

## Distribución del 1-butanol y 2-butanol en los sistemas agua/n-octano y agua/Dodecil Sulfato de Sodio (SDS)/n-octano usando dinámica molecular. Parte II. Uso de las herramientas gmx-density y gmx-densmap

José G. Parra<sup>1,4\*</sup>, Yosslen R. Aray<sup>2</sup>, Peter Iza<sup>3</sup>, Geraldine Rodriguez<sup>1,4</sup>, Elizabeth Perozo<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Carabobo, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Dpto. De Química, Lab. De Química Computacional (QUIMICOMP), Edificio de Química, Avenida Salvador Allende, Bárbula, Venezuela.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias, Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales, UDCA, Bogotá, Colombia.

<sup>3</sup>Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Departamento de Física, Campus Gustavo Galindo km 30.5 Vía Perimetral, P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador.

<sup>4</sup>Universidad de Carabobo, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Dpto. De Química, Doctorado en Química Tecnológica, Edificio de Química, Avenida Salvador Allende, Bárbula, Venezuela.

\*Autor para correspondencia/Corresponding author, e-mail: [josegregorioparra@gmail.com](mailto:josegregorioparra@gmail.com), [jgparra2@uc.edu.ve](mailto:jgparra2@uc.edu.ve)

## Distribution of the 1-butanol and 2-butanol in the water/n-octane and water/Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)/n-octane systems using molecular dynamics. Part II. Use of the gmx-density and gmx-densmap tools

### Resumen

En este trabajo, la distribución de las moléculas de 1-butanol y 2-butanol en los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano fue determinada usando las herramientas gmx-density y gmx-densmap del programa gromacs con la finalidad de complementar a nivel computacional el comportamiento experimental estos co-surfactantes cuando están localizados en la región interfacial de estos sistemas. Los modelos de energía potencial GROMOS53A6 y SPC fueron utilizados para describir a las moléculas de 1-butanol, 2-butanol, SDS y agua, respectivamente. Estos modelos fueron capaces de predecir las propiedades interfaciales del sistema agua/n-octano y el área por molécula del Dodecil Sulfato de Sodio en la interfaz agua/n-octano de forma consistente. Finalmente, los perfiles y mapas de densidad demuestran que las moléculas de alcohol y SDS coexisten en la región interfacial del sistema agua/n-octano favoreciendo la estabilidad de la monocapa de surfactante y la película interfacial.

**Palabras claves:** Dinámica molecular, perfiles de densidad, región interfacial, surfactantes, co-surfactantes.

## Abstract

In this paper, the distribution of 1-butanol and 2-butanol molecules in the water/n-octane and water/SDS/n-octane systems was determined using the gmx-density and gmx-densmap tools with the aim of explore the behavior of these co-surfactants when are located at the interfacial region of these systems. The GROMOS53A6 and SPC force fields were used to describe to the 1-butanol, 2-butanol, SDS and water molecules, respectively. These force fields predict the interfacial properties of the water/n-octane and area per molecule of the Dodecyl Sulfate of So- dium of form consistent. Finally, density profiles and density maps demonstrate that the alcohol and SDS molecules coexist in the interfacial region of the water/n-octane system favoring the stability of the surfactant monolayer and the interfacial film.

**Keywords:** Molecular dynamic, density profile, interfacial region, surfactants, co-surfactants.

---

## INTRODUCCIÓN

Los surfactantes y co-surfactantes son especies que contienen grupos hidrofóbicos e hidrofílicos [1,2]. Estas moléculas pueden modificar las propiedades de ciertas superficies y regiones interfaciales [3,4]. El comportamiento de los surfactantes y co-surfactantes en las regiones interfaciales aire/agua y agua/aceite han sido estudiadas por sus aplicaciones industriales en el área de lubricación, emulsiones, química ambiental y atmosférica, recuperación mejorada de crudos y formación de películas delgadas [5-9].

Diferentes estudios experimentales han demostrado que los surfactantes adoptan una posición preferencial en la región interfacial de los sistemas aire/agua y agua/aceite, la cual es significativamente diferente a la distribución aleatoria e isotrópica de los surfactantes en el seno de un líquido como el agua [10-13]. Técnicas experimentales como rayos X, reflectancia de neutrones y espectroscopía vibracional de suma de frecuencias han permitido determinar la organización estructural de monocapas de surfactantes localizados en la región interfacial de líquidos inmiscibles, aportando información a nivel molecular sobre el espesor de las monocapas, de la distribución de contraiones y de la orientación de los solventes alrededor de los surfactantes [14-17].

De igual manera, se ha estudiado el efecto de la carga del grupo hidrofílico del surfactante, las características del grupo lipofílico, la interacción entre el aceite y la cadena hidrocarbonada del surfactante, y la mezcla de surfactantes en la monocapa. Estas investigaciones han permitido demostrar que los sistemas formados por surfactantes y co-surfactantes muestran un comportamiento más favorable que permite aumentar la rigidez y estabilidad de la película interfacial utilizando una menor cantidad de surfactante [18-21].

El comportamiento de las mezclas de Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) con alcoholes han sido estudiadas experimentalmente en diferentes sistemas aire/agua y agua/aceite [2]. El SDS es un surfactante altamente hidrofílico que se caracteriza por tener una buena



capacidad para reducir la tensión interfacial de los sistemas aire/agua y agua/aceite, aumentando esta capacidad con la presencia de co-surfactantes [22,23].

Adicionalmente, se han propuesto diferentes ecuaciones semiempíricas donde se relacionan las diferencias de los potenciales químicos del surfactante en agua y en aceite con los diferentes parámetros de formulación como la concentración de surfactante, la concentración de alcohol y la temperatura del sistema [24,25].

De igual manera, los alcoholes de cadena hidrocarbonada corta (3 carbonos o menos) como propanol y los alcoholes de cadena hidrocarbonada larga (5 carbonos o más) como pentanol han sido usados ampliamente como co-surfactantes. Estos alcoholes tienen la capacidad de adsorberse en la región interfacial de los sistemas agua/aceite mejorando la actividad interfacial de la mezcla anfifílica. Los alcoholes de cadena corta como el propanol aumentan ligeramente la hidrofiliidad de la mezcla surfactante/alcohol en la región interfacial, mientras que los alcoholes de cadena larga como pentanol aumentan considerablemente la lipofiliidad de la mezcla surfactante/alcohol [26].

En cambio, el comportamiento de los alcoholes de cadena intermedia como el 1-butanol y 2-butanol depende de la naturaleza del surfactante utilizado y de las variables de formulación como la salinidad y el tipo de hidrocarburo. Por ejemplo, cuando el 1-butanol es más lipofílico que el surfactante, un incremento de la concentración de este co-surfactante, ocasiona un aumento de la lipofiliidad de la mezcla anfifílica en la región interfacial [27].

De hecho, la distribución de los componentes de un sistema SDS/1-butanol/agua/aceite ha sido determinada a diferentes relaciones de mezcla agua/aceite usando el diagrama de fase tipo  $\alpha - \beta - \epsilon$  [22]. En este trabajo, Chai et al. demostraron que la presencia de surfactante en la región interfacial genera una disminución de la concentración de 1-butanol. También, la afinidad de este alcohol en la región interfacial aumenta en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada del aceite utilizado. A su vez, se ha sugerido que los alcoholes coexisten con las moléculas de surfactantes localizadas en la monocapa interfacial reduciendo su interacción molecular y produciendo una mezcla de surfactante/alcohol desordenada en la región interfacial [28].

A nivel molecular, la dinámica molecular ha sido empleada para estudiar el comportamiento interfacial de surfactantes en sistemas aire/agua y agua/aceite donde se forman monocapas, bicapas y micelas [29-33]. De hecho, en un trabajo previo, Parra y Aray determinaron el comportamiento interfacial del SDS localizado en la región interfacial agua/n-octano [34]. En dicho trabajo, se logró determinar el espesor de la película interfacial y la tensión interfacial de los sistemas agua/n-octano, vacío/SDS/n-octano y agua/SDS/n-octano. Adicionalmente, en este trabajo, se determinó el área máxima que ocupa una molécula de SDS en la región interfacial del sistema agua/n-octano y el arreglo molecular de la monocapa de dicho surfactante en la región interfacial.

También, esta técnica de simulación ha sido empleada para determinar las propiedades interfaciales de las mezclas surfactante/surfactante y surfactante/alcohol de cadena larga en los sistemas aire/agua y agua/aceite [35-38]. Sin embargo, la distribución de alcoholes de cadena intermedia como 1-butanol y 2-butanol en el sistema agua/SDS/n-octano no ha sido reportado a nivel molecular.

Por tal motivo, en este trabajo, se evaluó el alcance de las herramientas gmx-density y gmx-densmap del programa GROMACS para determinar la distribución de 1-butanol y 2-butanol en los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano, particularmente en la región interfacial. Esto se hizo con la finalidad de complementar a nivel computacional el comportamiento experimental de estos co-surfactantes en estos sistemas. Para ello, los modelos de energía potencial GRO-MOS53A6[39] y SPC[40] se utilizaron para describir las moléculas de 1-butanol, 2-butanol, SDS, n-octano y agua, respectivamente. Un total de seis sistemas fueron simulados con dinámica molecular y la metodología empleada fue propuesta por J. Parra et al. (datos sin publicar) en un trabajo previo que se encuentra en proceso de revisión donde se estimó la tensión interfacial, los perfiles de densidad y la función de distribución radial para determinar las interacciones moleculares del surfactante y co-surfactante en la región interfacial.

A diferencia del trabajo de J. Parra et al. (datos sin publicar) que se encuentra en proceso de revisión, el análisis propuesto en este manuscrito fue realizado desde una perspectiva estructural en la región interfacial. En este caso se determinó la distribución de los alcoholes en la región interfacial en presencia de SDS por inspección visual de la configuración final y se corroboró la distribución de los alcoholes usando las herramientas gmx-density y gmx-densmap.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Fundamentos teóricos y detalles computacionales

#### El modelo de energía potencial

En la dinámica molecular, el modelo de energía potencial describe a nivel molecular las especies involucradas en una simulación. Aquí, la energía total de un sistema de moléculas,  $E_{total}$ , es determinada como la suma de las contribuciones de las interacciones intramoleculares e intermoleculares. En este caso, la energía total es descrita por la ecuación 1,

$$E_{total} = E_{intramolecular} + E_{intermolecular} \quad (1)$$

donde  $E_{intramolecular}$  es la energía intramolecular asociada a los enlaces, ángulos entre enlaces y ángulos diedrales formados entre cuatro átomos. En cambio, el término  $E_{intermolecular}$  corresponde a la suma de las interacciones de van der Waals y coulómbicas entre los átomos de las especies presentes en el sistema [41].

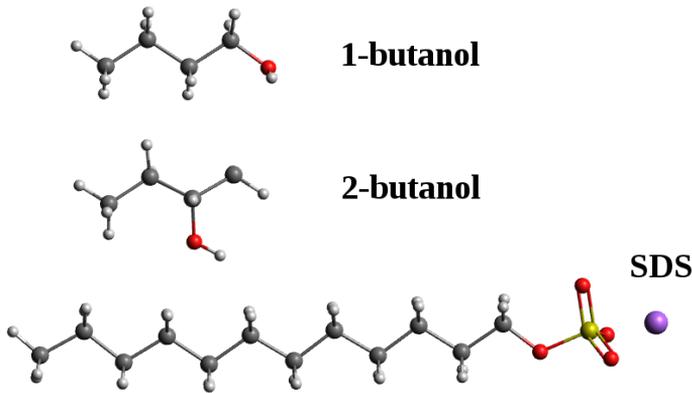
En este trabajo, El modelo GROMOS53A6[39] describe las interacciones moleculares entre 1-butanol, 2-butanol y SDS. Los parámetros enlazantes y las cargas atómicas de las moléculas fueron obtenidos del servidor Automated force field Topology Builder (ATB) [42] con una geometría optimizada a un nivel de cálculo B3LYP/6-31G\*.

En las topologías de las moléculas, la distribución de cargas que propone ATB no fue utilizada. En este trabajo, dichas distribuciones de cargas fueron construidas usando el procedimiento propuesto por J. Parra et al. (datos sin publicar), formando grupos moleculares con dos, tres, cuatro y cinco átomos (los grupos moleculares corresponden a grupos metileno, metilos, oxidrilos, sulfato e iones). A su vez, el modelo GROMOS53A6 calcula la energía no enlazante,  $E_{ne}$ , mediante la ecuación 2,

$$E_{ne} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left( \left[ \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \right) \quad (2)$$

Donde,  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $q_i$ ,  $q_j$  and  $r_{ij}$  son los parámetros de la energía de interacción no enlazante, las cargas atómicas y las distancias interatómicas entre las partículas  $i$  y  $j$ , respectivamente. Las estructuras moleculares de 1-butanol, 2-butanol y SDS son mostradas en la figura 1.

**FIGURA 1.** Estructuras moleculares del 1-butanol, 2-butanol y Dodecil Sulfato de Sodio (SDS).



Finalmente, las moléculas de agua fueron descritas con el modelo de punto de carga simple (Simple Point Charge, SPC) [40]. En la topología del agua, la distancia O-H es igual a 0.100 nm y el ángulo H-O-H fue de 109.47°. En el modelo SPC existe una única interacción de Lennard-Jones entre los átomos de oxígeno. Los parámetros de Lennard-Jones y las cargas atómicas en el modelo SPC son  $\sigma$  (O) = 0.317 nm,  $\epsilon$ (O) = 0.650 kJ/mol,  $q$ (H) = 0.4100 e y  $q$ (O) = -0.8200 e. Este modelo ha permitido predecir las propiedades macroscópicas del agua como la densidad.

### Propiedades interfaciales

El espesor de película interfacial y la tensión interfacial son propiedades que se presentan en un sistema formado por dos líquidos inmiscibles.

En un sistema líquido/líquido, la región interfacial comienza, donde la densidad de ambos líquidos disminuye con respecto al seno del líquido puro. Para determinar la región interfacial y el espesor de película interfacial en un modelo de bicapas es necesario graficar los perfiles de densidad. El perfil de densidad de una especie tipo  $i$  en la dirección perpendicular a la región interfacial se describe por la ecuación 3:

$$\rho_i(z) = \frac{\langle N_i(z) \rangle}{L_x L_y \Delta z} \quad (3)$$

Donde,  $\rho_i(z)$  es el perfil de densidad a lo largo del eje z,  $\langle N_i(z) \rangle$  es el número de especies tipo i entre  $z - z/2$  y  $z + z/2$  en el tiempo t [35]. El intervalo entre capas,  $\Delta z$ , fue igual a 0.02 nm.

La tensión interfacial se determina con el modelo mecánico de Kirwood-Buff[43] usando los tensores de presión como se muestra en la ecuación 4,

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \langle P_N - P_T \rangle \quad (4)$$

Donde,  $P_N$  y  $P_T$  son los componentes normal y tangencial de la presión, respectivamente.  $L_z$  es la dimensión de la celda de simulación a lo largo del eje z. El componente normal  $P_N$  es igual a  $P_{zz}$ , mientras el componente tangencial  $P_T$  es dado por  $1/2(P_{xx} + P_{yy})$ . Los tensores de presión  $P_{xx}$ ,  $P_{yy}$  y  $P_{zz}$  son definidos de forma general mediante la ecuación 5,

$$P_{\alpha\beta} = \rho k_B T \mathbf{I} + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} (\mathbf{F}_{ij})_{\beta} \right\rangle \quad (5)$$

Donde  $\mathbf{I}$  es el tensor unitario,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura, y  $\rho = N/V$  es la densidad en número. Los términos  $\alpha$  y  $\beta$  representan las direcciones X, Y, y Z. En la ecuación 5,  $r_{ij}$  representa el vector entre el centro de masa de la molécula i y j. El término  $F_{ij}$  es la fuerza intermolecular entre moléculas i y j, la cual se expresa como la suma de todas las fuerzas interactuantes [44].

La tensión interfacial se determina a lo largo del eje z con los tensores de presión promedio mediante la ecuación 6,

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[ \langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} (\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle) \right] \quad (6)$$

## Construcción de los sistemas simulados

El procedimiento utilizado en este trabajo fue el propuesto por J. Parra et al. (datos sin publicar), cuyo manuscrito se encuentra en proceso de revisión.

Con el programa Avogadro 1.0[45] se construyeron las moléculas de 1-butanol, 2-butanol, agua y SDS. Las coordenadas xyz de las configuraciones obtenidas fueron almacenadas en el formato Protein Data Bank (PDB).

Los seis sistemas simulados (agua/n-octano, agua/1-butanol/n-octano, agua/2-butanol/n-octano, agua/SDS/n-octano, agua/SDS+1-butanol/n-octano y agua/SDS+2-butanol/n-octano), se construyeron con las herramientas insert-molecules y editconf del programa GROMACS versión 5.0.2 [46-48]. Un total de 360 moléculas de n-octano y 1600 moléculas de agua fueron colocadas en las celdas periódicas rectangulares de dimensiones  $4 \times 4 \times 3 \text{ nm}^3$ . Las densidades de los sistemas n-octano y agua iniciales fueron  $803 \text{ Kg/m}^3$  y  $997 \text{ Kg/m}^3$ , respectivamente. Luego, con estas celdas se construyeron las capas de agua y n-octano utilizadas en la preparación del sistema agua/n-octano. Las capas de n-octano fueron colocadas en ambos lados de la capa de agua para producir dos regiones interfaciales en el sistema agua/n-octano.



Seguidamente, las monocapas de 1-butanol, 2-butanol y SDS fueron construídas con un total de 25 moléculas y cubriendo un área total de  $4 \times 4 \text{ nm}^2$ . Estas monocapas fueron colocadas en la región interfacial agua/n-octano para formar los sistemas agua/1-butanol/n-octano, agua/2-butanol/n-octano y agua/SDS/n-octano.

Con este mismo procedimiento se construyeron los sistemas agua/SDS+1-butanol/n-octano y agua/SDS+2-butanol/n-octano. Un total de 25 moléculas de alcohol con 25 moléculas de SDS fueron colocadas en la región interfacial del sistema agua/n-octano generando una relación de mezcla igual a 1:1.

### Condiciones de las simulaciones realizadas

Todas las simulaciones fueron realizadas con el programa GROMACS versión 5.0.2 [46-48]. Las configuraciones iniciales se optimizaron con el método steepest descent para obtener los sistemas con mínima energía.

Los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano fueron equilibrados con una dinámica molecular tipo NPT de 20 ns a 300 K y 1 bar. Seguidamente, a estos sistemas se les realizó una segunda simulación tipo NPT de 20 ns bajo las mismas condiciones de presión y temperatura para determinar las propiedades interfaciales. Este procedimiento fue utilizado con la finalidad de evaluar la capacidad de los modelos GROMOS53A6 y SPC para predecir las propiedades interfaciales.

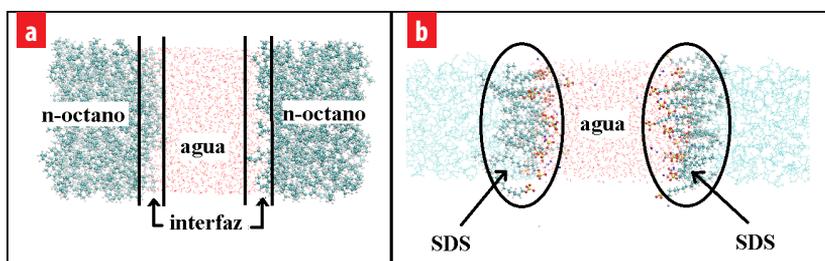
Luego, los sistemas construídos fueron tratados con una simulación tipo NPyT de 500 ps a una temperatura de 300 K y con una presión normal al plano xy de 1050 bar. Este procedimiento de simulación permite comprimir los sistemas a lo largo del eje z manteniendo constante el área por molécula en el plano xy. A continuación, a las configuraciones finales obtenidas, se les realizó una simulación tipo NPT de 20 ns a las mismas condiciones de temperatura y presión (300 K y 1 bar) para determinar las propiedades interfaciales y la distribución de las moléculas de surfactantes y co-surfactantes en los sistemas. En este caso, este procedimiento fue usado para evaluar la distribución de los alcoholes en el sistema agua/n-octano en presencia de SDS. En las simulaciones de dinámica molecular, la temperatura fue controlada usando el termostato modificado de Berendsen (velocity-rescaling thermostat en inglés)[49] y la presión con el barostato de berendsen[50] con una constante de acoplamiento igual a 0.1 ps. Las distancias de enlace fueron restringidas usando el algoritmo LINCS[51] y las condiciones periódicas de la celda fueron aplicadas en todas las direcciones. El algoritmo de salto de rana[52] fue utilizado para la integración de las ecuaciones de Newton con un paso del tiempo de 1 fs y las coordenadas almacenadas cada 1 ps. Las interacciones de van der Waals fueron determinadas con un radio de interacción de 1.4 nm y las interacciones electrostáticas estimadas con el método de Ewald[53]. Las gráficas fueron realizadas con el programa GRACE[54] y las imágenes de los sistemas moleculares con el programa VMD [55]. En todas las simulaciones de dinámica molecular tipo NPT, la energía potencial, la densidad de los sistemas y el cubrimiento superficial (área por molécula) de los surfactantes y co-surfactantes se mantuvo constante a lo largo de la trayectoria.

## RESULTADOS

### Capacidad de los modelos GROMOS53A6 y SPC para predecir las propiedades de los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano

Los modelos de energía potencial GROMOS53A6 y SPC fueron usados en conjunto para estudiar el comportamiento de los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano y evaluar su capacidad para predecir las propiedades interfaciales de los sistemas mencionados. Para ello, las configuraciones finales en equilibrio fueron extraídas de las simulaciones de dinámica molecular tipo NPT para su análisis (ver figura 2(a) y 2(b)).

**FIGURA 2.** Configuraciones finales de los sistemas (a) agua/n-octano y (b) agua/SDS/n-octano, obtenidas usando dinámica molecular tipo NPT. En estos sistemas, las moléculas de agua están en el centro del sistema y el n-octano a los extremos. Las moléculas de SDS están localizadas en la región interfacial.



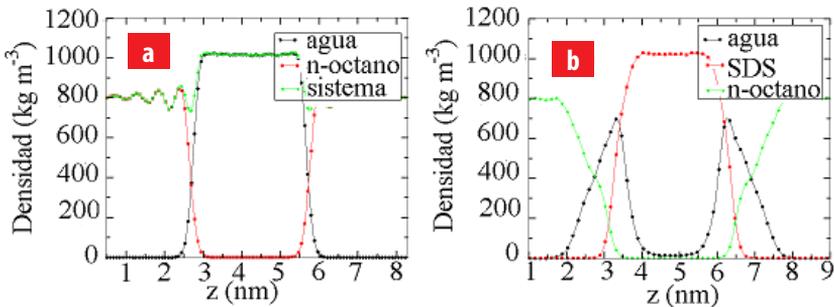
La figura 2(a) representa la configuración en equilibrio del sistema agua/n-octano. Claramente, se puede observar la presencia de dos regiones interfaciales bien definidas en el sistema. En dichas regiones interfaciales, las moléculas de agua y n-octano interactúan entre sí. Aquí, las moléculas de n-octano localizadas en la zona interfacial se ubican normal al plano interfacial para minimizar la repulsión con las moléculas de agua.

La densidad del sistema agua/n-octano fue de  $869.48 \pm 0.17 \text{ Kg/m}^3$ . Esta densidad se encuentra comprendida entre las densidades experimentales del agua y del n-octano ( $997 \text{ Kg/m}^3$  y  $718 \text{ Kg/m}^3$ , respectivamente). Esta densidad es consistente con respecto a los valores experimentales.

En la figura 2(b), se puede observar como las moléculas de SDS están localizadas exclusivamente en la región interfacial del sistema agua/n-octano. El grupo sulfato ( $-\text{OSO}_3^-$ ) del SDS penetra la capa de agua debido a su naturaleza hidrofílica para obtener una buena solvatación y las cadenas hidrocarbonadas se muestran extendidas y ligeramente inclinadas en la capa de n-octano. En cambio, los iones Sodio ( $\text{Na}^+$ ) están distribuidos en la capa de agua y cercanos a la región interfacial.

Este fenómeno es consistente con el reportado en otras simulaciones y experimentos, donde el surfactante se distribuye uniformemente en la región interfacial formando una monocapa rígida que permite la variación de la tensión interfacial del sistema agua/n-octano [21,29-31,34].

**FIGURA 3.** Distribución de la densidad de los diferentes componentes a lo largo del eje z. (a) Perfil de densidad del sistema agua/n-octano y (b) Perfil de densidad del sistema agua/SDS/n-octano.



En la figura 3(a) y 3(b), se muestran los perfiles de densidad de los diferentes componentes que conforman los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano a lo largo del eje z.

Las densidades promedio obtenidas de la simulación en el seno de los líquidos agua y n-octano fueron  $803.18 \text{ Kg/m}^3$  and  $1003.10 \text{ Kg/m}^3$  (ver figura 3(a)). De igual manera, estos resultados están en concordancia con los valores reportados experimentalmente para el agua y el n-octano. En la figura 3(a), la distribución de los perfiles de densidad del agua y n-octano corrobora la presencia de dos regiones interfaciales localizados en el eje z. En la zona interfacial, el perfil de densidad del n-octano presenta ciertas fluctuaciones cerca de la capa de agua que desaparecen

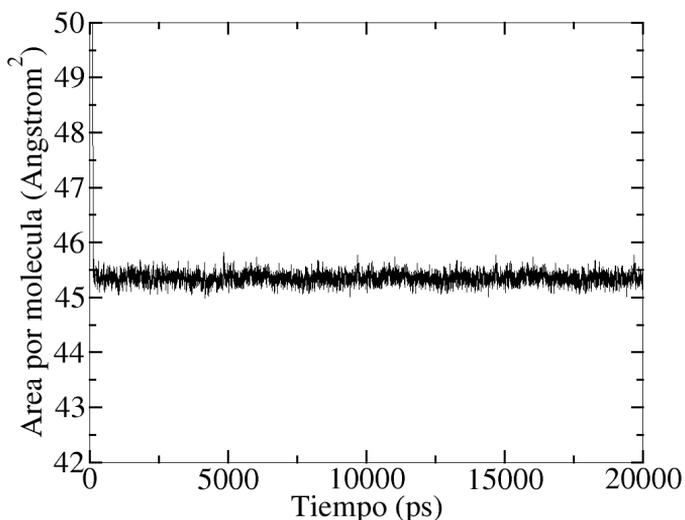
cuando se alejan de la zona interfacial. La presencia de estos picos corresponden a la posición del mínimo de energía del potencial de Lennard-Jones para los átomos de carbono. Este mismo comportamiento fue observado en otros trabajos [56,57]. Estas fluctuaciones están asociadas al arreglo espacial que deben tener las moléculas de n-octano en la región interfacial para reducir las interacciones repulsivas con las moléculas de agua. A su vez, el perfil de densidad del agua es uniforme a lo largo del eje z.

En la figura 3(b), se muestran los perfiles de densidad de los componentes presentes en el sistema agua/SDS/n-octano. El SDS se encuentra localizado en la región interfacial del sistema agua/n-octano. El perfil de densidad del SDS está ubicado en la región interfacial, indicando que los grupos  $-\text{OSO}_3^-$  y los iones  $\text{Na}^+$  coexisten con el agua y la cadena hidrocarbonada del SDS interactúa con el n-octano. De igual manera, la presencia de la monocapa de SDS genera un ensanchamiento de la región interfacial agua/n-octano aumentando la cantidad de moléculas de agua y n-octano en esta zona.

A su vez, el cubrimiento superficial de la región interfacial del sistema agua/n-octano por el SDS fue determinada de las simulaciones de dinámica molecular tipo NPT y la tensión interfacial de los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano fue estimada con el modelo de Kirkwood y Buff [43].

La tensión interfacial obtenida para el sistema agua/n-octano fue igual a  $54.89 \pm 0.71 \text{ mN/m}$ . Este valor se encuentra en excelente concordancia con los reportados experimentalmente de  $51.68 \text{ mN/m}$  y  $52.50 \text{ mN/m}$  [58,59].

**FIGURA 4.** Área/molécula del SDS en función del tiempo de simulación. La monocapa de SDS cubre toda la región interfacial agua/n-octano.



En la figura 4, se muestra la variación del cubrimiento superficial (área/molécula) de la región interfacial por parte del SDS en función del tiempo de simulación.

El área/molécula fue invariante después de cierto tiempo de simulación. Este comportamiento indica que la región interfacial del sistema agua/n-octano está completamente saturada por la monocapa de SDS.

Con la modificación realizada a la distribución de cargas de los grupos moleculares, los valores de área/molécula y tensión interfacial fueron iguales a  $45.45 \pm 0.30 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$  y  $2.29 \pm 0.56 \text{ mN/m}$ , respectivamente. En un trabajo previo, Parra y Aray reportaron un área/molécula de  $45.60 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$  usando la distribución de moléculas de ATB sin modificaciones y la tensión interfacial para este cubrimiento superficial fue de  $4.94 \pm 0.30 \text{ mN/m}$  [34]. Estos valores son comparables con los reportados experimentalmente por Penfold[60] de  $45 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$  para la saturación de la región interfacial aire/agua por parte del SDS y por Rehfeld[61] de  $8.35 \text{ mN/m}$  para la tensión interfacial de un sistema agua/n-octano saturado con SDS. Aquí, podemos mencionar que el modelo de energía potencial GROMOS53A6 sobreestima la capacidad de reducción de la tensión interfacial del surfactante SDS. En este caso, sería adecuado hacer un ajuste de los parámetros no enlazantes del modelo de energía potencial para obtener con mayor exactitud la tensión interfacial del sistema agua/SDS/n-octano .

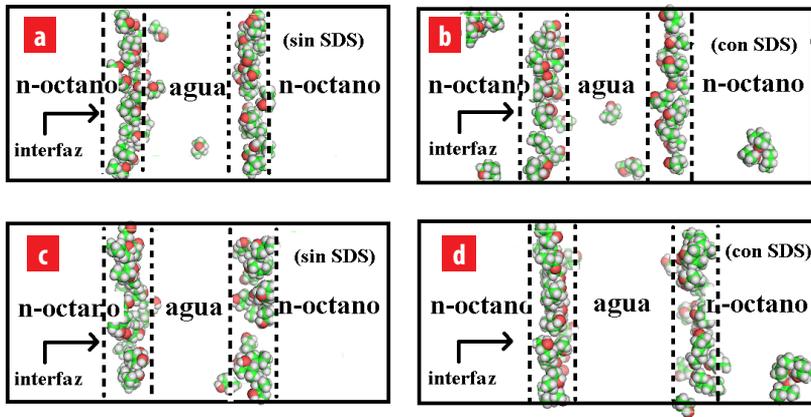
Sin embargo, todos estos resultados demuestran que la combinación de los modelos GRO- MOS53A6 y SPC son capaces de describir cualitativamente y cuantitativamente los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano. También, estos modelos son capaces de evaluar el comportamiento y predecir la tendencia de las propiedades interfaciales de estos sistemas.



## Distribución del 1-butanol y 2-butanol en los sistemas agua/1-butanol/n-octano, agua/2-butanol/n-octano, agua/SDS+1-butanol/n-octano y agua/SDS+2-butanol/n-octano. Uso de la herramienta gmx-density

La localización final de las moléculas de 1-butanol y 2-butanol en los sistemas agua/1-butanol/n-octano, agua/2-butanol/n-octano, agua/SDS+1-butanol y agua/SDS+2-butanol/n-octano después de las simulaciones con dinámica molecular tipo NPT son mostradas en la figura 5.

**FIGURA 5.** Distribución de los alcoholes en los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano. (a) 1-butanol en agua/n-octano, (b) 1-butanol en agua/SDS/n-octano, (c) 2-butanol en agua/n-octano y (d) 2-butanol en agua/SDS/n-octano. Las moléculas de agua, n-octano y SDS no son mostradas para obtener una mejor visualización.



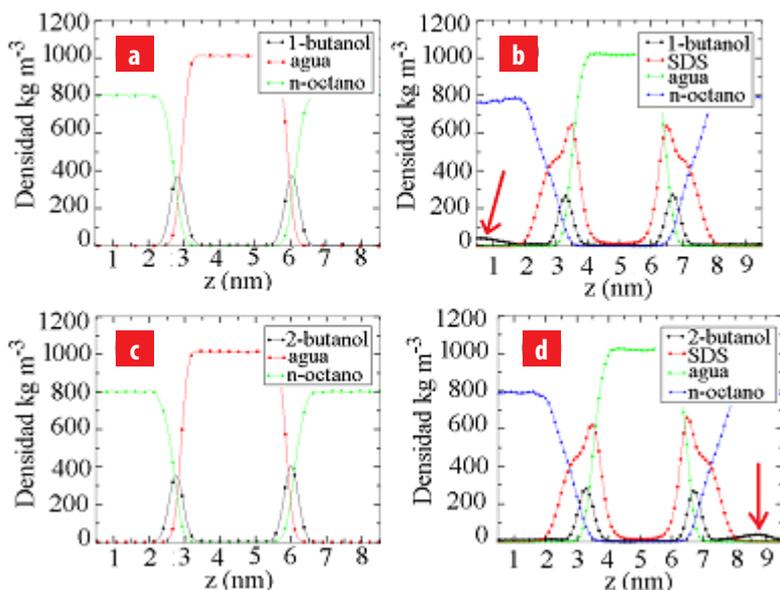
En el sistema agua/n-octano, el 1-butanol presenta una mayor afinidad por la región interfacial (ver figura 5(a)). Sin embargo, debido a la solubilidad de este alcohol en agua, algunas moléculas de 1-butanol están localizadas dentro de la capa de agua. De hecho, el grupo polar de las moléculas de 1-butanol se encuentran orientado hacia el seno de la fase acuosa cuando están localizadas en la región interfacial.

En el sistema agua/SDS/n-octano, las moléculas de 1-butanol se distribuyen en la región interfacial y en las capas de agua y n-octano (ver figura 5(b)). La presencia de 1-butanol en el agua hace esta capa menos polar. En cambio, su presencia en la capa de n-octano la hace más polar. Este fenómeno favorece el balance hidrofílico-lipofílico del sistema agua/SDS/n-octano. Este comportamiento fue sugerido por Salager et al. en sus estudios experimentales [24].

Seguidamente, la ubicación final de las moléculas de 2-butanol en los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano se muestran en las figuras 5(c) y 5(d). Las moléculas de 2-butanol prefieren estar ubicadas en la región interfacial del sistema agua/n-octano cuando no existen moléculas de SDS en el sistema (ver figura 5(c)). En cambio, el 2-butanol se encuentra ubicado tanto en la región interfacial como en la capa de n-octano en el sistema agua/SDS/n-octano. Debido a la naturaleza hidrofóbica del 2-butanol, no existe la presencia de moléculas de 2-butanol en el seno de la fase acuosa.

Para verificar lo observado en las configuraciones finales, los perfiles de densidad de los sistemas agua/1-butanol/n-octano, agua/2-butanol/n-octano, agua/SDS+1-butanol y agua/SDS+2-butanol/n-octano fueron determinadas a lo largo del eje z. Estos perfiles de densidad son mostrados en la figura 6.

**FIGURA 6.** Perfiles de densidad de los componentes presentes en los sistemas estudiados. (a) agua/1-butanol/n-octano, (b) agua/SDS+1-butanol/n-octano, (c) agua/2-butanol/n-octano y (d) agua/SDS+2-butanol/n-octano. Las flechas en rojo indican el incremento del perfil de densidad de los alcoholes en la fase n-octano debido a la presencia de SDS en la interfaz.



En la figura 6(a), se puede observar como las moléculas de 1-butanol se concentran principalmente en la capa de agua y en la región interfacial del sistema agua/n-octano. Este perfil de densidad del 1-butanol presenta un máximo de densidad localizados en el medio de la región interfacial y se hacen cero en la fase n-octano. Sin embargo, cuando la monocapa de SDS está presente en la región interfacial del sistema agua/n-octano, las moléculas de 1-butanol migran a la capa de n-octano generando un ligero incremento en su perfil de densidad en esta fase (ver figura 6(b)). Esto indica que cuando una monocapa de SDS está localizada en la región interfacial del sistema agua/n-octano, las moléculas de 1-butanol están presentes en las diferentes fases del sistema (capa de agua, capa de n-octano y región interfacial) modificando la naturaleza polar y no polar de las fases.

De igual manera, el 2-butanol prefiere estar en la región interfacial del sistema agua/n-octano interactuando con las moléculas de agua y n-octano presentes en esta región (ver figura 6(c)). Sin embargo, con la presencia de la monocapa de SDS en la región interfacial del sistema agua/n-octano, el perfil de densidad en la figura 6d muestra que



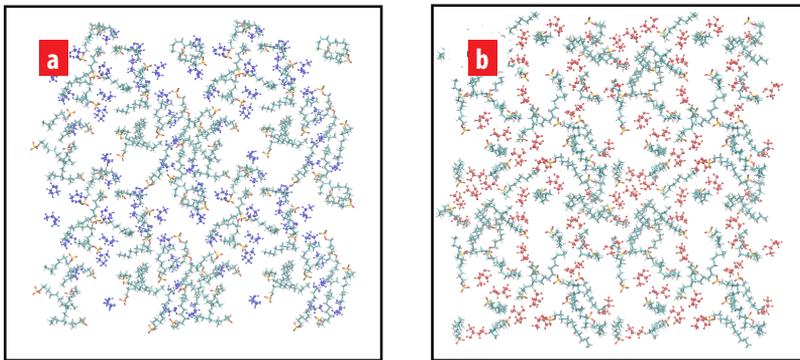
las moléculas de 2-butanol migran preferencialmente a la fase n-octano generando la aparición de un pico en el perfil de densidad de esta especie en la fase n-octano. Esta migración es debida a la naturaleza hidrofóbica de las moléculas de 2-butanol y su mayor afinidad por el n-octano.

Adicionalmente, los perfiles de densidad de los alcoholes y SDS coexisten en la región interfacial del sistema agua/n-octano, lo cual demuestra que las moléculas de 1-butanol y 2-butanol en la región interfacial se distribuyen dentro de la monocapa de SDS (ver figuras 6(b) y 6(d)). De hecho, la presencia de moléculas de SDS en la región interfacial favorece la migración de las moléculas de alcohol a las fases acuosa y aceite, reduciendo la concentración de estas especies en la región interfacial. Por último, los perfiles de densidad nos permitió determinar que la relación SDS/alcohol en la región interfacial fue de 5:4, indicando que una molécula de alcohol ocupa el espacio que existe entre dos moléculas de SDS presentes en la monocapa.

### Distribución de las moléculas de 1-butanol y 2-butanol en la región interfacial del sistema agua/SDS/n-octano. Uso de la herramienta gmx-densmap

La configuración final de las moléculas de 1-butanol, 2-butanol y SDS en el plano xy de la región interfacial del sistema agua/n-octano se muestran en la figura 7.

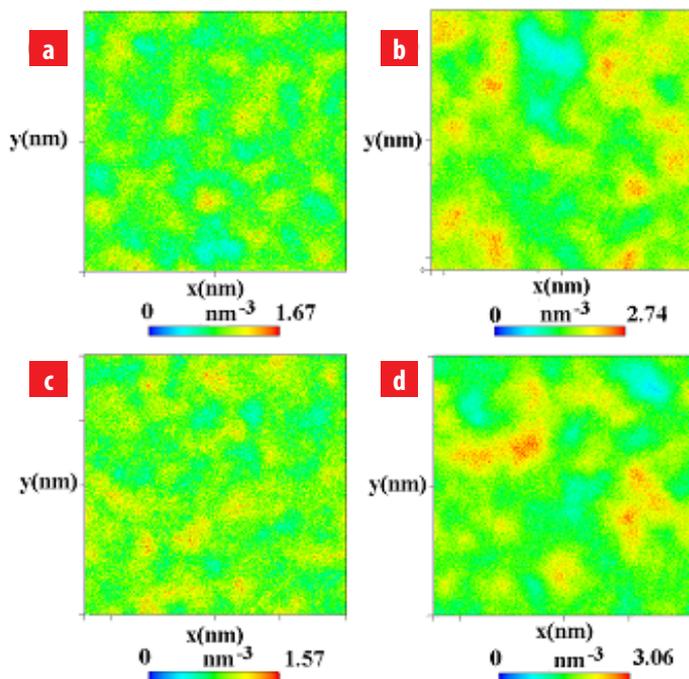
**FIGURA 7.** Distribución final del 1-butanol, 2-butanol y SDS en el plano xy localizado en la región interfacial del sistema agua/n-octano. (a) Monocapa formada por SDS con 1-butanol y (b) Monocapa formada por SDS con 2-butanol. Las moléculas de 1-butanol y 2-butanol son mostradas en azul oscuro y rojo, respectivamente.



En ambas figuras 7(a) y 7(b) se puede observar como las moléculas de SDS se distribuyen uniformemente en el plano xy de la región interfacial del sistema agua/n-octano. También, en estas figuras, las moléculas de 1-butanol y 2-butanol se encuentran presentes en la interface. En este caso, estas moléculas se distribuyen en la región interfacial junto con las moléculas de SDS, lo cual demuestra efectivamente que estas moléculas de alcohol coexisten con las moléculas de SDS en la región interfacial.

Para confirmar la distribución de las moléculas de 1-butanol, 2-butanol y SDS, los mapas de densidad en el plano xy de la región interfacial fueron determinados y son mostrados en la figura 8.

**FIGURA 8.** Mapas de la densidad en número del 1-butanol, 2-butanol y SDS en el plano xy de la región interfacial de los sistemas. (a) SDS en agua/SDS+1-butanol/n-octano, (b) 1-butanol en agua/SDS+1-butanol/n-octano, (c) SDS en agua/SDS+2-butanol/n-octano y (d) 2-butanol en agua/SDS+1-butanol/n-octano.



Las figuras 8(a) y 8(b) muestran los mapas de densidad de las moléculas de SDS en el plano xy. Estos mapas de densidad demuestran que el surfactante SDS se distribuye uniformemente en la región interfacial dejando ciertos espacios vacíos en la monocapa. A su vez, las figuras 8(c) y 8(d) muestran los mapas de densidad del 1-butanol y 2-butanol. En este caso, se muestra claramente que las moléculas de 1-butanol y 2-butanol ocupan los espacios vacíos entre las moléculas de SDS presentes en la interface. También, se pueden observar algunas zonas de aglomeramiento de moléculas de alcohol en la región interfacial. Estas zonas de aglomeramientos son más visibles para el 2-butanol en comparación con el 1-butanol. Finalmente, estos mapas de densidad corroboran que las moléculas de alcohol coexisten con las moléculas de SDS en la región interfacial generando una monocapa y película interfacial más estable. En base a esto, las moléculas de alcohol ubicadas entre las moléculas de SDS permite reducir la repulsión entre los grupos hidrofílicos aumentando la estabilidad de la monocapa localizada en la región interfacial.

## CONCLUSIONES

En este trabajo, mediante simulaciones de dinámica molecular, se determinó la distribución de las moléculas de 1-butanol y 2-butanol en los sistemas agua/n-octano y agua/SDS/n-octano usando los perfiles y mapas de densidad.



El perfil de densidad del sistema agua/1-butanol/n-octano demuestra que el 1-butanol se distribuye particularmente en la capa de agua y la región interfacial. En cambio, para el sistema agua/2-butanol/n-octano, el 2-butanol prefiere estar exclusivamente en la región interfacial. A su vez, cuando el SDS está presente en la interfase agua/n-octano, el 1-butanol se distribuye en las capas de agua, n-octano y en la región interfacial. Por el contrario, el 2-butanol está presente en la capa de n-octano y la región interfacial.

A nivel molecular, los perfiles y mapas de densidad demuestran que las moléculas de 1-butanol, 2-butanol y SDS coexisten en la región interfacial del sistema agua/n-octano. La herramienta gmx-density permitió determinar la distribución de las moléculas de 1-butanol y 2-butanol a lo largo del eje z y la herramienta gmx-densmap permitió estimar la distribución de estas moléculas en el plano xy localizado en el centro de la región interfacial.

La presencia de moléculas de 1-butanol y 2-butanol en la monocapa de surfactante incrementa la estabilidad de la película interfacial. En este caso, las moléculas de alcohol ocupan los espacios vacíos entre las moléculas de SDS reduciendo la repulsión entre los grupos hidrofílicos del surfactante.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores José G. Parra, Elizabeth Perozo y Geraldine Rodríguez agradecen al proyecto Fonacit-Venezuela 2005000424.

## CONTRIBUCIONES DE LOS AUTORES

José G. Parra y Yosslen R. Aray coincidieron en la idea central de la investigación y desarrollaron la metodología. José G. Parra, Geraldine Rodríguez y Elizabeth Perozo desarrollaron los cálculos en el programa GROMACS. La redacción del manuscrito fue hecha por José G. Parra. También, José G. Parra y Peter Iza participaron en el análisis y discusión de los resultados. Peter Iza y José G. Parra corroboraron los datos obtenidos de las simulaciones.

## REFERENCIAS

- [1] Myers, D. (2002). Surface activity and surfactant structures. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, Second Edition, 21-39.
- [2] Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons.
- [3] Myers, D. (2005). *Surfactant science and technology*. John Wiley & Sons.
- [4] Holmberg, K. (2002). *Handbook of applied surface and colloid chemistry* (Vol. 1). John Wiley & Sons.
- [5] Prosser, A. J., & Franses, E. I. (2001). Adsorption and surface tension of ionic surfactants at the air–water interface: review and evaluation of equilibrium models. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 178(1-3), 1-40.
- [6] Shah, D. O., (1998). *Monolayers: Quarter Century Progress at the University of Florida. Micelles, Microemulsions, and Monolayers*, 1.
- [7] Ulman, A. (2013). *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic press.
- [8] Petersen, K. S., & Christensen, P. L. (2007). *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. CRC Press, Boca Raton, London and New York.
- [9] Maag, H. (1984). Fatty acid derivatives: important surfactants for household, cosmetic and industrial purposes. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(2), 259-267.
- [10] Ikeda, S., Ozeki, S., & Hayashi, S. (1980). Size and shape of charged micelles of ionic surfactants in aqueous salt solutions. *Biophysical Chemistry*, 11(3-4), 417-423.
- [11] Hayter, J. B., & Penfold, J. (1981). Self-consistent structural and dynamic study of concentrated micelle solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 77(8), 1851-1863.
- [12] Fernandez, P., Schrodle, S., Buchner, R., & Kunz, W. (2003). Micelle and solvent relaxation in aqueous sodium dodecylsulfate solutions. *ChemPhysChem*, 4(10), 1065-1072.
- [13] Valkovska, D. S., Shearman, G. C., Bain, C. D., Darton, R. C., & Eastoe, J. (2004). Adsorption of ionic surfactants at an expanding air–water interface. *Langmuir*, 20(11), 4436-4445.
- [14] Taylor, D. J. F., Thomas, R. K., & Penfold, J. (2002). The adsorption of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant mixtures: neutron reflection from dodecyl trimethylammonium bromide and sodium poly(styrene sulfonate) at the air/water interface. *Langmuir*, 18(12), 4748-4757.
- [15] Li, Z. X., Dong, C. C., & Thomas, R. K. (1999). Neutron reflectivity studies of the surface excess of gemini surfactants at the air–water interface. *Langmuir*, 15(13), 4392-4396.
- [16] Reiss-Husson, F., & Luzzati, V. (1964). The structure of the micellar solutions of some amphiphilic compounds in pure water as determined by absolute small-angle X-ray scattering techniques. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(12), 3504-3511.
- [17] Rohde, A., & Sackmann, E. (1979). Quasielastic light-scattering studies of micellar sodium dodecyl sulfate solutions at the low concentration limit. *Journal of Colloid and Interface Science*, 70(3), 494-505.
- [18] Jusufi, A., LeBard, D. N., Levine, B. G., & Klein, M. L. (2012). Surfactant concentration effects on micellar properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(3), 987-991.
- [19] Vollhardt, D., & Emrich, G. (2000). Coadsorption of sodium dodecyl sulfate and medium-chain alcohols at the air–water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 161(1), 173-182.
- [20] Srinivasan, V., & Blankschtein, D. (2003). Effect of Counterion Binding on Micellar Solution Behavior: 1. Molecular-Thermodynamic Theory of Micellization of Ionic Surfactants. *Langmuir*, 19(23), 9932-9945.
- [21] Zhang, S., Zhu, P., Sun, Y., Yang, Y., Cao, X., Song, X., & Li, Y. (2014). Study of the molecular array behaviour of lauryl alkanolamide at the oil–water interface and the high interfacial activity enhanced by an inherent synergistic effect. *RSC Advances*, 4(79), 41831-41837.
- [22] Chai, J. L., Wu, Y. T., Li, X. Q., Yang, B., & Lu, J. J. (2011). Effect of oil/water ratios on the phase behavior and the solubilization ability of microemulsion systems containing sodium dodecyl sulfate. *Journal of Solution Chemistry*, 40(11), 1889-1898.



- [23] Gunaseelan, K., Umlong, I. M., Mukhim, T., & Ismail, K. (2003). Electrical conductance behavior of oil-in-water microemulsions stabilized by sodium dodecyl sulfate and 1-butanol. *Langmuir*, 19(18), 7276-7281.
- [24] Salager, J. L., Antón, R. E., Sabatini, D. A., Harwell, J. H., Acosta, E. J., & Tolosa, L. I. (2005). Enhancing solubilization in microemulsions-state of the art and current trends. *Journal of Surfactants and Detergents*, 8(1), 3-21.
- [25] Salager, J. L., Forgiarini, A. M., & Bullón, J. (2013). How to attain ultralow interfacial tension and three-phase behavior with surfactant formulation for enhanced oil recovery: a re- view. Part 1. Optimum formulation for simple surfactant-oil-water ternary systems. *Journal of Surfactants and Detergents*, 16(4), 449-472.
- [26] Baviere, M., Schechter, R., & Wade, W. (1981). The influence of alcohols on microemulsion composition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 81(1), 266-279.
- [27] Kahlweit, M., Strey, R., & Busse, G. (1991). Effect of alcohols on the phase behavior of microemulsions. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(13), 5344-5352.
- [28] Jones, S. C., & Dreher, K. D. (1976). Cosurfactants in micellar systems used for tertiary oil recovery. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 16(03), 161-167.
- [29] Jang, S. S., Lin, S. T., Maiti, P. K., Blanco, M., Goddard, W. A., Shuler, P., & Tang, Y. (2004). Molecular dynamics study of a surfactant-mediated decane-water interface: effect of molecular architecture of alkyl benzene sulfonate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(32), 12130-12140.
- [30] Chanda, J., & Bandyopadhyay, S. (2006). Molecular dynamics study of surfactant mono- layers adsorbed at the oil/water and air/water interfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(46), 23482-23488.
- [31] Wu, R., Deng, M., Kong, B., Wang, Y., & Yang, X. (2009). Molecular dynamics simulations of ammonium surfactant monolayers at the heptane/water interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(38), 12680-12686.
- [32] Qu, G., Xue, C., Zhang, M., Liang, S., Han, Y., & Ding, W. (2016). Molecular dynamics simulation of sulfobetaine-type zwitterionic surfactants at the decane/water interface: structure, interfacial properties. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(12), 1710-1717.
- [33] Mills, A. J., Wilkie, J., & Britton, M. M. (2014). NMR and molecular dynamics study of the size, shape, and composition of reverse micelles in a cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)/n-hexane/pentanol/water microemulsion. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(36), 10767-10775.
- [34] Parra, J., & Aray, Y. (2016). Comportamiento del SDS localizado en la región interfacial agua/n-octano. Un estudio usando dinámica molecular, *ACI Avances en Ciencias e Ingenierías*, 8(14), 98-110.
- [35] Wang, L., Hu, Y., Liu, R., Liu, J., & Sun, W. (2017). Synergistic adsorption of DDA/alcohol mixtures at the air/water interface: A molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 1-8.
- [36] Liu, Z. Y., Xu, Z., Zhou, H., Wang, Y., Liao, Q., Zhang, L., & Zhao, S. (2017). Interfacial behaviors of betaine and binary betaine/carboxylic acid mixtures in molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 240, 412-419.
- [37] Domínguez, H. (2006). Computer studies on the effects of long chain alcohols on sodium dodecyl sulfate (SDS) molecules in SDS/dodecanol and SDS/hexadecanol monolayers at the air/water interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(26), 13151-13157.
- [38] Méndez-Bermúdez, J. G., & Domínguez, H. (2016). Structural changes of a sodium dodecyl sulfate (SDS) micelle induced by alcohol molecules. *Journal of Molecular Modeling*, 22(1), 33.
- [39] Oostenbrink, C., Villa, A., Mark, A. E., & Van Gunsteren, W. F. (2004). A biomolecular force field based on the free enthalpy of hydration and solvation: the GROMOS force field parameter sets 53A5 and 53A6. *Journal of Computational Chemistry*, 25(13), 1656-1676.
- [40] Berendsen, H. J., Postma, J. P., van Gunsteren, W. F., & Hermans, J. (1981). Interaction models for water in relation to protein hydration. In *Intermolecular forces* (pp. 331-342). Springer, Dordrecht.
- [41] Frenkel, D.; & Smith, B. (1996). *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, Inc: San Diego.
- [42] Malde, A. K., Zuo, L., Breeze, M., Stroet, M., Poger, D., Nair, P. C., & Mark, A. E. (2011). An automated force field topology builder (ATB) and repository: version 1.0. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(12), 4026-4037.

- [43] Kirkwood, J. G., & Buff, F. P. (1949). The statistical mechanical theory of surface tension. *The Journal of Chemical Physics*, 17(3), 338-343.
- [44] Neyt, J. C., Wender, A., Lachet, V., Ghoufi, A., & Malfreyt, P. (2014). Quantitative Predictions of the Interfacial Tensions of Liquid-Liquid Interfaces through Atomistic and Coarse Grained Models. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(5), 1887-1899.
- [45] Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 4(1), 17.
- [46] Hess, B., Kutzner, C., Van Der Spoel, D., & Lindahl, E. (2008). GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(3), 435-447.
- [47] Van Der Spoel, D., Lindahl, E., Hess, B., Groenhof, G., Mark, A. E., & Berendsen, H. J. (2005). GROMACS: fast, flexible, and free. *Journal of Computational Chemistry*, 26(16), 1701-1718.
- [48] Lindahl, E., Hess, B., & Van Der Spoel, D. (2001). GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis. *Molecular Modeling Annual*, 7(8), 306-317.
- [49] Bussi, G., Donadio, D., & Parrinello, M. (2007). Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of Chemical Physics*, 126(1), 014101.
- [50] Berendsen, H. J., Postma, J. V., van Gunsteren, W. F., DiNola, A. R. H. J., & Haak, J. R. (1984). Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8), 3684-3690.
- [51] Hess, B., Bekker, H., Berendsen, H. J., & Fraaije, J. G. (1997). LINCS: a linear constraint solver for molecular simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 18(12), 1463-1472.
- [52] Hockney, R. W., Goel, S. P., & Eastwood, J. W. (1974). Quiet high-resolution computer models of a plasma. *Journal of Computational Physics*, 14(2), 148-158.
- [53] Essmann, U., Perera, L., Berkowitz, M. L., Darden, T., Lee, H., & Pedersen, L. G. (1995). A smooth particle mesh Ewald method. *The Journal of Chemical Physics*, 103(19), 8577-8593.
- [54] <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/grace/>.
- [55] Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD: visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1), 33-38.
- [56] Cordeiro, N. (2003). Interfacial Tension Behaviour of Water/Hydrocarbon Liquid-Liquid Interfaces: A Molecular Dynamics Simulation. *Molecular Simulation*, 29(12), 817-827.
- [57] Aray, Y., Parra, J. G., Jiménez, D. M., Paredes, R., Martiz, A., Samaniego, S., Cornejo, M., Ludena, E. & Paredes, C. (2017). Exploring the effect of the O-(1-heptylnonyl) benzene sulfonate surfactant on the nature of the linear hydrocarbons/water interface by means of an atomistic molecular dynamics simulation. *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*, 17(1), 39-53.
- [58] Aveyard, R., & Haydon, D. A. (1973). An introduction to the principles of surface chemistry. CUP Archive.
- [59] Goebel, A., & Lunkenheimer, K. (1997). Interfacial tension of the water/n-alkane interface. *Langmuir*, 13(2), 369-372.
- [60] Lu, J. R., Marrocco, A., Su, T. J., Thomas, R. K., & Penfold, J. (1993). Adsorption of dodecyl sulfate surfactants with monovalent metal counterions at the air-water interface studied by neutron reflection and surface tension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 158(2), 303-316.
- [61] Rehfeld, S. J. (1967). Adsorption of sodium dodecyl sulfate at various hydrocarbon-water interfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(3), 738-745.