigación de materiales y la biología estructural.

2.3.1 Sólido

Los modelos moleculares sólidos son representaciones teóricas o computacionales de sistemas sólidos, como cristales, materiales porosos o sólidos amorfos. Estos modelos permiten estudiar y comprender las estructuras, propiedades y comportamientos de los sólidos a nivel molecular.

Existen varios enfoques y técnicas utilizadas para desarrollar modelos moleculares de sólidos. Algunos de los enfoques más comunes incluyen:

Modelos basados en redes cristalinas: Estos modelos describen la estructura de un sólido en términos de una red cristalina tridimensional de átomos o moléculas. Se utilizan parámetros geométricos y simetría para representar las posiciones de los átomos y las distancias entre ellos. Los modelos basados en redes cristalinas permiten estudiar las propiedades estructurales, como la geometría de los enlaces, las distancias interatómicas y los ángulos de enlace [44].

Modelos de dinámica molecular: En la dinámica molecular, se simulan las trayectorias de las partículas individuales de un sólido a través del tiempo. Los átomos o moléculas se modelan como partículas interconectadas mediante potenciales de interacción, y se utilizan algoritmos numéricos para calcular las fuerzas y las trayectorias de las partículas [44]. La dinámica molecular permite estudiar las propiedades dinámicas, termodinámicas y mecánicas de los sólidos, como la difusión, la elasticidad y la conductividad térmica.

Modelos de celdas unitarias: En algunos casos, los sólidos pueden ser modelados utilizando una celda unitaria, que es la unidad básica que se repite en todo el cristal. La celda unitaria contiene

la información necesaria para describir la estructura cristalina y las interacciones entre los átomos o moléculas. Los modelos de celdas unitarias son particularmente útiles para estudiar materiales porosos o cristales con defectos estructurales.

Modelos de mecánica cuántica: Para describir con mayor precisión las propiedades electrónicas y estructurales de los sólidos, se utilizan modelos basados en la mecánica cuántica, como el método de los primeros principios o los métodos semiempíricos. Estos modelos tienen en cuenta los efectos cuánticos y proporcionan información detallada sobre las energías electrónicas, las bandas de energía y las propiedades electrónicas de los sólidos.

Estos son solo algunos ejemplos de los modelos moleculares sólidos utilizados en la investigación científica. Cada enfoque tiene sus ventajas y limitaciones, y la elección del modelo depende de la naturaleza del sólido y las preguntas de investigación específicas. Los modelos moleculares sólidos son herramientas poderosas para comprender y predecir el comportamiento de los materiales sólidos en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo la física de materiales, la química, la ciencia de los materiales y la nanotecnología.

2.3.2 Fluidos

Los modelos moleculares fluidos son representaciones teóricas o computacionales de sistemas fluidos, como líquidos y gases, basadas en principios físicos y químicos. Estos modelos permiten estudiar y comprender el comportamiento de las moléculas en un estado fluido, incluyendo propiedades termodinámicas, dinámicas y estructurales.

Hay varios enfoques y técnicas utilizadas para desarrollar modelos moleculares de fluidos. Algunos de los enfoques más comunes incluyen:

Modelos basados en potenciales intermoleculares: Estos modelos describen las interacciones entre las moléculas mediante potenciales intermoleculares, que pueden ser funciones matemáticas que dependen de la distancia entre las partículas. Ejemplos comunes de potenciales intermoleculares son el potencial de Lennard-Jones y el potencial de fuerzas de pares. Estos modelos pueden utilizarse en simulaciones de dinámica molecular para estudiar las propiedades termodinámicas y estructurales de los fluidos [46].

Modelos de campo promedio: Estos modelos se basan en aproximaciones que simplifican el tratamiento de las interacciones moleculares. Un ejemplo común es el modelo de campo medio de Boltzmann, que asume una distribución de velocidades promedio y describe el comportamiento macroscópico del fluido sin considerar las fluctuaciones moleculares individuales. Estos modelos son útiles para describir fluidos en condiciones de equilibrio y para analizar fenómenos a gran escala.

Modelos de redes y retículas: Estos modelos discretizan el espacio en una red o retícula, y las moléculas se sitúan en los nodos de la red. Las interacciones entre las moléculas se definen según las conexiones en la red. Estos modelos son útiles para estudiar la estructura y las propiedades de materiales porosos o sistemas con interacciones de largo alcance.

Modelos basados en teoría estadística: Estos modelos utilizan métodos y técnicas de la teoría estadística para describir las propiedades y el comportamiento de los fluidos. Por ejemplo, la teoría del ensamble de distribución radial se utiliza para calcular funciones de distribución radial que describen la estructura del fluido. La teoría del campo medio y la teoría de la integral de camino también se aplican para describir el comportamiento de los fluidos.

Estos son solo algunos ejemplos de los modelos moleculares fluidos utilizados en la investigación científica. Cada enfoque tiene sus ventajas y limitaciones, y la elección del modelo depende de la naturaleza del sistema y las preguntas de investigación específicas. Los modelos moleculares fluidos son herramientas poderosas para comprender y predecir el comportamiento de los fluidos en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo la química, la física, la ingeniería de materiales y la biología.

2.3.3 Descripción de los diferentes campos de fuerza

Al estudiar las simulaciones dinámicas es preciso utilizar una descripción precisa de las interacciones moleculares. Para ello se utiliza una representación teórica de las fuerzas denominada campo de fuerza. La clasificación de los campos de fuerza se puede tomar en tres grupos principales en función del nivel de detalle que estas ofrecen: todos los átomos, o all-Atoms, átomos unidos o United atoms y grano grueso.

1. Todos los átomos *All Atoms* La dinámica molecular y las simulaciones de Monte Carlo han demostrado ser una herramienta valiosa para el estudio cuantitativo de las interfaces sólido-líquido de los ángulos de contacto. Sin embargo, el desarrollo de campos de fuerza que sean específicos para este tipo de sistemas se han adaptado a esta clase de compuestos centrados principalmente en el cálculo de las estructuras moleculares e interacción moleculares de los solventantes en la superficie de contacto [47]. Para solventar esta limitante, se han realizado estudios recientes que puedan desarrollar campos de fuerza totalmente atómicos que puedan aplicarse a simulaciones dinámicas y de Monte Carlo en sistemas sólido-líquido. Estos campos de fuerza pretenden captar el comportamiento de mecánica estadística de los materiales, permitiendo la predicción y racionalización de sus propiedades.

Mediante la aplicación de campos de fuerza específicos desarrollados para mediciones de ángulo de contacto en simulaciones MD y Monte Carlo pueden proporcionar información sobre diversos aspectos de estos compuestos, como su estabilidad estructural, interacciones intermoleculares y propiedades termodinámicas [48]. Estas simulaciones pueden ayudar a dilucidar la relación entre la estructura molecular y las propiedades macroscópicas, permitiendo una comprensión más profunda del comportamiento de los sólidos y líquidos [49].

2. Átomos Unidos *United Atoms* Los campos de fuerza united atoms (UA) agrupan los átomos de hidrógeno con sus átomos pesados asociados, reduciendo el número de sitios de interacción y el coste computacional en comparación con los campos de fuerza all atoms [50]. Los campos de fuerza UA logran un equilibrio entre la eficiencia computacional y el nivel de detalle, lo que permite que las simulaciones alcancen escalas de tiempo más largas en comparación con los campos de fuerza all atoms.

Los campos de fuerza basados en GROMOS (Groningen Molecular Simulation) [51] han ganado popularidad y se utilizan ampliamente para simulaciones de lípidos debido a su precisión y eficacia a la hora de representar lípidos en modelos de átomo unido (UA). El modelo UA reduce el número de sitios de interacción y el coste computacional, permitiendo simulaciones de mayor escala temporal en comparación con los campos de fuerza todo-átomo como CHARMM36 (C36). En los campos de fuerza basados en GROMOS, solamente se incluyen explícitamente los hidrógenos polares de los grupos hidroxilo o NH [52].

3. Grano grueso *Coarse Grained* Los campos de fuerza Coarse Grain simplifican aún más la representación agrupando múltiples átomos pesados en un único sitio de interacción. Esto reduce

significativamente el número de partículas e interacciones, permitiendo que las simulaciones alcancen escalas de tiempo aún más largas, hasta el rango de los milisegundos [53]. Los campos de fuerza Coarse Grain son especialmente útiles para estudiar sistemas a gran escala o procesos que ocurren en escalas de tiempo más largas, como la dinámica de membranas o el plegamiento de proteínas [52].

Cuando se parametriza un modelo de grano grueso (CG), existen dos enfoques generales: ascendente y descendente.

El enfoque ascendente consiste en construir un modelo CG que corresponda directamente a un modelo de resolución más fina, como un modelo de todos los átomos. Este enfoque pretende captar el comportamiento esencial del sistema a un nivel de detalle reducido. En el enfoque ascendente, los parámetros del modelo CG suelen derivarse de las interacciones y propiedades del modelo de resolución más fina. Esto puede implicar la asignación de interacciones atomísticas a potenciales CG efectivos o el uso de técnicas estadísticas para derivar potenciales efectivos basados en el comportamiento del modelo atomístico. La ventaja del enfoque ascendente es que puede proporcionar una descripción más detallada del sistema, capturando interacciones moleculares y dinámicas específicas [53] [54] [55].

Por otro lado, el enfoque descendente se centra en reproducir las propiedades y el comportamiento del sistema de interés tal y como se observan en los experimentos. En este enfoque, el modelo CG se conecta directamente a los datos experimentales, como las propiedades estructurales o termodinámicas. Los parámetros del modelo CG se optimizan a menudo para que coincidan con observables experimentales específicos. La ventaja del enfoque descendente es su capacidad para captar el comportamiento y las propiedades experimentales, aunque los detalles moleculares subyacentes no estén representados explícitamente en el modelo [53] [54] [55].

En el caso ascendente, el esquema de parametrización a menudo conduce a un potencial CG dependiente del estado. Esto significa que el potencial CG y sus parámetros pueden variar dependiendo del estado o condición específica del sistema [53]. Por ejemplo, las interacciones entre las partículas del CG pueden cambiar en función de la temperatura, la presión u otras variables. Esta dependencia del estado permite al modelo CG capturar diferentes comportamientos y propiedades del sistema bajo diferentes condiciones [54].

2.4 Simulación computacional: Dinámica molecular

2.4.1 Historia

La dinámica molecular (DM) surgió como uno de los métodos pioneros aplicados a simulación fluidos por Alder, Wainwright y Rahman a finales de la década de 1950 y principios de la de 1960.

Con más de setenta años desde su nacimiento, la dinámica molecular se ha convertido en una de las técnicas más importantes y que ha sido usada ampliamente para el estudio de la estructura y dinámica de macromoléculas, líquidos, sólidos, entre otros sistemas complejos en química, biología, física estadística y ciencia de materiales [56]. Además, los avances tecnológicos realizados en supercomputadores durante la última década, ha permitido la aplicación de DM a problemas más complejos y realistas gracias a la gran capacidad de cómputo que estos supercomputadores poseen. Es así como hoy en día se tiene un

entendimiento más profundo de dichos sistemas gracias al uso de complejos algoritmos procesados por supercomputadores.

2.4.2 Definición

La dinámica molecular es una técnica de simulación computacional que permite la predicción de la evolución temporal de un sistema particular en interacción con su entorno u otros sistemas. Para lograrlo se requiere generar trayectorias atómicas del sistema a través de la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton para un potencial interatómico específico que también está definido por condiciones iniciales y de frontera.

Por otra parte, se cuenta con una compleja red de sustancias químicas cuya evolución es fundamental a nivel de dinámica molecular. Por ejemplo, las proteínas y los ácidos nucleicos se pliegan (adoptando una estructura consistente con su función), los iones se transportan a través de las membranas, las enzimas desencadenan cascadas de reacciones químicas, etc.

Por último, los avances revolucionarios en tecnología informática y mejoras algorítmicas han hecho que DM se convierta en una herramienta valiosa en muchas áreas como la física, química y ciencias de la vida. De esta forma, hoy en día somos capaces de realizar simulaciones usando computadoras más grandes, rápidas, potentes y complejas para la exploración estos sistemas [57] [58] [59] [60].

2.4.3 Método de la dinámica molecular

La dinámica molecular como técnica nos permite calcular las propiedades de transporte y equilibrio de sistemas clásicos compuestos por un gran número de partículas. Dicha técnica se enfatiza en lograr que el movimiento de las partículas obedezca las leyes de la mecánica clásica. Para esto, se estudia la evolución en el tiempo de cada partícula del sistema conforme se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton.

Para realizar un cálculo usando este método se debe tener en mente el siguiente protocolo [61]:

- Minimización de energía: Normalmente las estructuras iniciales que se crean en los simuladores poseen energías mucho mayores a las que tendría un objeto real, por esta razón, se utilizan algoritmos para calcular las posiciones y fuerzas originales con el objetivo de optimizarlas y que sean más realistas.
- Equilibrio: Se resuelven las ecuaciones de movimiento del sistema hasta que las propiedades del sistema se estabilizan y no varían con el tiempo. Aquí la propiedad más importante es energía total del sistema.
- Producción: Nos referimos a las mediciones que se utilizan para los cálculos computacionales, puesto que el sistema ya se encuentra en el equilibrio.

El método de dinámica molecular también se basa en el balance detallado, la hipótesis ergódica y en que el tiempo promedio no dependa de las condiciones iniciales de la simulación. Sin embargo, en términos generales esto no siempre se cumple ya que los cálculos de este método se realizan bajo los principios clásicos de la mecánica estadística como NPT y NVT. Por lo tanto, no se puede predecir a exactitud el comportamiento que tendrá el sistema en cualquier momento, sino más bien se obtienen

predicciones estadísticas [62]. Más detalles acerca de simulaciones en otros ensambles menos comunes, así como algoritmos para su implementación y ejemplos, se pueden encontrar en [62].

2.4.4 El algoritmo LEAP-FROG

Para empezar, vamos a definir el método del punto medio, cuyo algoritmo es análogo al de LEAP-FROG. El método de punto medio es usado para resolver ecuaciones diferenciales numéricamente. El nombre del método viene de su funcionamiento, donde la aproximación de la pendiente entre dos puntos de una función (x_0, f_0) y (x_1, f_1) es mucho mejor si es calculada en el punto medio, $f_{\frac{1}{2}}$, que en cualquier extremo.

Con esta idea en mente se puede diseñar un método simple y elegante para integrar las ecuaciones de movimiento de Newton. Para este caso, ventajosamente contamos con la propiedad de que la ecuación para $dxdt$ no involucra a x y la ecuación para $dvdt$, donde v es la velocidad, no implica v (asumiendo fuerzas independientes de la velocidad). Explícitamente, las ecuaciones de movimiento para un solo grado de libertad son:

$$dxdt = v, \quad (2.1)$$

$$dvdt = F(x) = -dU(x)dx, \quad (2.2)$$

donde $F(x)$ es la fuerza sobre la partícula cuando está en x , $U(x)$ es la energía potencial.

Cabe recalcar que por simplicidad se ha establecido la masa igual a la unidad, donde para restablecer la masa se reemplaza F por F/m en donde sea necesario.

Observando la ecuación (2.1), nos damos cuenta de que es una aproximación del método de Euler,

$$x_1 = x_0 + h \cdot v_0$$

donde, como de costumbre, h es el intervalo entre pasos de tiempo.

No obstante, es posible tener una mejor aproximación al reemplazar v por su valor en el punto medio del intervalo, es decir:

$$x_1 = x_0 + h \cdot v_{\frac{1}{2}}$$

Evidentemente, todavía no conocemos la $v_{\frac{1}{2}}$, entonces nos preguntamos ¿cómo es posible usar este método?

Por ahora, supongamos que podemos obtener $v_{\frac{1}{2}}$ de alguna manera. Entonces ya podemos aplicar inmediatamente una regla similar a la bien conocida regla del punto medio a nuestra ecuación (2.2) para así calcular el siguiente paso que evoluciona con el tiempo, es decir:

$$v_{\frac{3}{2}} = \frac{1}{2} + h \cdot f(x_1)$$

Finalmente, la fórmula básica de integración para aplicar algoritmo de Leapfrog es [63]:

$$\begin{aligned}x_{n+1} &= x_n + h \cdot v_n + \frac{1}{2} \\v_n + \frac{3}{2} &= \frac{1}{2} \cdot h \cdot F(x_{n+1})\end{aligned}$$

2.4.5 Ensembles

NVT

Los ensembles NVT (Ensamble de Número de Partículas, Volumen y Temperatura) son utilizados en simulaciones de dinámica molecular para estudiar el comportamiento de sistemas moleculares en condiciones de número de partículas constante, volumen constante y temperatura constante [64].

En la dinámica molecular, se modela un sistema molecular mediante la interacción de partículas individuales (átomos o moléculas) que se mueven de acuerdo con las fuerzas y las interacciones entre ellas. En el ensemble NVT, se fija el número de partículas y el volumen del sistema, pero se permite que la temperatura varíe.

En un ensemble NVT, se controla y mantiene constante la temperatura del sistema utilizando un termostato. El termostato aplica y ajusta las velocidades de las partículas en la simulación de manera que la energía cinética promedio se mantenga a la temperatura deseada [65]. Esto permite simular el comportamiento del sistema a una temperatura específica y estudiar cómo las propiedades y la dinámica molecular se ven afectadas por esa temperatura.

1. Termostato de Nosé-Hoover Este termostato fue originalmente introducido por Nosé y posteriormente desarrollado por Hoover. La idea es introducir una variable dinámica ficticia de fricción, ξ , la cual acelera o disminuye la velocidad de las partículas hasta que la temperatura sea igual a la deseada [66].

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} - \frac{p\xi}{Q} \frac{dr_i}{dt}$$

donde Q es el llamado parámetro de masas, el cual depende de la temperatura de referencia escogida, T_0 , y del periodo de las fluctuaciones de temperatura en el equilibrio τ_T

$$Q = \frac{\tau_T^2 T_0}{4\pi^2}$$

y donde p es el momento asociado al parámetro de fricción ξ , el cual dependerá de la diferencia entre la temperatura real del sistema en el instante t y la temperatura de referencia

$$\frac{dp\xi}{dt} = (T(t) - T_0)$$

Las ecuaciones de movimiento modificadas por este termostato son reversibles en el tiempo. Sin embargo, las fluctuaciones de temperatura que genera pueden llegar a ser casi periódicas.

2. Termostato de Berendsen En este termostato, el sistema se encuentra acoplado a un baño térmico externo cuya temperatura se encuentra fijada a la temperatura de interés. En este caso, las velocidades de cada partícula serán reescaladas para ajustar la temperatura del sistema. El reescalado dependerá tanto del parámetro de acoplamiento, τ , como de la diferencia entre la temperatura real del sistema (T) y la temperatura del baño térmico (T_0).

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_0 - T(t))$$

Un inconveniente de este termostato es que, formalmente, el colectivo generado no es estrictamente un colectivo canónico debido a que no permite que la energía cinética pueda fluctuar.

3. Termostato de reescalado de velocidades. Este termostato es esencialmente igual al termostato de Berendsen más un término estocástico (aleatorio) que asegura una correcta distribución de la energía cinética, la cual es regulada mediante la siguiente expresión:

$$dK = (K_0 - K) \frac{dt}{\tau_T} + 2\sqrt{\frac{KK_0}{N_f}} \frac{dW}{\sqrt{\tau_T}} \quad (2.3)$$

donde K y K_0 son la energía cinética real del sistema y la energía cinética del sistema a la temperatura de referencia respectivamente, N_f es el número de grados de libertad y dW es un tipo de proceso estocástico (aleatorio) que se usa para asegurar un correcto muestreo del colectivo canónico [66].

El ensamble NVT es ampliamente utilizado en la dinámica molecular para estudiar sistemas en equilibrio térmico, donde la temperatura es un parámetro clave. Permite investigar propiedades termodinámicas como la difusión, la viscosidad, la conductividad térmica y la capacidad calorífica [67], así como la cinética de reacciones y eventos moleculares.

Es importante tener en cuenta que en un ensamble NVT, la presión no se controla explícitamente. Si la presión es una variable de interés, se deben utilizar ensambles como el ensamble NPT (Número de Partículas, Presión y Temperatura constante) donde la presión se controla junto con la temperatura.

Los ensambles NVT en simulaciones de dinámica molecular son útiles para investigar el comportamiento de sistemas moleculares a una temperatura constante, manteniendo el número de partículas y el volumen constantes. Permiten estudiar propiedades termodinámicas y cinéticas del sistema en equilibrio térmico y proporcionan información valiosa sobre la dinámica molecular y las propiedades emergentes a una temperatura específica.

NPT

Los ensambles NPT (Ensamble de Número de Partículas, Presión y Temperatura) son utilizados en simulaciones de dinámica molecular para estudiar el comportamiento de sistemas moleculares en condiciones de número de partículas constante, presión constante y temperatura constante [68].

En la dinámica molecular, se modela un sistema molecular mediante la interacción de partículas individuales (átomos o moléculas) que se mueven de acuerdo con las fuerzas y las interacciones entre ellas. En el ensamble NPT, se fija el número de partículas y la temperatura del sistema, pero se permite que la presión varíe.

En un ensamble NPT, se controla y mantiene constante tanto la temperatura como la presión del sistema. Para lograr esto, se utilizan algoritmos de termostato para mantener la temperatura constante y algoritmos de barostato para ajustar el volumen del sistema y mantener la presión constante.

El control de la presión en el ensamble NPT es especialmente importante cuando se estudian sistemas en los que la presión juega un papel significativo, como en la simulación de sistemas en fase líquida o gaseosa. Permite estudiar propiedades termodinámicas relacionadas con la presión, como la densidad, la compresibilidad y las propiedades de transporte.

Al mantener constante tanto la temperatura como la presión, el ensamble NPT proporciona una descripción más realista de las condiciones de equilibrio termodinámico de los sistemas moleculares [69]. Esto permite estudiar el comportamiento de los sistemas en condiciones más cercanas a las experimentales y explorar fenómenos que dependen de la presión, como cambios de fase, transiciones de estructura y comportamiento de solvatación.

Es importante tener en cuenta que, al usar un ensamble NPT, el volumen del sistema puede cambiar durante la simulación para mantener la presión constante. Esto implica que el sistema puede expandirse o contraerse según las condiciones de presión y temperatura.

Los ensambles NPT en simulaciones de dinámica molecular son útiles para estudiar sistemas moleculares en condiciones de número de partículas constante, presión constante y temperatura constante. Permiten investigar propiedades termodinámicas y fenómenos dependientes de la presión, brindando una descripción más realista del equilibrio termodinámico y proporcionando información valiosa sobre el comportamiento de sistemas en fase líquida o gaseosa.

2.5 Códigos de dinámica molecular

En la actualidad se disponen de códigos de dinámica molecular como LAMMPS, DL_POLY, NAMD, GROMACS entre otros. A continuación se hace una breve descripción del código utilizado en este trabajo.

2.5.1 GROMACS: Descripción

GROMACS (GRONingen Machine for Chemical Simulations) es un popular paquete de software de dinámica molecular utilizado para simular sistemas moleculares a nivel atómico. Fue desarrollado por un equipo de investigadores de la Universidad de Groningen en los Países Bajos y actualmente es ampliamente utilizado en la comunidad científica.

El código de GROMACS está diseñado para realizar simulaciones de dinámica molecular de sistemas biológicos, químicos y de materiales. Proporciona una amplia gama de funcionalidades y herramientas para llevar a cabo cálculos de alta precisión y eficiencia.

A continuación, se describen algunas características y funcionalidades clave del código de GROMACS:

Integradores de ecuaciones de movimiento: GROMACS ofrece varios integradores numéricos para resolver las ecuaciones de movimiento de las partículas en un sistema molecular. Incluye integradores de Verlet, Leapfrog y Velocity-Verlet, entre otros, que permiten simular el comportamiento dinámico de las partículas a través del tiempo.

Potenciales de interacción: GROMACS incorpora una amplia gama de potenciales de interacción, incluyendo potenciales de Lennard-Jones, Coulomb y restricciones de enlace. Estos potenciales permiten describir las interacciones entre átomos y moléculas, así como las restricciones estructurales en el sistema.

Algoritmos de termostato y barostato: GROMACS proporciona algoritmos de termostato y barostato para controlar la temperatura y la presión del sistema durante la simulación. Estos algoritmos incluyen el termostato de acoplamiento de Berendsen y el termostato de Langevin, así como el barostato de Berendsen y el barostato de Parrinello-Rahman, entre otros.

Cálculo de propiedades termodinámicas: GROMACS permite calcular una variedad de propiedades termodinámicas durante la simulación, como energías, temperaturas, presiones, densidades, difusión y coeficientes de difusión, entre otros. Estas propiedades proporcionan información importante sobre el equilibrio y las propiedades macroscópicas del sistema.

Paralelización y eficiencia computacional: GROMACS está diseñado para aprovechar al máximo los recursos computacionales modernos. Utiliza técnicas de paralelización altamente eficientes para distribuir la carga de trabajo en múltiples procesadores o nodos de computadora, lo que permite realizar simulaciones de sistemas moleculares de gran tamaño en tiempos razonables.

Interfaz de línea de comandos y GUI: GROMACS proporciona tanto una interfaz de línea de comandos como una interfaz gráfica de usuario (GUI) para configurar y ejecutar simulaciones. La interfaz de línea de comandos ofrece una gran flexibilidad y control sobre los parámetros de simulación, mientras que la GUI simplifica el proceso de configuración y visualización de los resultados de la simulación.

GROMACS es ampliamente utilizado en la investigación científica y se ha utilizado para investigar una amplia gama de sistemas, desde proteínas y lípidos hasta polímeros y materiales nanoestructurados [70]. Su eficiencia, precisión y funcionalidades avanzadas lo convierten en una herramienta poderosa para la simulación y el estudio de sistemas moleculares complejos.

2.5.2 GROMACS: Input, Output, auxiliares

En GROMACS, los archivos de entrada, salida y auxiliares desempeñan un papel crucial en la configuración de las simulaciones, el almacenamiento de los resultados y la ejecución de tareas adicionales. Aquí hay una descripción de estos tipos de archivos en GROMACS:

Archivos de entrada:

Archivo de topología (archivo .top): El archivo de topología especifica la estructura molecular del sistema a simular, incluyendo los átomos, los tipos de átomos, los enlaces, las interacciones no enlazantes, las restricciones, la información sobre los solventes, entre otros. Este archivo se crea utilizando programas como GROMACS pdb2gmx, que convierte una estructura de proteína en un formato reconocible por GROMACS.

Archivo de coordenadas (archivo .gro o .pdb):

El archivo de coordenadas contiene las coordenadas atómicas iniciales del sistema. Puede ser un archivo .gro (formato específico de GROMACS) o un archivo .pdb (formato estándar de la estructura de proteínas). Este archivo se genera utilizando programas de modelado molecular o puede ser extraído de bases de datos de estructuras.

Archivo de parámetros de simulación (archivo .mdp):

El archivo de parámetros de simulación contiene las configuraciones específicas de la simulación, como el tiempo de simulación, el paso de tiempo, la temperatura, la presión, los métodos de integración, los algoritmos de termostato y barostato, entre otros. Este archivo se crea y se modifica según los requisitos específicos de la simulación.

Archivos de salida:

Archivo de trayectoria (archivo .xtc o .trr): El archivo de trayectoria almacena las coordenadas atómicas y la información de velocidad del sistema a lo largo de la simulación. Puede ser un archivo .xtc (formato comprimido y liviano) o un archivo .trr (formato completo). Estos archivos se utilizan para el análisis posterior de la trayectoria de la simulación.

Archivo de energía (archivo .edr):

El archivo de energía almacena información sobre las energías potenciales, cinéticas y totales del sistema durante la simulación. Proporciona datos sobre la evolución de la energía a lo largo del tiempo y se utiliza para el análisis y la validación de la simulación.

Archivo de estructura (archivo .gro o .pdb):

Después de una simulación, se pueden generar archivos de estructura que contienen las coordenadas finales del sistema. Estos archivos son útiles para visualizar y analizar la estructura del sistema en diferentes momentos de la simulación.

Archivos auxiliares:

Archivos de índice (archivo .ndx): Los archivos de índice se utilizan para agrupar átomos o residuos específicos del sistema en conjuntos lógicos. Estos conjuntos se pueden utilizar para aplicar restricciones, calcular propiedades específicas o realizar análisis especializados en subconjuntos del sistema.

Archivos de parámetros adicionales (archivo .itp):

Los archivos .itp contienen parámetros adicionales que no están presentes en el archivo de topología principal. Pueden contener información sobre moléculas pequeñas, lípidos, iones o modificaciones

específicas de proteínas. Estos archivos se incluyen en el archivo de topología principal para proporcionar los parámetros necesarios para la simulación.

Estos son algunos ejemplos de los archivos de entrada, salida y auxiliares utilizados en GROMACS. La configuración y el uso de estos archivos dependen de los requisitos específicos de la simulación y del tipo de sistema molecular que se esté estudiando.

2.6 Esquema de simulación

A continuación, se presenta un esquema general de simulación para realizar una simulación de dinámica molecular utilizando GROMACS:

2.6.1 Preparación del sistema:

Obtener la estructura molecular del sistema de interés, que puede ser una proteína, un lípido, un polímero u otro tipo de molécula. Preparar la estructura inicial del sistema, que incluye la adición de solvente si es necesario. Asignar tipos de átomos, cargas y parámetros de fuerza a los átomos de la estructura [71]. Generar el archivo de topología (.top) y el archivo de coordenadas (.gro o .pdb) del sistema utilizando herramientas como pdb2gmx.

2.6.2 Definir los parámetros de simulación:

Crear un archivo de parámetros de simulación (.mdp) para especificar los detalles de la simulación, como el tipo de ensamble (NVT, NPT), el paso de tiempo, el tiempo total de simulación, la temperatura, la presión, los métodos de integración, los algoritmos de termostato y barostato, entre otros.

2.6.3 Minimización de energía:

Realizar una etapa de minimización de energía para relajar la estructura y eliminar posibles tensiones o colisiones [72]. Esto se logra mediante algoritmos como el de Descenso de Gradiente Conjugado (CG) o el de Steepest Descent.

2.6.4 Equilibración:

Realizar una etapa de equilibración en la cual se permite que el sistema alcance la temperatura y presión deseadas. Esto se logra acoplando el sistema a un termostato y/o barostato, aplicando restricciones y permitiendo que las moléculas se muevan y ajusten su posición y velocidad.

2.6.5 Producción:

En esta etapa de la simulación es donde se calculan las propiedades termodinámica, de transportes o configuraciones de interés del sistema de estudio.

2.6.6 Análisis de resultados:

Analizar los resultados de la simulación utilizando herramientas como `gmx energy`, `gmx rms`, `gmx rdf`, entre otras, para calcular y visualizar propiedades termodinámicas, movimientos moleculares, distribuciones radiales de pares, entre otros análisis relevantes.

2.6.7 Validación y iteración:

Comparar los resultados de la simulación con datos experimentales o con resultados de simulaciones previas para validar y refinar el modelo. En caso de ser necesario, iterar el proceso de simulación ajustando parámetros y condiciones hasta obtener resultados consistentes y confiables.

Metodología

A continuación se describe y detalla cómo se realiza el presente trabajo y las simplificaciones y consideraciones.

La determinación del ángulo de contacto se hace mediante técnicas de simulación computacional. En este caso particular, se usa la técnica de dinámica molecular, la cual en forma resumida: consiste en resolver la ecuación de movimiento de Newton para un sistema de partículas que interactúan mediante fuerzas conservativas, es decir, fuerzas que se derivan de un potencial que depende de la posición relativa de las partículas del sistema y no del tiempo o velocidad.

Las simulaciones de dinámica molecular se realizan en el software Gromacs. Adicionalmente se emplean programas auxiliares y "script" de elaboración propia para preparar los "inputs" necesarios y llevar a cabo dichas simulaciones.

Para realizar las simulaciones en dinámica molecular se sigue los siguientes pasos:

1. Preparación de *inputs*.
2. Realización de las simulaciones
 - (a) Minimización
 - (b) Equilibración
 - (c) Producción
3. Post-procesamiento y cálculos de propiedades

Antes de entrar en los detalles de las simulaciones, primero se describen los sistemas de estudio.

3.1 Sistemas de estudio: Modelos moleculares

El principal sistema a estudiar es la mezcla de heptano y tolueno denominada **heptol**. El heptol se mezcla con dióxido de carbono (CO_2) y se determina el ángulo de contacto de sobre una superficie de grafito. La mezcla considera variaciones en la composición del heptol, mientras que la concentración de

CO_2 permanece constante. Dicha variación de los componentes se asigna un nombre y se observa en la siguiente tabla:

Denominación	Fracción de heptano	Heptano (Nº Moléculas)	Tolueno (Nº Moléculas)
Heptol 100	0%	0	10000
Heptol 75	25%	2500	7500
Heptol 50	50%	5000	5000
Heptol 25	75%	7500	2500
Heptol 0	100%	10000	0

Tabla 3.1: Variación de la composición del heptol.

La cantidad de moléculas que se consideran de CO_2 es 3500 y la caja de simulación propuesta es $50 \times 50 \times 15 \text{ nm}^3$ y la temperatura de trabajo es 344.15 K, de manera que el ángulo de contacto se determina a partir de un colectivo **NVT**.

3.1.1 Parámetros moleculares de SAFT- γ Mie EoS

La selección de estos modelos moleculares se hace porque interesa determinar propiedades volumétricas que dependen principalmente de interacciones intermoleculares, y la información que pueda aportar las interacciones intramoleculares como por ejemplo el potencial de los ángulos o enlaces no es de interés en el presente TFM. Dado que se consideran menos grados de libertad, las simulaciones se hacen en menos tiempos y se pueden incluir en la caja de simulación mayor número de partículas. Las propiedades que se requieren calcular son: la densidad para validar los modelos moleculares propuestos y el ángulo de contacto que es la propiedad principal de estudio.

A continuación se detallan los parámetros de los modelos moleculares utilizados en el presente trabajo.

The molecular parameters of the SAFT γ Mie EoS					
Compuesto	m_s	$\frac{\epsilon}{K_B} [K]$	$\sigma \text{ \AA}$	λr	λa
CO_2	2	194,94	2,848	14,650	6,00
Heptano	2	436,13	4,766	23,807	6,00
Tolueno	2	411,87	4,266	16,950	6,00
Grafito		28	3,400	12	6,00

Tabla 3.2: The molecular parameters of the SAFT γ Mie EoS [73], [74]

Interacción fluido-fluido

El potencial que se emplea para determinar las interacciones entre las moléculas de los diferentes fluidos estudiados en el presente trabajo, es decir, las interacciones entre el heptano, tolueno y CO_2 se modelan mediante el potencial Mie y para ninguna molécula se consideran interacciones intramoleculares. La expresión matemática del **potencial intermolecular Mie** es:

$$U^{Mie}(r_{ij}) = C_{ij}\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{\lambda_{ij}^r} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{\lambda_{ij}^a} \right] \quad (3.1)$$

donde:

$$C_{ij} = \left(\frac{\lambda_{ij}^r}{\lambda_{ij}^r - \lambda_{ij}^a} \right) \left(\frac{\lambda_{ij}^r}{\lambda_{ij}^a} \right)^{\lambda_{ij}^a / (\lambda_{ij}^r - \lambda_{ij}^a)} \quad (3.2)$$

Reglas de mezcla para los parámetros moleculares de SAFT γ Mie EoS

Para considerar las interacciones de diferentes especies se utilizan las siguientes reglas de mezclas para determinar los parámetros cruzados del potencial Mie:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{ij}}{2} \quad \epsilon_{ij} = \frac{\sqrt{\sigma_{ij}^3 \sigma_{jj}^3}}{\sigma_{ij}^3} \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{ij}} \quad (\lambda_{ij} - 3) = \sqrt{(\lambda_{ii} - 3)(\lambda_{ij} - 3)}$$

En la siguiente tabla 3.3 se muestran los parámetros de interacción de las diferentes moléculas con ella misma y con otras moléculas, es decir, los parámetros cruzados.

Mix	$\sigma(nm)$	$\frac{\epsilon}{K_B} [K]$	λ_r	λ_a
Hep-Hep	0,4766	436,1300	23,8070	6,0000
Tol-Tol	0,4266	411,8700	16,9500	6,0000
$CO_2 - CO_2$	0,3741	353,5500	23,000	6,0000
Hep-Tol	0,4516	423,1765	20,0369	6,0000
Hep- CO_2	0,4254	389,8144	23,3995	6,0000
Tol- CO_2	0,4003	380,7763	19,7033	6,0000

Tabla 3.3: Parámetros de interacción para el modelo de grano grueso con potencial Mie

Interacción fluido-superficie

Dada la dificultad de armar la estructura cristalina del grafito, se propone simular la interacción con el sólido, se propone un potencial de pared integrado [38]. La interacción molécula-superficie se considera puramente atractivo, es decir [75].

En esta parte como aproximación inicial se propone modelar la interacción del sólido-fluido con un potencial integrado, en este caso particular se usa el potencial Steele-Mie [76].

El potencial Steele-Mie es una extensión del potencial Steele 10-4-3, el cual se deriva de utilizar el potencial Mie, en lugar del potencial Lennard-Jones.

$$\langle U_{wf}^{SteeleMie}(D_i) \rangle = 2\pi\rho_s C_{ij}\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^2 \Delta [k_1 + k_2 + k_3] \quad (3.3)$$

donde:

$$k_1 = \frac{1}{(\lambda_{ij}^r - 2)} \left(\frac{\sigma_{ij}}{D_i} \right)^{\lambda_{ij}^r - 2}$$

$$k_2 = -\frac{1}{(\lambda_{ij}^a - 2)} \left(\frac{\sigma_{ij}}{D_i} \right)^{\lambda_{ij}^a - 2}$$

$$k_3 = -\frac{\sigma_{ij}^{\lambda_{ij}^a - 2}}{(\lambda_{ij}^a - 2) (\lambda_{ij}^a - 3) \Delta (D_i + \alpha \Delta)^{\lambda_{ij}^a - 3}}$$

3.2 Preparación de inputs

3.2.1 Archivo de Configuraciones

Para el software Gromacs se requieren tres archivos para realizar una simulación: El archivo de configuración, el cual contiene la las posiciones de todas las moléculas o partículas a estudiar. Su elaboración se hace de la siguiente manera:

- Software MOLDEN: Se genera una partícula del modelo molecular a usar de cada una las especies que está presente en sistemas de estudio. Se escribe un archivo con extensión ".xyz", en el cual se plasma la posición los ejes de coordenadas "X", "Y" y "Z", para cada uno de los sitios de interacción que conforman el modelo molecular seleccionado, para efectos de explicación se supone que el archivo generado es denominado "oneMOL.xyz" y tiene la siguiente información.
- Con herramientas de procesamiento de Gromacs, cambia el formato del archivo de posiciones al formato .gro con la siguiente instrucción:

```
gmx editconf -f oneMOL.xyz -o oneMOL.gro
```

También con estas herramienta se arma el archivo de configuración de la cantidad total de moléculas y el tamaño de la caja de simulación con la instrucción:

```
gmx insert-molecules -ci oneMOL.gro -nmol 2500 -box 20 20 15 -o conf.gro.
```

3.2.2 Archivo de parámetros de la simulación

Dado que el potencial Mie no está incluido en el paquete de simulación Gromacs, este, se debe dar al código tabulado, el cual debe adaptar a la siguiente ecuación:

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} f(r_{ij}) + Cg(r_{ij}) + Ah(r_{ij}) \quad (3.4)$$

Dependiendo de la forma del potencial de interacción, la forma matemática de los términos que componen el potencial a tabular toman diferente expresiones.

Potencial Mie para fluido-fluido

En este caso A y C tienen la siguiente forma consideran el potencial Mie:

$$C = \left(\frac{\lambda_{ij}^r}{\lambda_{ij}^r - \lambda_{ij}^a} \right) \left(\frac{\lambda_{ij}^r}{\lambda_{ij}^a} \right)^{\lambda_{ij}^a / (\lambda_{ij}^r - \lambda_{ij}^a)} \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{\lambda_{ij}^r} \quad (3.5)$$

$$A = \left(\frac{\lambda_{ij}^r}{\lambda_{ij}^r - \lambda_{ij}^a} \right) \left(\frac{\lambda_{ij}^r}{\lambda_{ij}^a} \right)^{\lambda_{ij}^a / (\lambda_{ij}^r - \lambda_{ij}^a)} \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{\lambda_{ij}^a} \quad (3.6)$$

En cuanto a la parte espacial quedan de la siguiente manera:

$$g_{ij} = -\frac{1}{r_{ij}^{\lambda_{ij}^r}} \quad (3.7)$$

$$g'_{ij} = \frac{\lambda_{ij}^r}{r_{ij}^{\lambda_{ij}^r + 1}} \quad (3.8)$$

$$h_{ij} = \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{\lambda_{ij}^a} \quad (3.9)$$

$$h'_{ij} = \left(\frac{-\lambda_{ij}^a}{r_{ij}} \right)^{\lambda_{ij}^a + 1} \quad (3.10)$$

Potencial Steele-Mie fluido-sólido

A diferencia del caso anterior A y C adopta otra expresión matemática puesto que cambia el potencial de interacción, quedando de la siguiente manera:

$$A_{wf} = 2\pi\rho_s C_{ij} \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^2 \Delta \left(\frac{\sigma_{ij}^{\lambda_{ij}^r - 2}}{\lambda_{ij}^r - 2} \right) \quad (3.11)$$

$$C_{wf} = 2\pi\rho_s C_{ij} \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^2 \Delta \left(\frac{\sigma_{ij}^{\lambda_{ij}^a - 2}}{\lambda_{ij}^a - 2} \right) \quad (3.12)$$

En cuanto a la parte espacial quedan de la siguiente manera:

$$h_{wf}(D_i) = \left(\frac{1}{D_i} \right)^{\lambda_{ij}^r - 2} \quad (3.13)$$

$$h'_{wf}(D_i) = (\lambda_{ij}^r - 2) \left(\frac{1}{D_i} \right)^{\lambda_{ij}^r - 1} \quad (3.14)$$

$$g_{wf}(D_i) = - \left(\frac{1}{D_i} \right)^{\lambda_{ij}^a - 2} - \frac{1}{(\lambda_{ij}^a - 3) \Delta (D_i + \alpha \Delta)^{\lambda_{ij}^a - 3}} \quad (3.15)$$

$$g'_{wf}(D_i) = (\lambda_{ij}^a - 2) \left(\frac{1}{D_i} \right)^{\lambda_{ij}^a - 1} + \frac{1}{\Delta (D_i + \alpha \Delta)^{\lambda_{ij}^a - 2}} \quad (3.16)$$

Con las funciones inmediatamente anterior mencionadas se elaboran las tablas utilizadas para describir el potencial de interacción intermolecular usado en el presente trabajo.

3.3 Esquema de simulaciones

3.3.1 Compuestos puros

Estudiar los compuestos que conforman sistema de interés de manera individual, comparar los datos obtenidos, por ejemplo propiedades termodinámicas PVT con datos experimentales permite validar que los modelos moleculares seleccionados son apropiados para estudiar y analizar sistemas más complejos.

En el presente trabajo se simula de manera individual el heptano, tolueno y el dióxido de carbono. Para cada compuesto se calcula la relación funcional de la densidad con respecto a la presión para la isoterma de 344.15 K.

Para cada compuesto se considera un sistema con 2000 moléculas, condiciones periódica en las tres direcciones.

- **Minimización:** se utiliza el algoritmo "*steepest descent minimization*", con una tolerancia de energía de 1 *kJ/mol/nm*, un paso de energía 0.005 y hasta 500000 pasos.
- **Equilibración:** Hay dos partes, en la primera se utiliza un colectivo **NPT**, con termostato de V-rescale y barostato de Berendsen. paso de integración de 0.01 ps, 10^5 pasos de tiempo. la segunda parte también un colectivo **NPT** cambian el termostato y el barostato, se utilizan Nose-Hoover y Parrinello-Rahman. Se mantiene el tiempo de integración y el número de pasos es 10^6 .
- **Producción:** La etapa de producción es igual a la segunda parte de la etapa de equilibración.
- **Post-procesamiento:** Se aplica la estrategia de bloques para estimar el valor medio de la densidad. Se compara con datos experimentales y se estima el error relativo de la densidad calcula con dinámica molecular y el valor reportado en la literatura.

$$ER (\%) = \frac{|\rho_{DM} - \rho_{exp}|}{\rho_{exp}} \times 100 \quad (3.17)$$

3.3.2 Sistema ternario

Para estudiar la mezcla resultan de juntar heptano, tolueno y CO_2 se utiliza un *heptol25*, es decir 25% de tolueno y 75% de heptano. Se utilizan 3600 moléculas de heptano, 900 de tolueno y 500 de CO_2 . EL punto termodinámico a considerar es una temperatura de 344.15 K y una presión de 10 bar.

El esquema de simulación es parecida a la empleada a la usada para analizar los compuestos puros, de manera que:

- **Minimización:** se utiliza el algoritmo "*steepest descent minimization*", con una tolerancia de energía de 1 kJ/mol/nm , un paso de energía 0.005 y hasta 500000 pasos.
- **Equilibración:** También hay dos parte, en la primera se utiliza un colectivo NVT, con termostato de V-rescale a una temperatura de 1000 K, con esto se busca que el sistema esté completamente mezclado y posteriormente facilite la formación de fases del sistema. Para la segunda parte se usa un colectivo $NP_{zz}T$, con $T=344.15 \text{ K}$ y 10 bar. El paso de integración de 0.002 ps, 10^8 pasos de tiempo. se utilizan Nose-Hoover y Parrinello-Rahman.
- **Producción:** Una vez que se verifica que sistema está equilibrado, se corren 5×10^6 pasos de tiempo, con 0.002 ps de tiempo de integración. Con los mismo termostato y barostato que la segunda parte que la etapa de equilibración.
- **Post-procesamiento:** En esta parte se calcula el perfil de densidades de cada uno de los compuesto que conforman la mezcla.

3.3.3 Sistema de estudio: heptol + CO_2 sobre grafito

Los resultados obtenidos a partir de este simulación son el resultado central de este trabajo, para ello, la determinación del ángulo de contacto se utilizan 3500 moléculas de CO_2 y 20000 moléculas de *heptol*, en una caja de simulación de $50 \times 50 \times 15 \text{ nm}^3$, condiciones periódicas solo en las direcciones X e Y. En la posición $Z_0 = 0.0$ se pone una pared con el potencial del grafito y en $Z_L = 15.0$ se pone una pared repulsiva para mantener las moléculas dentro de la caja de simulación. Como se mencionó anteriormente el grafito se modela de manera implícita con un potencial de interacción integrado, en este caso, el potencial de Steele-Mie.

El esquema de simulación es el siguiente:

- **Minimización:** se utiliza el algoritmo "*steepest descent minimization*", con una tolerancia de energía de 1 kJ/mol/nm , un paso de energía 0.005 y hasta 500000 pasos.
- **Equilibración:** El tiempo de simulación para esta etapa es de 50 ns, con un tiempo de integración de 0.002 ps. El termostato utilizado es Nose-Hoover. Para corroborar que el sistema esté completamente equilibrado se observará que haya la formación de una gota sobre la superficie que modela el grafito. Adicionalmente la variables monitorear, las cuales, se espera que converja a un valor dado y oscilen al rededor de dicho valor son la presión y la energía total del sistema.
- **Producción:** Verificado que el sistema llegó al equilibrio, de manera, que haya una gota, y la presión y la energía total sistema tenga un valor razonable, simulan 10 ns más en las misma condiciones que la etapa de equilibración.

3.4 Post procesamiento y cálculo de propiedades

3.4.1 Cálculo de propiedades

Para la determinación de las propiedades de interés de los diferentes sistemas y configuraciones de estudio, una vez que se determina que el sistema está completamente equilibrado, se emplea la estrategia de bloques y su correspondiente estimación de errores asociado. Para ello el siguiente procedimiento:

1. Se divide la simulación en (n_τ pasos) en M bloques, cada uno con n_b pasos de tiempo, tal que $n_\tau = Mn_b$.
2. Se calcula el promedio sobre cada bloque.

$$\langle A \rangle_b = \frac{1}{n_b} \sum A_n \quad (3.18)$$

donde la suma se extiende a todos los pasos de tiempo de cada bloque. Designa por B_k ($k = 1, \dots, M$) a dichos promedios.

3. El valor medio de los promedios de bloque:

$$\langle B \rangle = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M B_k \quad (3.19)$$

4. La varianza de los promedios de bloques es:

$$\sigma^2(B) = \langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2 \quad (3.20)$$

y para los valores medios es:

$$\sigma^2(\langle B \rangle) = \frac{\sigma^2(B)}{M} \quad (3.21)$$

Se asocia $\sigma(\langle B \rangle)$ con la desviación estándar de la media, con el error de A .

Para el presente trabajo, una vez equilibrado completamente el sistema de estudio, en la etapa de producción de la simulación, los archivos de la propiedad de interés se guarda con 1000 valores. La cantidad de bloques considerados es 20.

El cálculo de propiedades mediante la estrategia de bloques se emplea para determinar la densidad en función de la presión para los compuestos puros. También se aplica calcular la presión del sistema *heptol*, CO_2 sobre grafito.

3.4.2 Determinación del ángulo de contacto

Para la determinación del ángulo de contacto se mide directamente de la forma de la gota formada para los diferentes flancos y posteriormente se hace un promedio aritmético, para ello se sigue los siguientes pasos a partir de la configuración equilibrada del sistema:

1. Se retiran las moléculas de CO_2 para visualizar mejor la gota formada, dado que para todas las condiciones termodinámicas consideras, siempre permanece en fase gaseosa.
2. Se hace una proyección de la forma de la gota en el plano "X-Z".

3. Se mide el ángulo formado entre el eje "X" y una recta tangente a gota, partiendo desde la terminación de la gota, esto se hace tanto para el flanco derecho e izquierdo.
4. Se repiten los pasos 2 y 3, pero ahora con una proyección sobre el plano "Y-Z".
5. Se calcula un promedio aritmético y una desviación estándar con los cuatros ángulos.

Resultados y discusión

Este capítulo está dedicado a la presentación de los resultados obtenidos en este TFM, así como la discusión de los mismos. En las siguientes secciones se analizan las diferentes partes del trabajo.

4.1 Modelos Moleculares

A continuación se muestra los resultados de las simulaciones iniciales para compuestos de interés diferentes sistemas.

4.1.1 Compuestos puros

En este apartado se muestra una comparación de los resultados obtenidos con dinámica molécula a partir de los modelos de grano grueso propuesto para el heptano, tolueno y dióxido de carbono, con respecto a datos experimentales.

- **Heptano** La tabla 4.1 muestra la variación de la densidad del heptano en función de la presión, para una temperatura de 344.15 K. En la figura 4.1 se muestra gráficamente los resultados, de la cual se observa un comportamiento similar de los resultados. Se hace notorio una diferencia aproximadamente constante entre los datos experimentales y los obtenidos en este trabajo. Dicha diferencia entre resultados es menor al 1% del error relativo.
- **Tolueno** La isoterma determinada para el tolueno tiene mucha similitud que la hallada para el heptano. En la tabla 4.2 y el gráfico 4.2 se muestran los resultados obtenidos. Se evidencia una densidad del tolueno creciente con el aumento de la presión. Para el rango de presiones el estado de agregación siempre es líquido.

El error relativo de los resultados del modelo molecular del tolueno propuesto con respecto a los datos experimentales, para todas las condiciones simuladas, es menor al 0.5%.

- **Dióxido de carbono**

Tabla 4.1: Comparación de las relaciones PVT o ecuaciones de estado (EOS, del inglés Equation Of State) a 344.15 K para el heptano calculada con dinámica molecular con respecto a datos experimentales [77].

Presión (bar)	Densidad (kg/m ³)		Error Relativo [%]	Fase
	Exp	Gromacs		
1	645.75	634.56	0.8	Líquido
10	640.86	635.93	0.8	Líquido
20	642.22	637.54	0.7	Líquido
40	644.87	640.31	0.7	Líquido
60	647.42	643.10	0.7	Líquido
80	649.88	645.76	0.6	Líquido

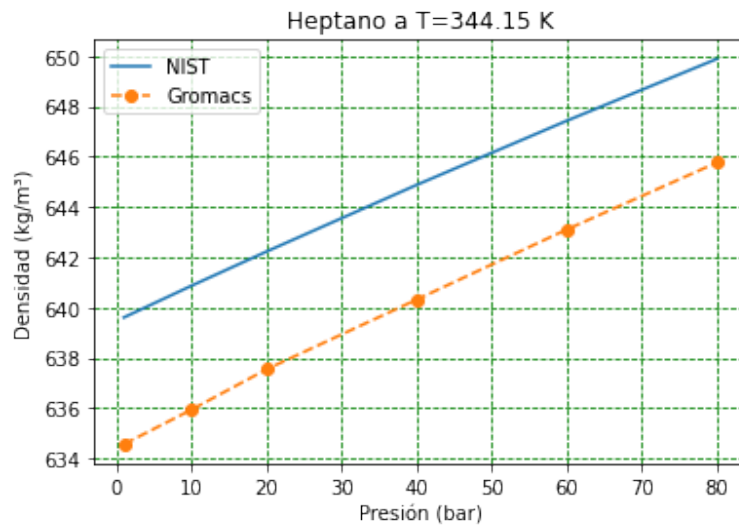


Figura 4.1: Ecuación de estado para heptano para la isoterma 344.15 K

Tabla 4.2: Comparación de la ecuación de estado a 344.15 K para el tolueno calculada con dinámica molecular con respecto a datos experimentales [78].

Presión (bar)	Densidad (kg/m ³)		Error Relativo [%]	Fase
	Exp	Gromacs		
1	818.64	815.48	0.4	Líquido
10	819.59	816.56	0.4	Líquido
20	820.64	817.78	0.3	Líquido
40	822.69	820.11	0.3	Líquido
60	824.70	822.51	0.3	Líquido
80	826.66	824.71	0.2	Líquido

Para el caso del dióxido de carbono (CO_2), también se obtienen resultados con muy buena aproximación a los datos experimentales. En la tabla 4.3 y el gráfico 4.3 se muestran dichos resultados.

De los resultados anteriores se puede concluir que los modelos moleculares para el heptano, tolueno, y CO_2 , de grano grueso propuestos reproduce con buena exactitud el comportamiento

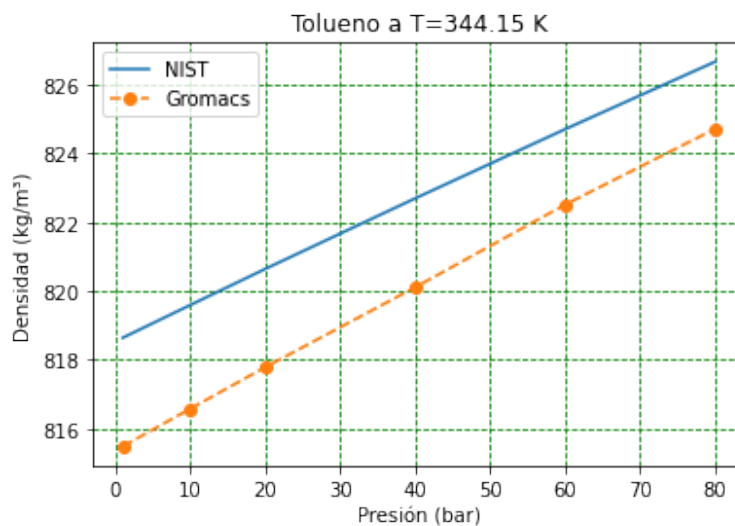


Figura 4.2: Ecuación de estado para tolueno para la isoterma 344.15 K

Tabla 4.3: Comparación de la ecuación de estado a 344.15 K para el CO_2 calculada con dinámica molecular con datos experimentales [79].

Presión (bar)	Densidad (kg/m ³)		Error Relativo [%]	Fase
	Exp	Gromacs		
1	1.54	1.60	4	Vapor
10	15.88	15.83	0.3	Vapor
20	32.84	32.61	0.7	Vapor
40	70.83	69.66	1.6	Vapor
60	116.08	112.70	3	Vapor
80	172.012	164.27	5	Vapor/supercrítico

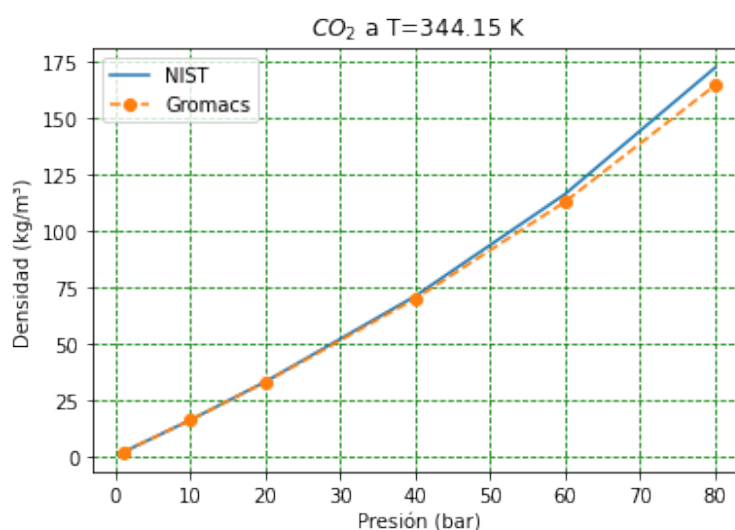


Figura 4.3: Ecuación de estado para CO_2 para la isoterma 344.15 K

volumétrico real de los fluidos de interés, con lo cual se pueda avanzar con certeza hacia el estudio de sistemas más complejos, para nuestro interés mezclas binarias, terciarias y sistemas multifásico

que incluyan sólidos que representen adecuadamente sistemas como rocas de yacimientos petrolíferos.

Teniendo presente el objetivo de determinar propiedades interfaciales, como por ejemplo tensión interfaciales en función de la composición de la mezcla y la presión a la que está sometida, al igual que el objetivo central de este trabajo que el ángulo de contacto para diferente condiciones de presión y composición del heptol.

4.1.2 Sistema ternario: Heptol + dióxido de carbono

A continuación se muestra los resultados obtenidos del estudio de la mezcla heptol más CO_2 para condiciones de temperatura y presión semejantes en los yacimientos de hidrocarburos.

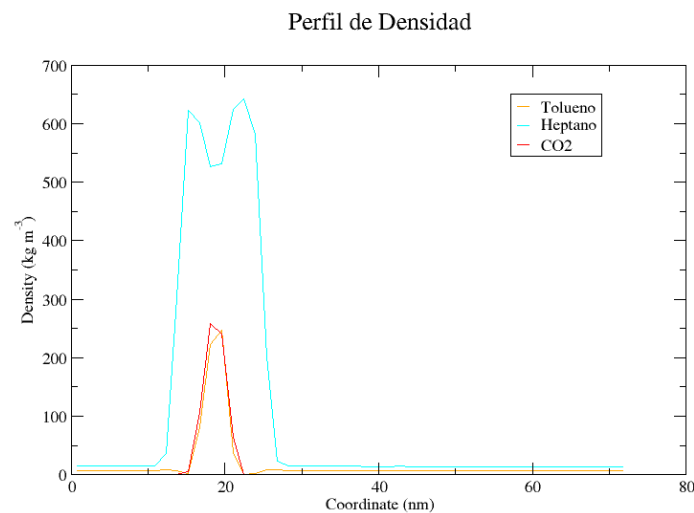


Figura 4.4: Sistema Heptol más CO_2 a 344.15 K y 10 bar

De la figura 4.5 se observa que han formado dos zonas líquidas, con lo cual se esperaba solo una.

Las propiedades que se puede hallar no son representativas del sistema real, sirve como entrenamiento para utilización de las herramientas de post-procesamiento que tiene Gromacs y software auxiliares. Por ejemplo, del sistema simulado se ha determinado el perfil de densidades en función de la coordenada "Z", de cada uno de los compuestos que forman la mezcla.

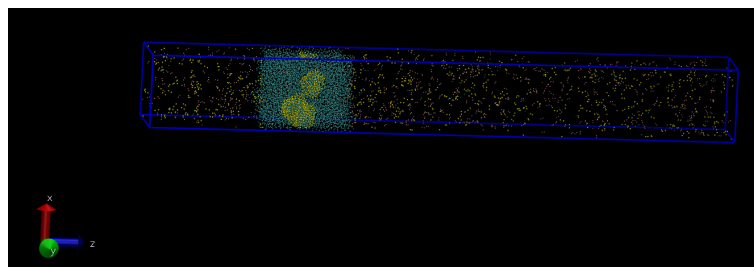


Figura 4.5: Sistema Heptol más CO_2 a 344.15 K y 10 bar

4.2 Sistema Heptol + CO_2 y sobre grafito

4.2.1 Heptol 25

Minimización y Equilibración

Partiendo de una configuración del sistema donde las partículas tienen posiciones asignadas de manera aleatoria, se hizo una minimización de energía para disminuir la energía potencial y se inició la etapa de equilibración. Luego de la etapa de equilibración, que consta de 50 ns, se observa la formación de una gota sobre la superficie de grafito (ver figura 4.6).

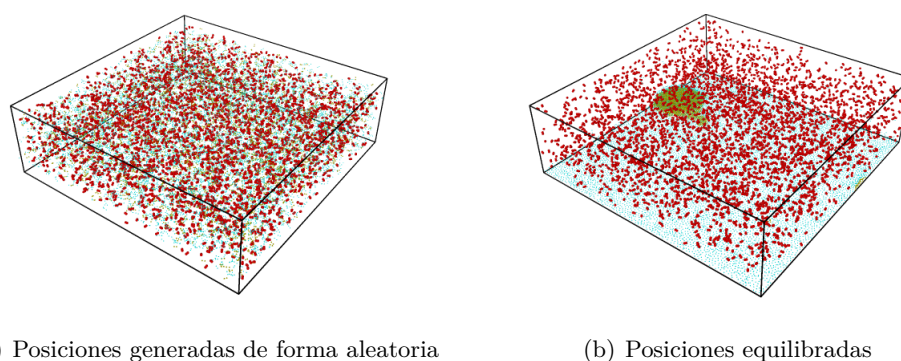


Figura 4.6: Configuraciones del sistema antes de la minimización y posterior a la equilibración

También se muestra la evolución temporal de las dos variables de control del sistema de estudio (figura 4.7), para corroborar que sistema ha alcanzado una condición de equilibrio. Las variables monitoreadas son la presión y energía total, ya que el ensamble que se usa para realizar las simulaciones es **NVT**.

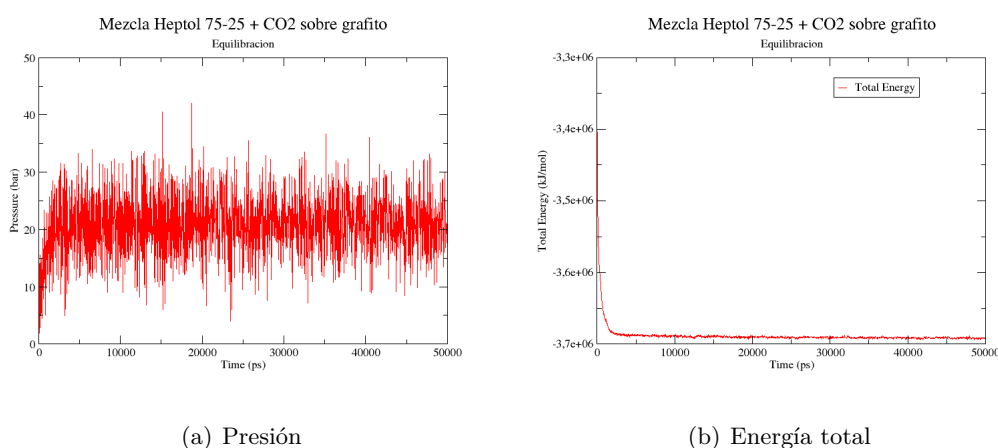


Figura 4.7: Variables de control para la etapa de equilibración para el Heptol25 sobre grafito

Analizando las variables de control del sistema de estudio, se evidencia que a partir de los 10 ns de simulación, la presión (P) fluctúa alrededor de un valor y al igual que la energía total (E_T), aunque

las fluctuaciones de la E_T son mucho menores que las de P . Posterior a los 50 ns de equilibración se puede asumir que el sistema se encuentra equilibrado.

Producción

Partiendo del hecho que el sistema se encuentra equilibrado y para facilitar el análisis de la gota de *heptol* formada sobre la superficie de grafito, adicionalmente teniendo presente que, a las condiciones termodinámicas de temperatura y presión establecidas, todo el CO_2 siempre está en la fase gaseosa, es decir, es un no condensable, se "sacan" las moléculas de CO_2 de la caja de simulación para visualizar mejor el resto del sistema, en particular la gota de *heptol*.

En la figura 4.8 se muestra el sistema sin las moléculas de CO_2 , en una vista en perspectiva: ítem a y desde una vista en el plano "X-Y" ítem b. La gota formada es principalmente del tolueno (esferas amarillas), compuesto que está en menor proporción en el *heptol*, mientras que el heptano (esfera turquesa), se organiza de manera uniforme sobre el grafito, formando una capa en toda la extensión del sólido. Esta capa de heptano también está por encima de la gota.

También es de interés destacar que la gota formada no es perfectamente simétrica, aunque con alta esfericidad. Existen unas pequeñas ramificaciones de tolueno, las cuales se podrían llegar al seno de gota si se dejarán simulando mucho más tiempo.

La presión del sistema es 21.2 ± 0.5 bar.

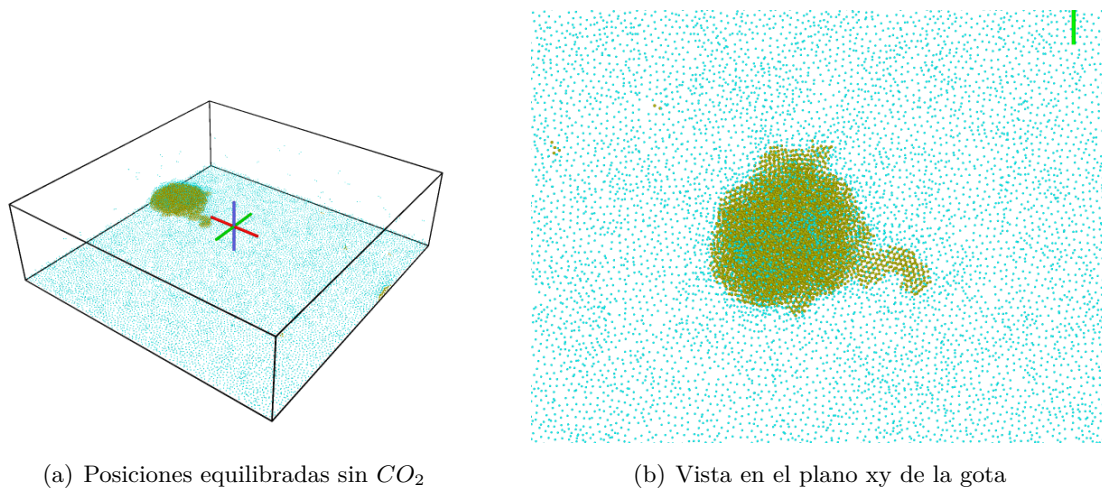


Figura 4.8: Configuraciones del sistema antes de la minimización y posterior a la equilibración

Ahora se muestra el ángulo de contacto para la gota de *heptol*, medido directamente en los flancos derecho e izquierdo de los planos "X-Z", "Y-Z".

En el plano "X-Z" (ver figura 4.9), para el flanco izquierdo el ángulo de contacto medido es 53° y para el flanco derecho es 48° .

En el plano "Y-Z" (ver figura 4.9), para el flanco izquierdo el ángulo de contacto medido es 50° y para el flanco derecho es 54° .

Como valor del ángulo de contacto promedio del *heptol25* en presencia de CO_2 sobre una superficie de grafito para una temperatura de 344.15 K y una presión de 21.2 bar es $51^\circ \pm 3^\circ$.

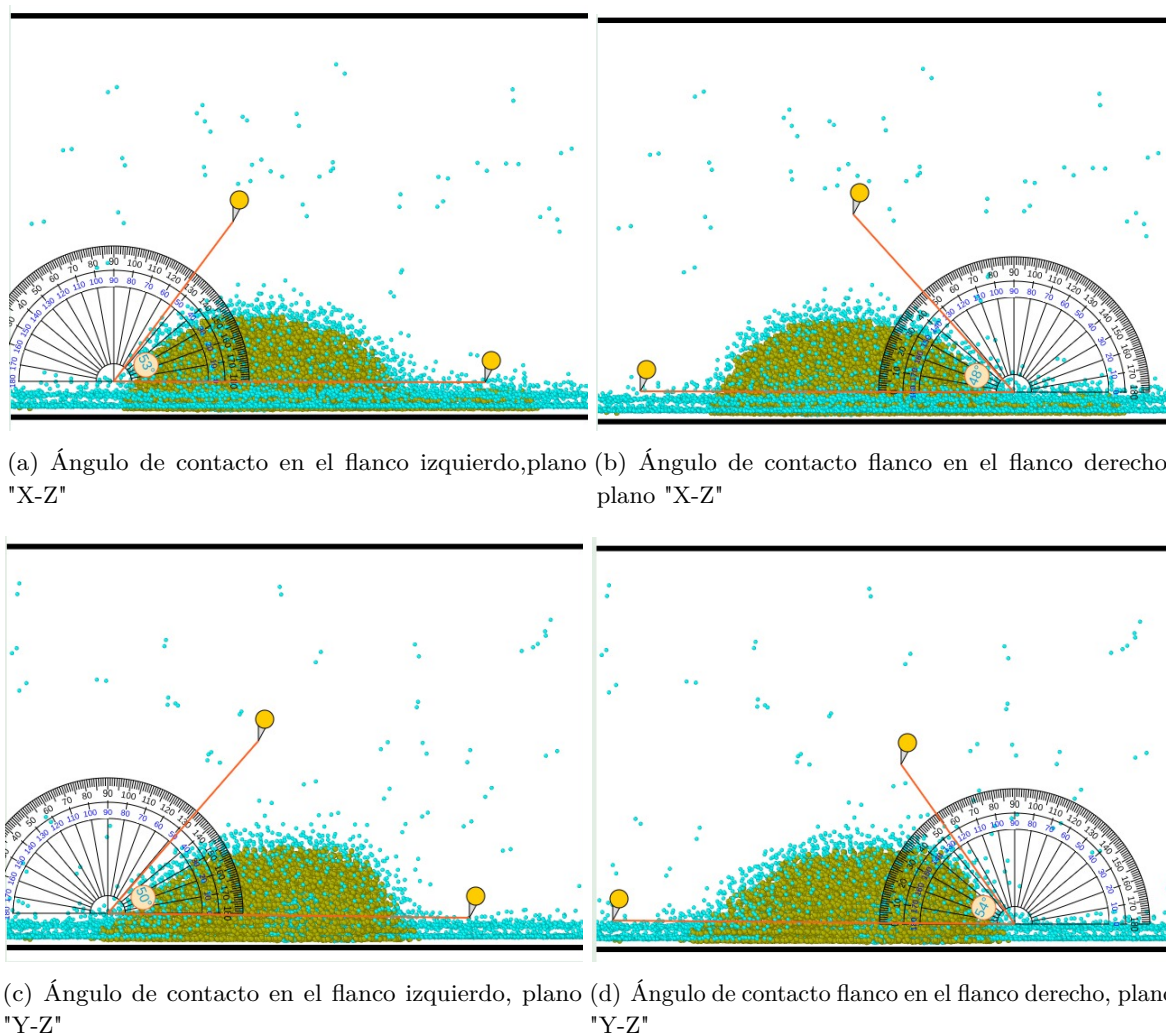


Figura 4.9: Medición del ángulo de contacto para la gota **heptol25** + CO_2 sobre grafito

Para las mezclas de *heptol50*, *heptol75* y *heptol100* se hace el mismo análisis que para *heptol25* mostrado inmediatamente antes, aunque se resaltan las particulares de cada sistema.

4.2.2 Heptol 50

Minimización y Equilibración

Partiendo de una configuración del sistema donde las partículas tienen posiciones asignadas de manera aleatoria, se hizo una minimización de energía para disminuir la energía potencial y se inició la etapa de equilibración. Luego de la etapa de equilibración, que consta de 50 ns, se observa la formación de una gota sobre la superficie de grafito (ver figura 4.10).

También se muestra la evolución temporal de las dos variables de control del sistema de estudio (figura 4.11), para corroborar que sistema ha alcanzado una condición de equilibrio. Las variables monitorizadas son la presión y energía total, ya que el ensamble que se usa para realizar las simulaciones es **NVT**.

Analizando las variables de control del sistema de estudio, se evidencia que a partir de los 10 ns de

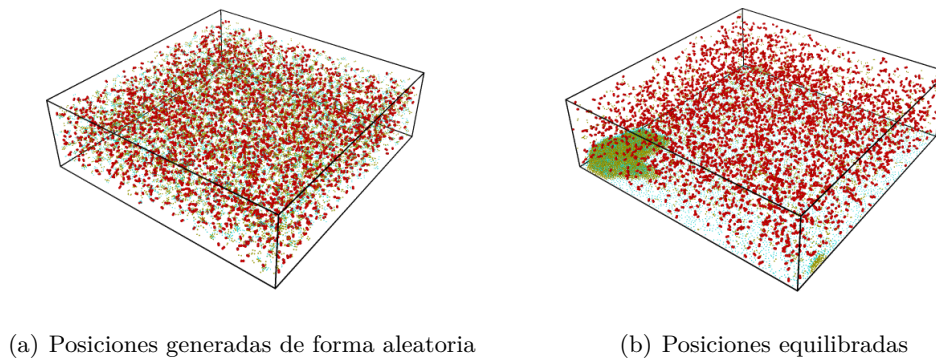


Figura 4.10: Configuraciones del sistema antes de la minimización y posterior a la equilibración

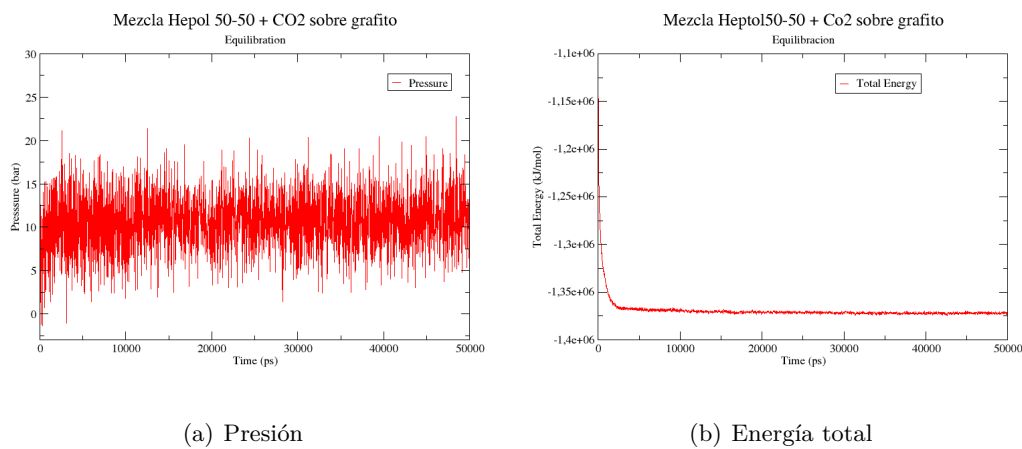


Figura 4.11: Variables de control para la etapa de equilibración para el Heptol 50 sobre grafito

simulación, la presión (P) fluctúa alrededor de un valor y al igual que la energía total (E_T), aunque las fluctuaciones de la E_T son mucho menores que las de P . Posterior a los 50 ns de equilibración se puede asumir que el sistema se encuentra equilibrado. No se deja evolucionar más tiempo, puesto que el sistema no presenta un cambio apreciable en forma una gota de mayor esfericidad.

Producción

Se verifica que el sistema se encuentra equilibrado, dado que la forma de gota no cambia a simple vista y más importante aún, las variables de control permanecen prácticamente constante. Igualmente que el caso anterior se "sacan" las moléculas de CO_2 de la caja de simulación para visualizar mejor el resto del sistema, en particular la gota de *heptol*.

En la figura 4.12 se muestra el sistema sin las moléculas de CO_2 , en una vista en perspectiva: ítem a y desde una vista en el plano "X-Y" ítem b. Para esta composición de *heptol*, la gota es constituida tanto por heptano y tolueno.

El heptano sigue formando una capa en toda la extensión del sólido, aunque más delgada, incluso se podría considerar una monocapa de moléculas. Esta capa de heptano también está por encima de la

gota. En la fase gaseosa además del CO_2 hay mayor concentración de tolueno y muy baja concentración del heptano, evidencian algunas moléculas. En cuanto a la forma y esfericidad de la gota, es menos simétrica que la obtenida con el *heptol25*. Por otra parte, la presión que se establece en el sistema de *heptol50* es 10.9 ± 0.3 bar.

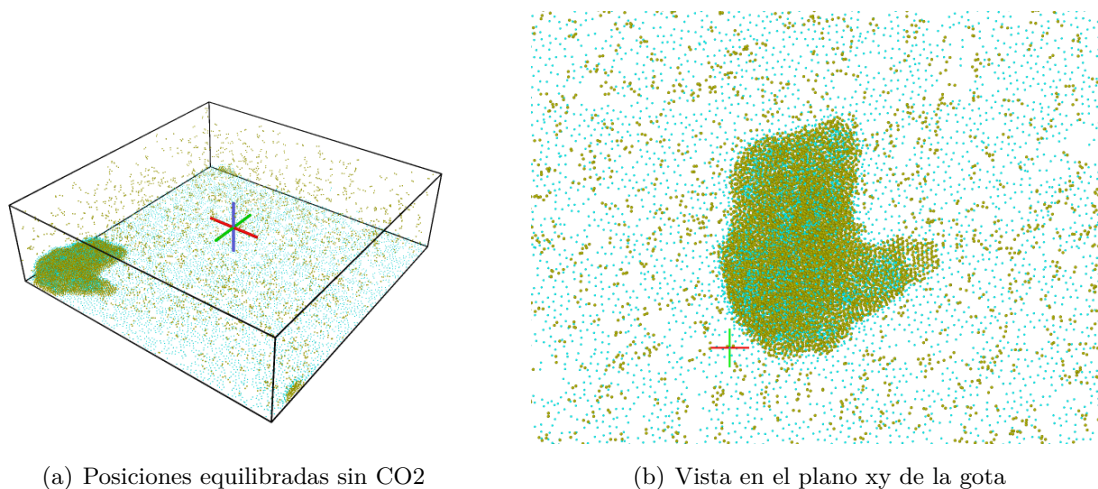


Figura 4.12: Configuraciones del sistema antes de la minimización y posterior a la equilibración

Ahora se muestra el ángulo de contacto para la gota de *heptol*, medido directamente en los flancos derecho e izquierdo de los planos "X-Z", "Y-Z".

En el plano "X-Z" (ver figura 4.13), para el flanco izquierdo el ángulo de contacto medido es 56° y para el flanco derecho es 70° .

En el plano "Y-Z" (ver figura 4.13), para el flanco izquierdo el ángulo de contacto medido es 48° y para el flanco derecho es 44° . En este plano es donde se observa mayor simetría de la gota. Si se estima el ángulo de contacto del sistema *heptol50* + CO_2 sobre grafito, es $46^\circ \pm 2^\circ$.

Como valor del ángulo de contacto promedio del sistema *heptol50* en presencia de CO_2 sobre una superficie de grafito, para una temperatura de 344.15 K y una presión de 10.9 bar, considerando la estimación de los de los planos de estudio, es $55^\circ \pm 11^\circ$.

4.2.3 Heptol 75

Minimización y Equilibración

A continuación se muestra la configuración del sistema inicial y la configuración luego de la etapa de equilibración (ver figura 4.14).

También se muestra la evolución temporal de las dos variables de control del sistema de estudio (figura 4.15), para corroborar que sistema ha alcanzado una condición de equilibrio. Las variables monitorizadas son la presión y energía total, ya que el colectivo que se usa para realizar las simulaciones es NVT.

Analizando las variables de control del sistema de estudio, se evidencia un comportamiento muy similar a las composiciones de *heptol* anteriores, es decir, a partir de algunos nanosegundos de simulación,

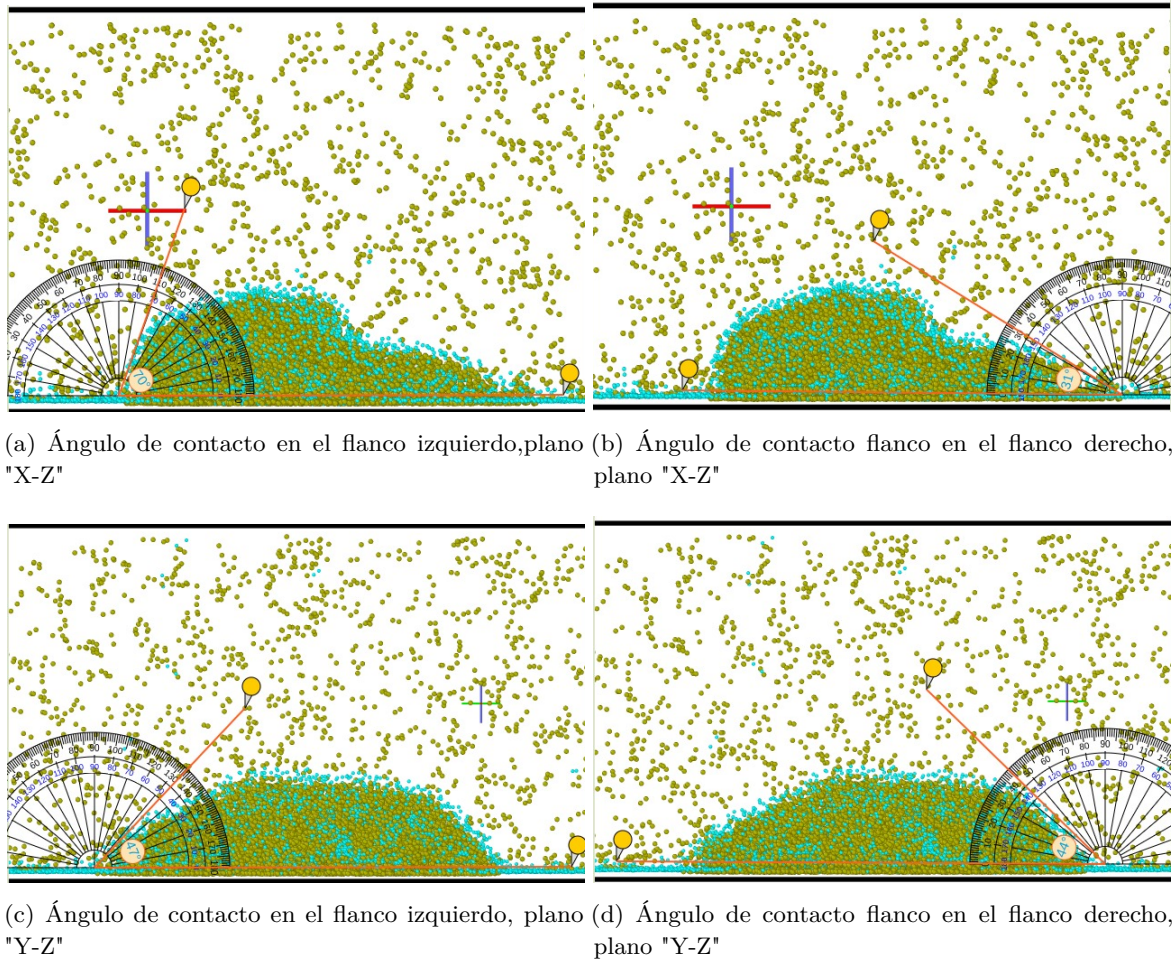


Figura 4.13: Medición del ángulo de contacto para la gota **heptol50** + CO_2 sobre grafito

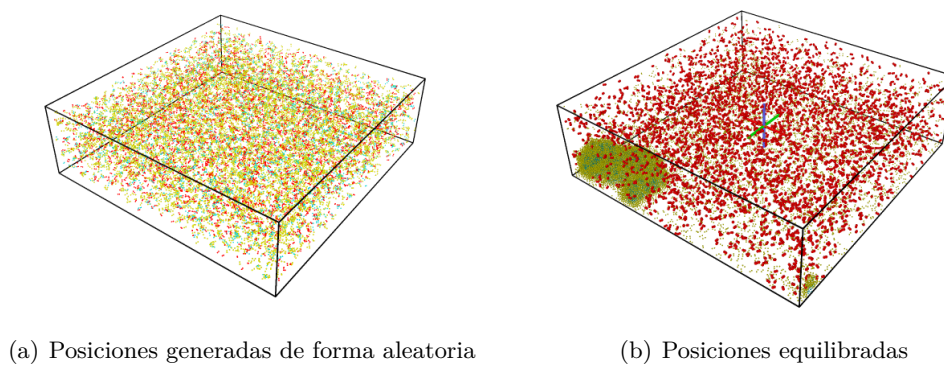


Figura 4.14: Configuraciones del sistema antes de la minimización y posterior a la equilibración

la presión (P) fluctúa alrededor de un valor, al igual que la energía total (E_T). Por lo anterior, también se asume que después de 50 ns de evolución, el sistema se encuentra equilibrado.

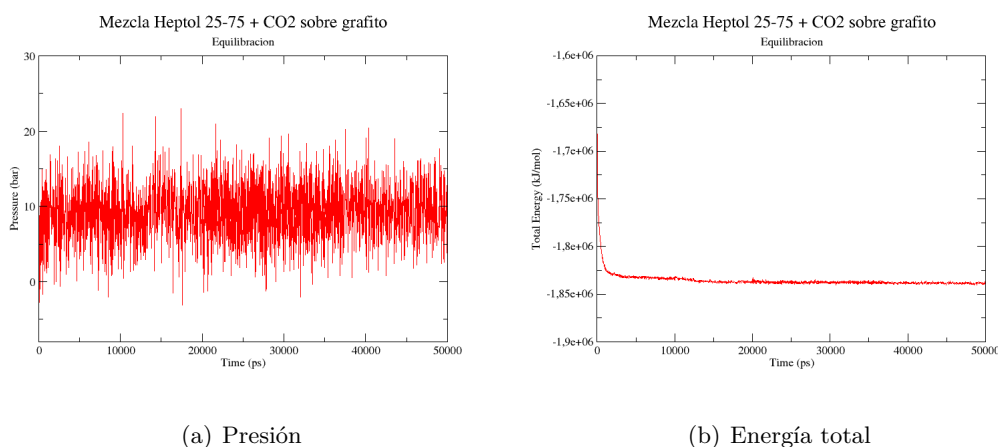


Figura 4.15: Variables de control para la etapa de equilibración para el Heptol 25 sobre grafito

Producción

Se observa en la figura 4.16, el sistema sin las moléculas de CO_2 , en una vista en perspectiva: ítem a y desde una vista en el plano "X-Y" ítem b. La gota formada es de moléculas de heptano (partículas azul turquesa), compuesto que está en menor proporción en el *heptol*, mientras que el tolueno (partículas amarillas), son las que envuelven a la gota. No se evidencia la formación de una capa, sino que las moléculas que no están en la gota se distribuye al parecer de manera uniforme por todo el volumen disponible.

La presión del sistema es 9.4 ± 0.4 bar.

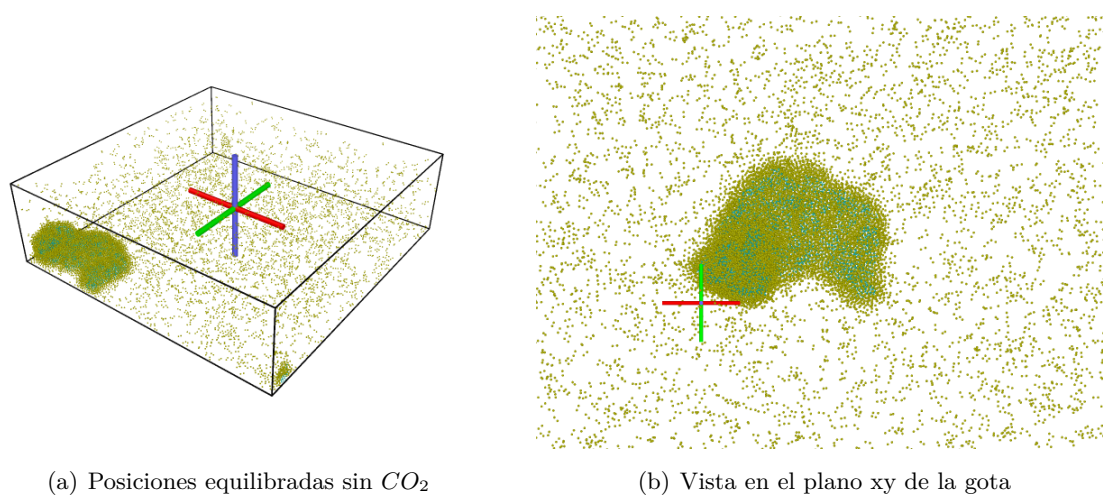
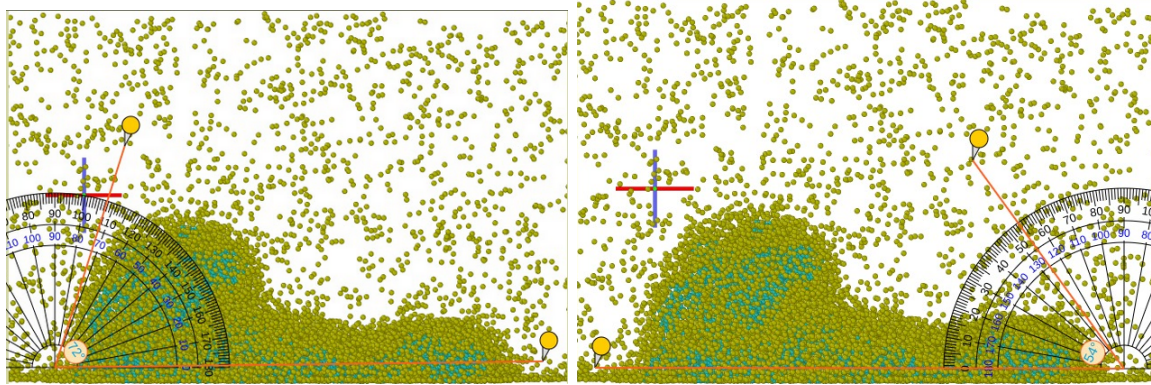


Figura 4.16: Configuraciones del sistema antes de la minimización y posterior a la equilibración

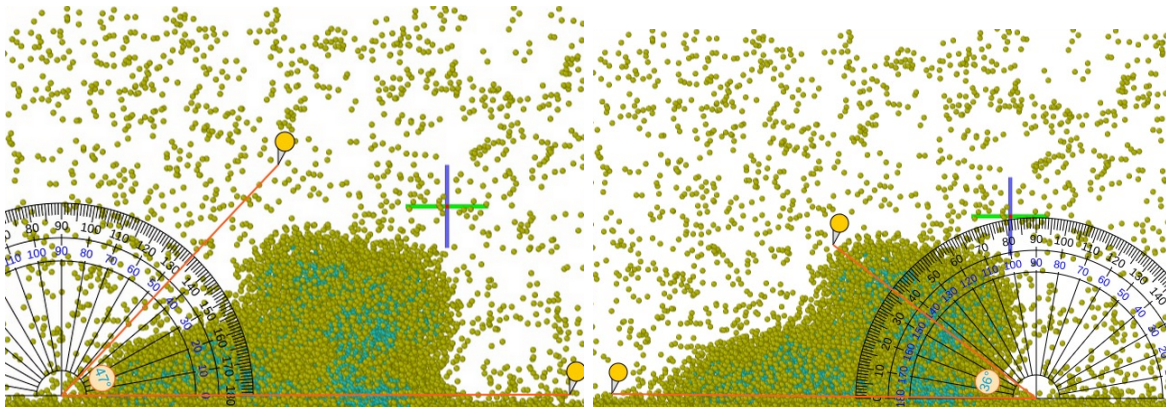
Ahora se muestra el ángulo de contacto para la gota de *heptol*, medido directamente en los flancos derecho e izquierdo de los planos "X-Z", "Y-Z".

En el plano "X-Z" (ver figura 4.16), para el flanco izquierdo el ángulo de contacto medido es 54° y para el flanco derecho es 72° .

En el plano "Y-Z" (ver figura 4.17), para el flanco izquierdo el ángulo de contacto medido es 46° y



(a) Ángulo de contacto en el flanco izquierdo, plano "X-Z" (b) Ángulo de contacto flanco en el flanco derecho, plano "X-Z"



(c) Ángulo de contacto en el flanco izquierdo, plano "Y-Z" (d) Ángulo de contacto flanco en el flanco derecho, plano "Y-Z"

Figura 4.17: Medición del ángulo de contacto para la gota **heptol75** + CO_2 sobre grafito

para el flanco derecho es 36° .

Como valor del ángulo de contacto del *heptol75* en presencia de CO_2 sobre una superficie de grafito para una temperatura de 344.15 K y una presión de 9.4 bar es $52^\circ \pm 15^\circ$.

La fluctuación del ángulo de contacto para esta composición de heptol es más grande comparadas con las composiciones anteriormente mencionadas, la gota formada presenta muy poca simetría esférica y la presión del sistema disminuye.

4.2.4 Heptol 100

Minimización y Equilibración

A continuación se muestra la configuración del sistema inicial y la configuración luego de la etapa de equilibración (ver figura 4.18).

También se muestra la evolución temporal de las dos variables de control del sistema de estudio (figura 4.19), para corroborar que sistema ha alcanzado una condición de equilibrio. Las variables monitorizadas son la presión y energía total, ya que el colectivo que se usa para realizar las simulaciones

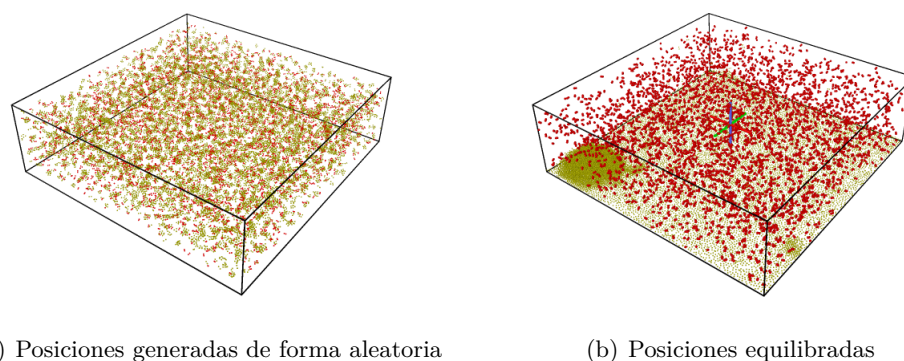


Figura 4.18: Configuraciones del sistema antes de la minimización y posterior a la equilibración

es NVT.

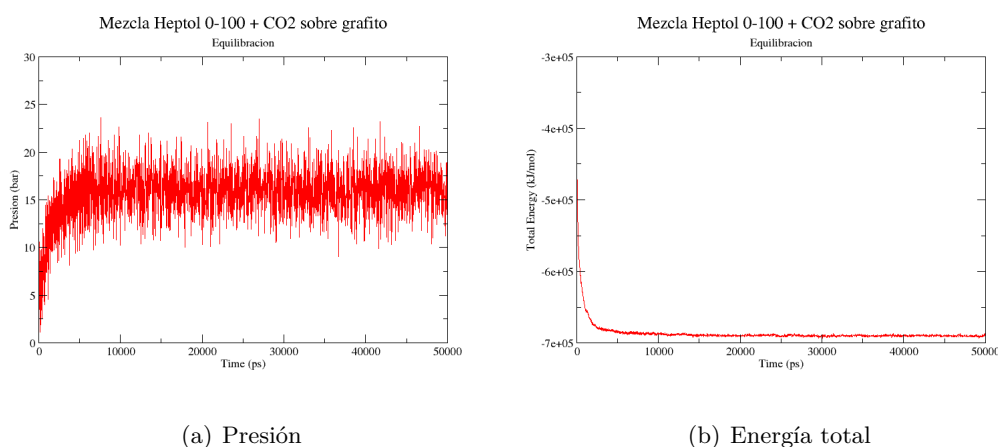


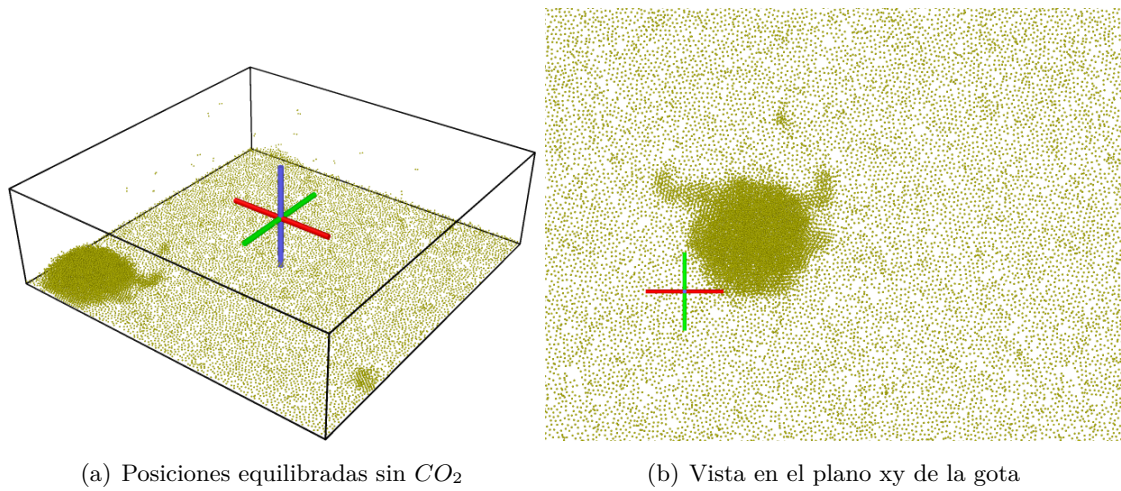
Figura 4.19: Variables de control para la etapa de equilibración para el Heptol100 sobre grafito

Las variables de control del sistema de estudio, convergen rápido a sus valores de equilibrio de manera que a partir de algunos nanosegundos de simulación, la presión (P) fluctúa alrededor de un valor, al igual que la energía total (E_T).

Producción

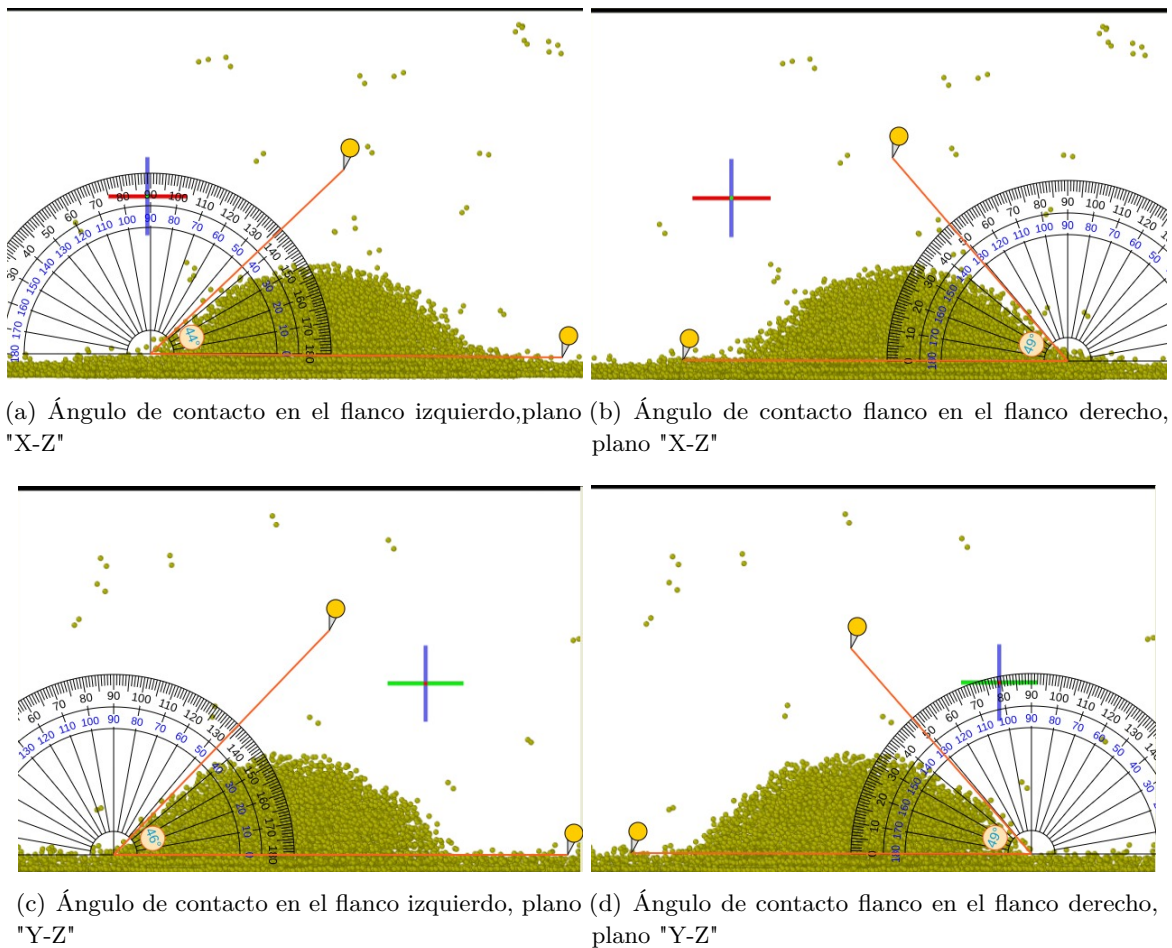
Se observa en la figura 4.20, el sistema sin las moléculas de CO_2 , en una vista en perspectiva: ítem a y desde una vista en el plano "X-Y" ítem b. puesto que no hay presencia de heptano, la gota formada es puramente moléculas de tolueno, aunque hay presencia de dióxido de carbono, éste no condensa. La simetría esférica de la gota es muy alta comparadas con el *heptol* 25, 50 y sobretodo el *heptol*75, en el cual se tiene la gota más irregular. Hay poca presencia de moléculas en la fase menos densa, la mayoría están pegadas al grafito o constituyen la gota. Por otra parte, la presión del sistema es 16.1 ± 0.2 bar.

Ahora se muestra el ángulo de contacto para la gota de *heptol*, medido directamente en los flancos derecho e izquierdo de los planos "X-Z", "Y-Z".

(a) Posiciones equilibradas sin CO_2

(b) Vista en el plano xy de la gota

Figura 4.20: Configuraciones del sistema antes de la minimización y posterior a la equilibración



(a) Ángulo de contacto en el flanco izquierdo, plano "X-Z"

(b) Ángulo de contacto flanco en el flanco derecho, plano "X-Z"

(c) Ángulo de contacto en el flanco izquierdo, plano "Y-Z"

(d) Ángulo de contacto flanco en el flanco derecho, plano "Y-Z"

Figura 4.21: Medición del ángulo de contacto para la gota **heptol100** + CO_2 sobre grafito

En el plano "X-Z" (ver figura 4.20), para el flanco izquierdo el ángulo de contacto medido es 44° y para el flanco derecho es 49° . En el plano "Y-Z" (ver figura 4.21), para el flanco izquierdo el ángulo de contacto medido es 49° y para el flanco derecho es 47° .

Como valor del ángulo de contacto del *heptol100* en presencia de CO_2 sobre una superficie de grafito para una temperatura de 344.15 K y una presión de 16.1 bar es $47^\circ \pm 2^\circ$.

La fluctuación del ángulo de contacto para esta composición de heptol es la menor comparadas con las composiciones anteriormente mencionadas, la gota formada presenta muy alta simetría, la presión del sistema aumenta con respecto al sistema anterior.

4.2.5 Heptol 0

Minimización y Equilibración

A continuación se muestra la configuración del sistema inicial y la configuración luego de la etapa de equilibración (ver figura 4.22). Al igual que los sistemas anteriores, se simuló el sistema en la etapa de equilibración en 50 ns.

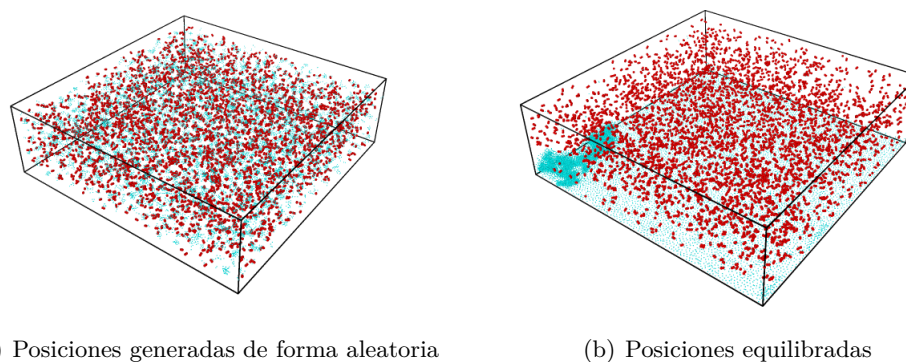


Figura 4.22: Configuraciones del sistema antes de la minimización y posterior a la equilibración

Producción

Se observa en la figura 4.23, el sistema sin las moléculas de CO_2 desde diferentes vista. En todas se observa

El aglomerado de moléculas que se forma presenta una forma muy irregular, lejos de tener simetría esférica o algo parecido. Para este sistema no se hace una estimación de ángulo de contacto. Se observa que las partículas que no hacen parte de la gota irregular se distribuyen casi homogéneamente sobre la superficie del grafito. Hay presencia de algunas moléculas de fase gaseosa.

4.2.6 Resumen de resultados del sistema

heptol + CO₂ A continuación se muestra de forma gráfica cómo es la relación entre el ángulo de contacto y la presión estimadas mediante la metodología planteada en el presente trabajo, del sistema heptol para las diferentes concentraciones de heptano y tolueno.

En la figura 4.24 se observa que para el valor medio del ángulo para las concentración de *heptol50* y *heptol75* presentan un leve aumento comparado los otros valores de estimados, también tienen en

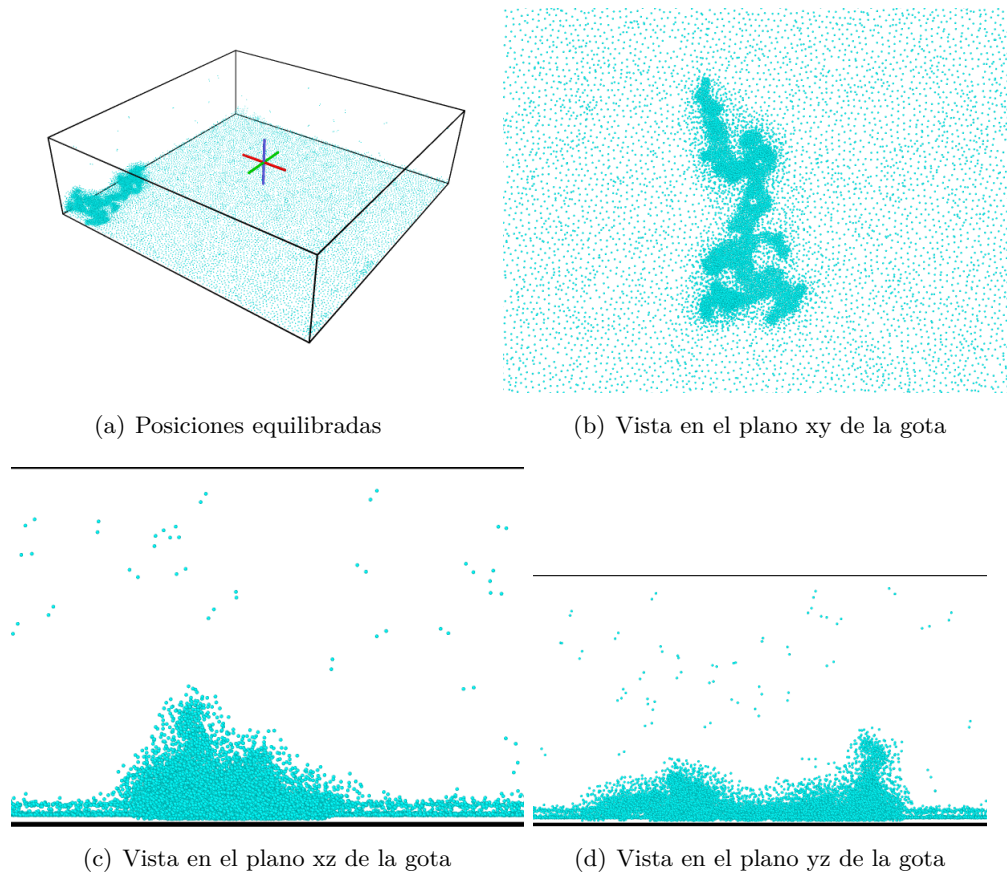


Figura 4.23: Configuraciones del sistema posterior a la equilibración

común que las gotas formadas son la que presentan menos asimétrica: lo cual se puede relacionar con la incertidumbre que se calcula.

En cuanto a la presión del sistema, se evidencia que a medida que aumenta la concentración de tolueno en el heptol hay una disminución de la presión, excepto cuando es tolueno es puro.

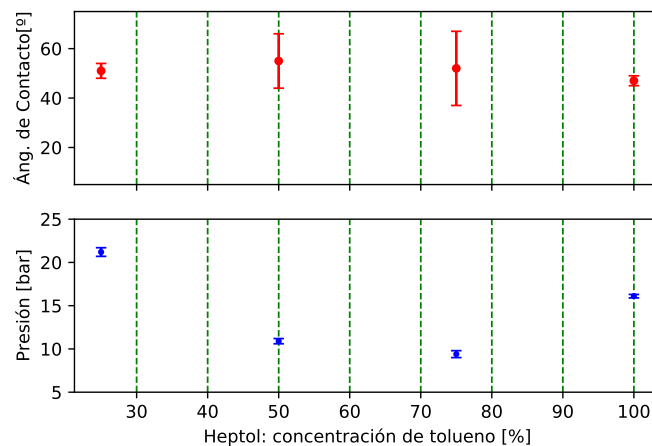


Figura 4.24: Variación del ángulo de contacto y presión del sistema en función de la composición del *heptol*

Conclusiones

De la realización del presente trabajo y los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- **Modelos molecular y dinámica molecular**

Los modelos moleculares de grano grueso (*Coarse Grained*) propuestos y utilizados para los fluidos (heptano, tolueno y CO_2), junto con la técnica simulación computacional dinámica molecular, con los cuales se obtienen resultados exactos y con error relativos menor al 1%, resultados comparados con valores experimentales de propiedades volumétricas **PVT**, cuando se analiza cada compuesto por separados. También se observó y analizó cualitativamente la formación de interfase gas-líquido y dentro de la parte líquida, hay presencia de varias fases. Lo anterior pasa al mezclar el *heptol* y el CO_2 (sistema terciario), para una presión de 10 bar y temperatura de 344.15 K, condiciones termodinámicas apropiadas para un yacimiento petrolífero.

A pesar de la pérdida de detalle, el modelo de grano grueso para los fluidos y la representación del grafito mediante un potencial interacción implícito, se capturar efectivamente la mojabilidad de una superficie por un líquido. La elección adecuada de los parámetros de interacción entre partículas permite reproducir las propiedades termodinámicas y las características de mojabilidad observadas experimentalmente.

- **Minimización y equilibración del sistema** La estrategia de equilibración del sistema propuesta, es adecuada, puesto que las variables del sistema para monitorear la evolución del sistema alcanzan un valor estacionario cerca de los 10 a 20 ns, en el cual se presenta poca fluctuación, y más importante aun se logra la formación de la gota sobre la superficie de grafito.

Al finalizar el tiempo de equilibración propuesto en los sistemas, *heptol 25* y *heptol 100* se observa una gota sobre la superficie con alta simetría esférica, mientras que en los otros sistemas la gota forma es poco simétrica.

- **Ángulo de contacto y presión** Para todas las composiciones de heptol estudiadas, en las que se determina el ángulo de contacto, el valor es estimado es cerca 50° , es decir, menor 90° , el heptol moja la superficie de grafito, dado que se podría pensar que es una "heptolfílica": atrae al heptol.

Se observa poca variación del ángulo de contacto con respecto a la variación de la composición de heptol. Además se evidencia que mayor simetría esférica de la gota formada, menor es la fluctuación del ángulo de contacto.

En cuanto a la presión del sistema hay una disminución para composiciones intermedias del heptol, lo cual también coincide con la gotas con poca simetría.

Bibliografía

- [1] R. Perry and D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. No. v. 8, pt. 2008 in McGraw-Hill chemical engineering series, McGraw-Hill Education, 2008.
- [2] A. Kozbial, C. Trouba, H. Liu, and L. Li, "Characterization of the intrinsic water wettability of graphite using contact angle measurements: Effect of defects on static and dynamic contact angles," *Langmuir*, vol. 33, pp. 959–967, Jan. 2017.
- [3] F. M. Fowkes and W. D. Harkins, "The state of monolayers adsorbed at the interface solid—aqueous solution," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 62, pp. 3377–3386, Dec. 1940.
- [4] I. Morcos, "On contact angle and dispersion energy of the cleavage graphite/water system," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 34, pp. 469–471, Nov. 1970.
- [5] I. Morcos, "Surface tension of stress-annealed pyrolytic graphite," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 57, pp. 1801–1802, Aug. 1972.
- [6] M. J. Kogan, I. Dalcol, P. Gorostiza, C. Lopez-Iglesias, R. Pons, M. Pons, F. Sanz, and E. Giralt, "Supramolecular properties of the proline-rich -zein n-terminal domain," *Biophysical Journal*, vol. 83, pp. 1194–1204, Aug. 2002.
- [7] Y. J. Shin, Y. Wang, H. Huang, G. Kalon, A. T. S. Wee, Z. Shen, C. S. Bhatia, and H. Yang, "Surface-energy engineering of graphene," *Langmuir*, vol. 26, pp. 3798–3802, Feb. 2010.
- [8] R. Raj, S. C. Maroo, and E. N. Wang, "Wettability of graphene," *Nano Letters*, vol. 13, pp. 1509–1515, Mar. 2013.
- [9] A. Kozbial, Z. Li, C. Conaway, R. McGinley, S. Dhingra, V. Vahdat, F. Zhou, B. D'Urso, H. Liu, and L. Li, "Study on the surface energy of graphene by contact angle measurements," *Langmuir*, vol. 30, pp. 8598–8606, July 2014.
- [10] Z. Li, Y. Wang, A. Kozbial, G. Shenoy, F. Zhou, R. McGinley, P. Ireland, B. Morganstein, A. Kunkel, S. P. Surwade, L. Li, and H. Liu, "Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite," *Nature Materials*, vol. 12, pp. 925–931, July 2013.

- [11] J. Kloubek, “Development of methods for surface free energy determination using contact angles of liquids on solids,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 38, pp. 99–142, Mar. 1992.
- [12] H. Zhou, P. Ganesh, V. Presser, M. C. F. Wander, P. Fenter, P. R. C. Kent, D. en Jiang, A. A. Chialvo, J. McDonough, K. L. Shuford, and Y. Gogotsi, “Understanding controls on interfacial wetting at epitaxial graphene: Experiment and theory,” *Physical Review B*, vol. 85, Jan. 2012.
- [13] D. K. Owens and R. C. Wendt, “Estimation of the surface free energy of polymers,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 13, pp. 1741–1747, Aug. 1969.
- [14] D. Li and A. Neumann, “Contact angles on hydrophobic solid surfaces and their interpretation,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 148, pp. 190–200, Jan. 1992.
- [15] S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi, and L. Cabrales, “Wettability and surface free energy of graphene films,” *Langmuir*, vol. 25, pp. 11078–11081, July 2009.
- [16] A. V. Prydatko, L. A. Belyaeva, L. Jiang, L. M. C. Lima, and G. F. Schneider, “Contact angle measurement of free-standing square-millimeter single-layer graphene,” *Nature Communications*, vol. 9, Oct. 2018.
- [17] R. W. Style, R. Boltyanskiy, Y. Che, J. S. Wettlaufer, L. A. Wilen, and E. R. Dufresne, “Universal deformation of soft substrates near a contact line and the direct measurement of solid surface stresses,” *Physical Review Letters*, vol. 110, Feb. 2013.
- [18] L. A. Lubbers, J. H. Weijs, L. Botto, S. Das, B. Andreotti, and J. H. Snoeijer, “Drops on soft solids: free energy and double transition of contact angles,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 747, Apr. 2014.
- [19] J. Métois, “Elastic straining of a thin graphite layer by a liquid droplet or a non-epitaxed pb crystallite,” *Surface Science*, vol. 241, pp. 279–288, Jan. 1991.
- [20] K. S. Rane, V. Kumar, and J. R. Errington, “Monte carlo simulation methods for computing the wetting and drying properties of model systems,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, p. 234102, Dec. 2011.
- [21] V. Kumar and J. R. Errington, “The use of monte carlo simulation to obtain the wetting properties of water,” *Physics Procedia*, vol. 53, pp. 44–49, 2014.
- [22] J. R. Errington, “Direct calculation of liquid–vapor phase equilibria from transition matrix monte carlo simulation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 9915–9925, June 2003.
- [23] H. Jiang and A. J. Patel, “Recent advances in estimating contact angles using molecular simulations and enhanced sampling methods,” *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 23, pp. 130–137, Mar. 2019.
- [24] J. Koplik, J. R. Banavar, and J. F. Willemsen, “Molecular dynamics of poiseuille flow and moving contact lines,” *Physical Review Letters*, vol. 60, pp. 1282–1285, Mar. 1988.
- [25] H. B. Eral, D. J. C. M. ’t Mannetje, and J. M. Oh, “Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 291, pp. 247–260, Sept. 2012.
- [26] D. Parobek and H. Liu, “Wettability of graphene,” *2D Materials*, vol. 2, p. 032001, June 2015.
- [27] C.-J. Shih, Q. H. Wang, S. Lin, K.-C. Park, Z. Jin, M. S. Strano, and D. Blankschtein, “Breakdown in the wetting transparency of graphene,” *Physical Review Letters*, vol. 109, Oct. 2012.

- [28] Z. Li, Y. Wang, A. Kozbial, G. Shenoy, F. Zhou, R. McGinley, P. Ireland, B. Morganstein, A. Kunkel, S. P. Surwade, L. Li, and H. Liu, "Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite," *Nature Materials*, vol. 12, pp. 925–931, July 2013.
- [29] J. Driskill, D. Vanzo, D. Bratko, and A. Luzar, "Wetting transparency of graphene in water," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, p. 18C517, Nov. 2014.
- [30] S. B. de Araujo¹; M. Reysat² C. Monteux³ 4 GG Fuller¹, "Ablación de gotas de agua suspendidas en soluciones de asfalto/heptol por emulsificación espontánea," *Sciences Journals*, 2019.
- [31] N. R. L. M. H. A. M. J. V. K. S. B. D. F. Shaik, "Dissolution of asphaltene using heptol solvent and optimization of process parameters using response surface methodology (rsm)," *AIP Conference Proceedings 2690, 020020*, 2023.
- [32] N. Morrison R.T y Boyd R, *Química2. Organica 5ta Edicion*. Editorial Adisson-Wesley Interamericana, 1987.
- [33] N. F. Albiano, "Criterios para la vigilancia de los trabajadores expuestos a sustancias químicas peligrosas," ", 2017.
- [34] A. Journal, "ToxfaqsTM - tolueno," ", 2017.
- [35] S. Goel and D. Agarwal, "Carbon dioxide," in *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)* (P. Wexler, ed.), pp. 675–677, Oxford: Academic Press, third edition ed., 2014.
- [36] I. A. E. Agency, "What is graphite." Available at http://https://nucleus.iaea.org/sites/graphiteknowledgebase/wiki/Guide_to_Graphite/What%20is%20Graphite.aspx (2005/06/12).
- [37] C. 5., "Fenómenos de superficie: tensión superficial y capilaridad," "", vol. 1, p. 19, 2010.
- [38] E. A. M. Erik E Santiso, Carmelo Herdes, "On the calculation of solid-fluid contact angles from molecular dynamics," *Entropy, ISSN 1099-4300*, vol. 1, p. 12, 2013.
- [39] P. S. Lauren, "Contact angle – what is it and how do you measure it?," *BIOLIN SCIENTIFIC*, vol. 1, p. 6, "".
- [40] Álvaro Rodríguez García-Cebadera, "Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales," *Escuela Politécnica Superior de Madrid*, vol. 1, p. 114, 2010.
- [41] H. J.Patel, "Recent advances in estimating contact angles using molecular simulations and enhanced sampling methods," *Science Direct, Elseiver*, vol. 1, p. 8, 2019.
- [42] H. P. A. V. N. G. R. Birkett, "Determination of contact angle by molecular simulation using number and atomic density contours," *Molecular Simulation Taylor Francis 38:12 945-952r*, vol. 38, p. 9, 2012.
- [43] P.-G. D. Gennes, F. Brochard-Wyart, Q. David, and A. REISINGER, *Capillarity and wetting phenomena: Drops, bubbles, pearls, waves*. Springer, 2004.
- [44] A. R. Leach, *Empirical Force Field Model: Molecular Mechanics*, p. 165–247. Prentice Hall, 2001.

- [45] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, and E. Lindahl, "GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers," *SoftwareX*, vol. 1-2, pp. 19–25, Sept. 2015.
- [46] B. Smit, "Phase diagrams of lennard-jones fluids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, pp. 8639–8640, June 1992.
- [47] J. N. C. Lopes, P. C. do Couto, and M. E. M. da Piedade, "An all-atom force field for metallocenes," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, pp. 13850–13856, Dec. 2006.
- [48] C. M. Lousada, S. S. Pinto, J. N. C. Lopes, M. F. M. da Piedade, H. P. Diogo, and M. E. M. da Piedade, "Experimental and molecular dynamics simulation study of the sublimation and vaporization energetics of iron metallocenes. crystal structures of $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{CHO})$," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, pp. 2977–2987, Mar. 2008.
- [49] C. E. S. Bernardes, J. N. C. Lopes, and M. E. M. da Piedade, "All-atom force field for molecular dynamics simulations on organotransition metal solids and liquids. application to $\text{M}(\text{CO})_n$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Ru}, \text{or W}$) compounds," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, pp. 11107–11113, Oct. 2013.
- [50] J. B. Klauda, R. M. Venable, J. A. Freites, J. W. O'Connor, D. J. Tobias, C. Mondragon-Ramirez, I. Vorobyov, A. D. MacKerell, and R. W. Pastor, "Update of the CHARMM all-atom additive force field for lipids: Validation on six lipid types," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, pp. 7830–7843, May 2010.
- [51] M. Christen, P. H. Hünenberger, D. Bakowies, R. Baron, R. Bürgi, D. P. Geerke, T. N. Heinz, M. A. Kastholz, V. Kräutler, C. Oostenbrink, C. Peter, D. Trzesniak, and W. F. van Gunsteren, "The GROMOS software for biomolecular simulation: GROMOS05," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 26, no. 16, pp. 1719–1751, 2005.
- [52] D. V. D. Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen, "GROMACS: Fast, flexible, and free," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 26, no. 16, pp. 1701–1718, 2005.
- [53] W. G. Noid, "Perspective: Coarse-grained models for biomolecular systems," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, p. 090901, Sept. 2013.
- [54] J. Jin, A. J. Pak, and G. A. Voth, "Understanding missing entropy in coarse-grained systems: Addressing issues of representability and transferability," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, pp. 4549–4557, July 2019.
- [55] N. J. H. Dunn, T. T. Foley, and W. G. Noid, "Van der waals perspective on coarse-graining: Progress toward solving representability and transferability problems," *Accounts of Chemical Research*, vol. 49, pp. 2832–2840, Dec. 2016.
- [56] D. M. Beazley, P. S. Lomdahl, N. Groobench-Jensen, R. Giles, and P. Tamayo, *PARALLEL ALGORITHMS FOR SHORT-RANGE MOLECULAR DYNAMICS*, pp. 119–175.
- [57] E. L. Encarnacion Garcia Perez, Diego Gonzalez Salgado, "Molecular dynamics simulations of aqueous solutions of short chain alcohols. excess properties and the temperature of maximum density," *Elsevier, Science Direct*, vol. 1, p. 11, 2020.

- [58] J. Meller, “Molecular dynamics,” *Cornell University, Ithaca, New York, USA Nicholas Copernicus University, Torun’, Poland*, vol. 1, p. 16, 2007.
- [59] A. R. Leach, *Molecular Modelling. Principles and Applications*. Pearson Education Limited, 2001.
- [60] S. M. Aguilar, “Estudio de fases de un modelo de copolímeros dibloque,” *Universidad Nacional Autónoma de México*, vol. 1, p. 121, 2017.
- [61] A. P. Johnny Daniel, “”, *Ingeniería 24 (2) 117-12 ISSN 1409-2441*, vol. 1, p. 12, 2014.
- [62] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations*. 2nd ed. Academic, San Diego, 2002.
- [63] P. Young, “The leapfrog method and other “symplectic” algorithms for integrating newton’s laws of motion,” *Physics 115/242*, vol. 1, p. 15, 2013.
- [64] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, and E. Lindahl, “GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers,” *SoftwareX*, vol. 1-2, pp. 19–25, Sept. 2015.
- [65] K. Vollmayr-Lee, “Introduction to molecular dynamics simulations,” *American Journal of Physics*, vol. 88, pp. 401–422, May 2020.
- [66] P. de la Materia, “Paquetes de simulación molecular,” *Universidad de Huelva*, vol. 1, p. 58, 2021.
- [67] R. Span and W. Wagner, “A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 k at pressures up to 800 MPa,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 25, pp. 1509–1596, Nov. 1996.
- [68] G. Kalibeava, M. Ferrario, and G. Ciccotti, “Constant pressure-constant temperature molecular dynamics: a correct constrained iNPT/i ensemble using the molecular virial,” *Molecular Physics*, vol. 101, pp. 765–778, Mar. 2003.
- [69] D. Möller and J. Fischer, “Vapour liquid equilibrium of a pure fluid from test particle method in combination with iNPT/i molecular dynamics simulations,” *Molecular Physics*, vol. 69, pp. 463–473, Feb. 1990.
- [70] J. R. Valverde, “Molecular modelling: Principles and applications,” *Briefings in Bioinformatics*, vol. 2, pp. 199–200, Jan. 2001.
- [71] D. V. D. Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen, “GROMACS: Fast, flexible, and free,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 26, no. 16, pp. 1701–1718, 2005.
- [72] A. Leach, *Energy Minimisation and Related methods for Exploring the Energy Surface*, p. 253–302. Prentice Hall, 2001.
- [73] T. S. T. C. Herdes and E. A. Müller, “Coarse grained force field for the molecular simulation,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 406, pp. 91–100, 2015.
- [74] C. Herdes, T. S. Totton, and E. A. Müller, “Coarse grained force field for the molecular simulation of natural gases and condensates,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 406, pp. 91–100, 2015.
- [75] J. N. Israelachvili, “Intermolecular and surface forces,” *Elsevier Science*, 2011.
- [76] E. A. Jiménez-Serratos Guadalupe ; Cárdenas Harry ; Müller, “Extension of the effective solid-fluid steale potential for mie force fields,” *Taylor & Francis*, 2019.

- [77] T. M. L. E. Tenji, D. and R. Span, “Fundamental equation of state for n-heptane,” *Int. J. Thermophys*, 2018.
- [78] E. W. Lemmon and R. Span, “Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 51, no. 3, pp. 785–850, 2006.
- [79] R. Span and W. Wagner, “A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 25, pp. 1509–1596, 11 1996.