



## **ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**Análisis de adsorción del colorante azoico naranja ácido 7 (sodio; 4 - [(2-hidroxinaftalen-1-il) diazenil] bencenosulfonato) de la industria textil ecuatoriana sobre grafeno mediante simulaciones computacionales para establecer condiciones óptimas de operación.**

**ENRIQUE DAVID MEJÍA BURGOS**

**Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo, presentado ante el Instituto de Posgrado y Educación Continua de la ESPOCH, como requisito parcial para la obtención del grado de**

**MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA APLICADA**

**RIOBAMBA - ECUADOR**

Septiembre 2022

**©2022, Enrique David Mejía Burgos**

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

EL TRIBUNAL DE TRABAJO DE TITULACIÓN CERTIFICA QUE:

El Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo, titulado **Análisis de adsorción del colorante azoico naranja ácido 7 (sodio; 4 - [(2-hidroxinaftalen-1-il) diazenil] bencenosulfonato) de la industria textil ecuatoriana sobre grafeno mediante simulaciones computacionales para establecer condiciones óptimas de operación**, de responsabilidad del señor Enrique David Mejía Burgos ha sido prolijamente revisado y se autoriza su presentación.

Ing. Luis Eduardo Hidalgo Almeida., Ph. D.  
**PRESIDENTE**

Dr. Jorge Efren Silva Yumi., Ph. D.  
**DIRECTOR**

Dr. Fabian Ernesto Arias Arias., Ph. D.  
**MIEMBRO**

Ing. Mayra Paola Zambrano Vinueza., Mag  
**MIEMBRO**

Riobamba, septiembre, 2022

## **DERECHOS INTELECTUALES**

Yo, Enrique David Mejía Burgos, declaro que soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en el Trabajo de Titulación modalidad Proyectos de Investigación y Desarrollo, y que el patrimonio intelectual generado por la misma pertenece exclusivamente a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

---

Enrique David Mejía Burgos

CI: 0603745217

## **DEDICATORIA**

A Dios por derramar tantas bendiciones en mi vida, a mis padres quienes me han brindado las herramientas y el apoyo constante para alcanzar mis objetivos, a mi familia y amigos por estar presentes en cada etapa de mi vida, a mi querida esposa por darme las fuerzas para seguir adelante, y en especial a mi amando Tomás quien llegó a impulsarme para terminar la tesis.

## **AGRADECIMIENTO**

A Dios por darme la salud, fuerza y dedicación necesarias para poder cumplir una meta más en mi vida.

A mi tío PhD. José Mejía por haberme dado todas las facilidades para desarrollar mi trabajo de titulación con su conocimiento y con los servidores la Universidad Católica de Chile.

A mi tutor el PhD. Jorge Silva por haberme brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimiento científico y haberme tenido la paciencia en la guía durante el desarrollo de la tesis.

Y a mis colaboradores PhD. Fabián Arias, Mag. Mayra Zambrano por cada una de sus oportunas observaciones y por su excelente disposición en cada tutoría brindada.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	x
<b>ABSTRACT</b> .....	xi
<b>CAPÍTULO I</b> .....	1
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1.1 Planteamiento del Problema</b> .....	2
1.1.1 Situación Problemática.....	2
<b>1.2 Formulación del Problema</b> .....	3
<b>1.3 Preguntas directrices o específicas de la investigación</b> .....	3
<b>1.4 Justificación de la Investigación</b> .....	4
<b>1.5 Objetivos de la Investigación</b> .....	5
1.5.1 Objetivo General .....	5
1.5.2 Objetivos Específicos.....	5
<b>1.6 Hipótesis General</b> .....	5
<b>CAPÍTULO II</b> .....	6
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	6
<b>2.1 Antecedentes del problema</b> .....	6
<b>2.2 Bases Teóricas</b> .....	7
2.1.1 Teoría funcional de la densidad .....	7
2.1.2 Descripción cuántica del sistema .....	8
2.1.3 Ecuación de Schrödinger.....	9
2.1.4 Aproximación de Born-Oppenheimer.....	10
2.1.5 Teoremas de Hohenberg y Khon.....	10
2.1.6 Dinámica Molecular clásica .....	11
2.1.7 LAMMPS.....	12
2.2 Marcos Conceptuales o Glosario.....	12
2.2.1.1 Ab-Initio.....	12
2.2.1.2 Adsorción .....	12
2.2.1.3 Colorantes azoicos .....	13
2.2.1.4 Cutoff (energía de corte) .....	13
2.2.1.5 Dinámica molecular .....	13
2.2.1.6 Electrones de core .....	13
2.2.1.7 Electrones de valencia.....	14
2.2.1.8 Materiales basados en grafeno .....	14

2.2.1.9	El grafeno .....	14
2.2.1.10	Colorante naranja ácido 7 .....	15
2.2.1.11	Ovito.....	15
2.2.1.12	Pseudopotenciales .....	15
<b>CAPÍTULO III.....</b>		<b>16</b>
<b>3.</b>	<b>METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Tipo y Diseño de Investigación.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2</b>	<b>Métodos de Investigación .....</b>	<b>16</b>
<b>3.3</b>	<b>Enfoque de la Investigación.....</b>	<b>16</b>
<b>3.4</b>	<b>Alcance de la Investigación .....</b>	<b>16</b>
<b>3.5</b>	<b>Metodología .....</b>	<b>17</b>
3.5.1	Estructuras simuladas en VASP .....	17
3.5.2	Sistemas estudiados en LAMMPS .....	20
<b>CAPÍTULO IV .....</b>		<b>28</b>
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>28</b>
<b>4.1</b>	<b>Simulación DFT.....</b>	<b>28</b>
4.1.1	Grafeno.....	28
4.1.2	Molécula colorante naranja ácido 7 .....	30
4.1.3	Molécula colorante naranja ácido 7 y su interacción con el grafeno .....	31
4.1.4	Coeficientes del colorante para la dinámica molecular.....	35
<b>4.2</b>	<b>Dinámica molecular .....</b>	<b>43</b>
4.2.1	Grafeno.....	43
4.2.2	Agua.....	44
4.2.3	Variación de temperatura para la interacción grafeno – colorante naranja ácido 7 .....	47
<b>4.3</b>	<b>Sistema grafeno-agua-colorante .....</b>	<b>49</b>
4.3.1	Creación del sistema final .....	49
4.3.2	Integración del sistema final .....	50
<b>CAPÍTULO V.....</b>		<b>58</b>
<b>5.</b>	<b>PROPUESTA .....</b>	<b>58</b>
<b>5.1</b>	<b>Aumentando el radio de la apertura del grafeno a 10 Å .....</b>	<b>58</b>
<b>5.2</b>	<b>Aumento de una tercera región .....</b>	<b>59</b>
5.2.1	Separación de membranas de 10 Å .....	59
5.2.2	Separación de membranas de 15 Å .....	61
<b>CONCLUSIONES.....</b>		<b>63</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>		<b>64</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		



## ANEXOS

### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Caracterización de aguas residuales textiles.....	2
Tabla 1-3 Parámetros del agua en Lammmps .....	22
Tabla 2-3 Parámetros del grafeno en Lammmps.....	23
Tabla 3-3 Parámetros del colorante naranja ácido 7 para Lammmps (COMPASS) .....	24
Tabla 1-4 Parámetros del colorante naranja ácido 7 resultante para LAMMPS (COMPASS)...	42

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-3 Grafeno modelado en VASP .....	17
Figura 2-3 Estructura de la molécula naranja ácido 7 .....	18
Figura 3-3 Esquema de descriptores globales y locales obtenidos de las derivadas de la energía. .....	19
Figura 4-3 Molécula colorante naranja ácido 7 simulada en LAMMPS (Imagen obtenida con Ovito) .....	26
Figura 1-4 Lamina de grafeno simulada mediante VASP.....	28
Figura 2-4 Distancias y ángulo de grafeno estable generado mediante VASP .....	29
Figura 4-4 Descriptor dual gráfico del grafeno obtenido con las funciones de Fukui .....	30
Figura 5-4 Molécula colorante naranja ácido 7 optimizada en VASP .....	32
Figura 6-4 Descriptor dual gráfico obtenido con las funciones de Fukui .....	32
Figura 7-4 Modelo de la interacción entre la molécula colorante y la lámina de grafeno en posición horizontal.....	33
Figura 8-4 Modelo de la interacción entre la molécula colorante y la lámina de grafeno en posición vertical .....	33
Figura 9-4 Adsorción de la molécula en el grafeno en función de la temperatura.....	34
Figura 10-4 Comparación de energía del enlace Na-S entre la dinámica generada en VASP y en LAMMPS tipo class2.....	35
Figura 11-4 Comparación de energía del enlace Na-O entre la dinámica generada en VASP y en LAMMPS tipo class2.....	36
Figura 12-4 Comparación de energía del ángulo C-N-N entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.....	36
Figura 13-4 Comparación de energía del ángulo C-S-O entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.....	37
Figura 14-4 Comparación de energía del ángulo S-O-Na entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.....	37
Figura 15-4 Comparación de energía del ángulo C-S-Na entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.....	38
Figura 16-4 Comparación de energía del ángulo C-C-O entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.....	38
Figura 17-4 Comparación de energía del ángulo C-C-S entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.....	39
Figura 18-4 Comparación de energía del diedro C-S-O-Na entre la dinámica generada en Vasp y el ajuste en LAMMPS.....	39
Figura 19-4 Comparación de energía del diedro C-C-N-N izquierdo entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.....	40
Figura 20-4 Comparación de energía del diedro C-C-N-N derecho entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.....	40
Figura 21-4 Comparación de energía del diedro C-C-C-S entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.....	41
Figura 22-4 Comparación de energía del diedro C-C-O-H entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.....	41
Figura 23-4 Lamina de grafeno simulada mediante LAMMPS (Imagen obtenida con Ovito)...	43
Figura 24-4 Caja de simulación con tres capas de grafeno realizadas en LAMMPS (Imagen obtenida con Ovito).....	44
Figura 25-4 Análisis de coordinación del agua a 250 K. ....	45
Figura 26-4 Análisis de coordinación del agua a 300 K. ....	45

Figura 27-4 Moléculas de agua simuladas mediante LAMMPS a) Caja completa de simulación. b) Zoom en área específica (Obtenido con Ovito) .....	46
Figura 28-4 Energía potencial de la simulación del agua en LAMMPS.....	46
Figura 29-4 Energía cinética de la simulación del agua en LAMMPS.....	46
Figura 30-4 Presión de la simulación del agua en LAMMPS .....	47
Figura 31-4 Temperatura de la simulación del agua en LAMMPS .....	47
Figura 32-4 Variación de la fuerza en la interacción grafeno-colorante a diferentes temperaturas .....	48
Figura 33-4 Variación de la energía potencial en la interacción grafeno-colorante a diferentes temperaturas.....	48
Figura 34-4 Simulación de la interacción grafeno-colorante realizada a diferentes temperaturas. (obtenido mediante Ovito) .....	49
Figura 35-4 Modelos de entrada para la simulación final. A) Modelo de la tricapa de grafeno (obtenido mediante Ovito) b) Modelo de las moléculas de agua listas para el sistema final (obtenido mediante Ovito) .....	50
Figura 36-4 Modelo del sistema completo integrado en una sola caja de simulación en LAMMPS (Imagen obtenido con Ovito) .....	51
Figura 37-4 Presión del sistema con respecto al número de interacciones durante el segundo paso de la simulación en LAMMPS.....	51
Figura 38-4 Presión del sistema con respecto al número de interacciones durante el tercer paso de la simulación en LAMMPS .....	52
Figura 39-4 Presión del sistema con respecto al número de interacciones durante el cuarto paso de la simulación en LAMMPS .....	53
Figura 40-4 Simulación del paso de las moléculas del agua a través de la membrana de grafeno realizado en LAMMPS .....	53
Figura 41-4 Presión del sistema con respecto al número de interacciones durante el quinto paso de la simulación en LAMMPS .....	54
Figura 42-4 Variación de la concentración de colorante azoico y del porcentaje de agua entre regiones con radio de 3 Å.....	55
Figura 43-4 Variación de la concentración de colorante azoico y del porcentaje de agua entre regiones con radio de 4 Å.....	55
Figura 44-4 Variación de la concentración de colorante azoico y del porcentaje de agua entre regiones con radio de 5 Å.....	56
Figura 1-5 Variación de la concentración de colorante azoico y del porcentaje de agua entre regiones durante la simulación con abertura de radio 10 Å .....	58
Figura 2-5 Doble membrana de grafeno con agujeros alternados.....	59
Figura 3-5 Modelo de simulación con dos membranas con separación de 10 Å (Obtenido mediante Ovito).....	60
Figura 4-5 Variación de la concentración de colorante azoico y del porcentaje de agua entre regiones durante la simulación con dos membranas separadas a 10 Å.....	61
Figura 5-5 Modelo de simulación con dos membranas con separación de 15 Å (Obtenido mediante Ovito).....	62
Figura 6-5 Variación de la concentración de colorante azoico y del porcentaje de agua entre regiones durante la simulación con dos membranas separadas a 15 Å.....	62

## ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo A Archivo Incar para simulación de grafeno69

Anexo B Archivo Bader de la molécula colorante naranja ácido 7

## RESUMEN

El objetivo fue analizar la adsorción del colorante azoico naranja ácido 7 (sodio; 4 - [(2-hidroxinaftalen-1-il) diazenil] bencenosulfonato) de la industria textil ecuatoriana sobre grafeno mediante simulaciones computacionales para establecer condiciones óptimas de operación. Se realizó un estudio bibliográfico para determinar el punto de partida de la investigación. Verificando que no existía estudios previos de dinámica molecular para la adsorción de colorantes azoicos, se encontró los coeficientes necesarios para realizar la simulación mediante cálculos DFT ab-initio. Las simulaciones permitieron encontrar los valores de los descriptores químicos globales y locales del sistema molécula colorante-grafeno como el potencial químico de -3.773 eV, una dureza química de 1.776 eV, potencial de ionización igual a 5.549 eV y también la afinidad electrónica de 1.997 eV. También se presenta una energía de adsorción del sistema de -17.039 kJ/mol, valor que expresa que no existe una adsorción química entre el grafeno y la molécula colorante; lo que se demuestra también a través de las simulaciones de los resultados, los cuales se trabajaron a diferentes temperaturas, desde 280 K hasta 310 K con intervalos de 10 grados; diferentes radios de la membrana para cambiar el caudal de la simulación y con diferentes presiones. Las simulaciones permiten observar el movimiento de las moléculas a medida que transcurre el tiempo y verificar a nivel atómico que sucede entre las membranas de grafeno, el agua y el colorante azoico naranja ácido 7. Con los resultados obtenidos también se propone un sistema en el cual, a pesar de no tener una adsorción, se pueda tener una disminución de la concentración del colorante azoico al pasar por una estructura de grafeno, demostrando una reducción del colorante hasta 175 picosegundos, con lo cual se podría armar un sistema experimental con esas características. Finalmente, todos los datos obtenidos fueron verificados mediante varias fuentes bibliográficas asegurando la confiabilidad de las simulaciones realizadas.

**Palabras claves:** <INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA>, <NANOTENOLOGÍA> <DESCONTAMINACIÓN> <AGUA RESIDUAL> <GRAFENO> <COLORANTE AZOICO> <DINÁMICA MOLECULAR >



02-08-2022

0098-DBRA-UPT-IPEC-2022

## ABSTRACT

El objetivo fue analizar la adsorción del colorante azoico naranja ácido 7 (sodio; 4 - [(2-hidroxinaftalen-1-il) diazenil] bencenosulfonato) de la industria textil ecuatoriana sobre grafeno mediante simulaciones computacionales para establecer condiciones óptimas de operación. Se realizó un estudio bibliográfico para determinar el punto de partida de la investigación. Verificando que no existía estudios previos de dinámica molecular para la adsorción de colorantes azoicos, se encontró los coeficientes necesarios para realizar la simulación mediante cálculos DFT ab-initio. Las simulaciones permitieron encontrar los valores de los descriptores químicos globales y locales del sistema molécula colorante-grafeno como el potencial químico de -3.773 eV, una dureza química de 1.776 eV, potencial de ionización igual a 5.549 eV y también la afinidad electrónica de 1.997 eV. También se presenta una energía de adsorción del sistema de -17.039 kJ/mol, valor que expresa que no existe una adsorción química entre el grafeno y la molécula colorante; lo que se demuestra también a través de las simulaciones de los resultados, los cuales se trabajaron a diferentes temperaturas, desde 280 K hasta 310 K con intervalos de 10 grados; diferentes radios de la membrana para cambiar el caudal de la simulación y con diferentes presiones. Las simulaciones permiten observar el movimiento de las moléculas a medida que transcurre el tiempo y verificar a nivel atómico que sucede entre las membranas de grafeno, el agua y el colorante azoico naranja ácido 7. Con los resultados obtenidos también se propone un sistema en el cual, a pesar de no tener una adsorción, se pueda tener una disminución de la concentración del colorante azoico al pasar por una estructura de grafeno, demostrando una reducción del colorante hasta 175 picosegundos, con lo cual se podría armar un sistema experimental con esas características. Finalmente, todos los datos obtenidos fueron verificados mediante varias fuentes bibliográficas asegurando la confiabilidad de las simulaciones realizadas.

**Keywords:** <CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY>, <NANOTECHNOLOGY>, <DECONTAMINATION>, < WASTEWATER>, <GRAPHENE>, <AZO DYESTINANT>, <MOLECULAR DYNAMICS>

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUCCIÓN

La industria textil a nivel mundial es de mucha importancia pues se expande a medida de la sobrepoblación (Garrote, 2020). Esta industria aporta de manera positiva a la economía generando alrededor de 1 billón de dólares y contribuyendo en promedio con el 7% de exportaciones, creando al mismo tiempo 35 millones de empleos alrededor del mundo (Lellis et al., 2019; Yaseen & Scholz, 2019).

Sin negar la importancia que la industria textil presenta, también es uno de los sectores que produce mayor contaminación después de la industria del petróleo, pues requiere grandes cantidades de productos químicos y combustibles, además de consumir del 5% al 20% del agua disponible (Brañez et al. 2018; Lellis et al. 2019), motivo por el cual es responsable de muchos impactos ambientales, por ejemplo, produce contaminación del aire al liberar partículas, óxidos de nitrógeno, azufre, polvo, como también compuestos orgánicos volátiles (Bhatia, 2017); también libera lodo textil que contiene altas cargas de materia orgánica, microorganismos patógenos y cationes de metales pesados (Lellis et al., 2019).

Sin embargo, los principales daños ambientales de la industria textil son causados por la descarga de efluentes no tratados hacia los diferentes tipos de cuerpos de agua donde existen niveles relativamente altos en lo que respecta a la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO) (Lellis et al., 2019).

El mayor énfasis debe ser atribuido a la cantidad de materia orgánica no biodegradable que se descarga en estos efluentes, especialmente los tintes o colorantes textiles difíciles de degradar y que son desechados directamente (Lellis et al., 2019).

## 1.1 Planteamiento del Problema

### 1.1.1 Situación Problemática

La contaminación ambiental es un tema de preocupación de todo el mundo y que se sigue incrementando tras el paso de los años; dentro de la misma, se encuentra la contaminación del agua que es uno de los temas de mayor interés a nivel mundial. Las industrias liberan sus aguas residuales al río o mares y, aunque realicen un tratamiento de estas aguas, no logran eliminar todos los contaminantes presentes. Un claro ejemplo de esto lo hallamos en la industria textil, en donde las moléculas de los colorantes se los desecha en concentraciones por encima de los límites permisibles, como se observa en los datos obtenidos tomados por Torres, 2016, en el cual analiza los residuos de aguas de ciertas industrias textiles en el cantón Pelileo.

Tabla 1-1 Caracterización de aguas residuales textiles

Parámetro	Agua de industria textil			Límites Permisibles de descarga en Ecuador (Ríos)
	Industria 1	Industria 2	Industria 3	
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	968	1 600	1 005	100
DBO (mg L <sup>-1</sup> )	248.8	320	302	100
Color (Pt/Co)	679	2 360	679	1/20
Toxicidad	84.07	90.80	99.58	-

Fuente: Torres, 2016

Dentro de los colorantes textiles, los más comunes son los azoicos, de los cuales al menos 3 000 han sido catalogados como carcinógenos (Guaratini & Zaroni, 2000); uno de los más importantes efectos negativos para el medio ambiente es la reducción de la transparencia y la disminución del oxígeno disuelto, produciendo la eutrofización; por lo que se debe buscar una manera de reducir o eliminar la cantidad de moléculas colorantes de las industrias textiles antes de ser evacuadas.

Existen diferentes procesos físicos, químicos y biológicos que pueden ser aplicados para remover colorantes de las aguas residuales. Sin embargo, cada método tiene sus limitaciones técnicas y económicas. Los tratamientos biológicos son los más utilizados para tratar los efluentes líquidos de la industria textil, e incluyen básicamente tratamientos aerobios que pueden ser combinados



con una o más etapas de tratamiento, como sedimentación, tamizado, coagulación o cualquier otro tratamiento fisicoquímico avanzado, como ultrafiltración o adsorción (Wang et al. 2009, García & Montaña 2007, Rivas et al. 2004). La eficiencia del tratamiento biológico para la disminución del DQO depende de la relación de la demanda bioquímica DBO5/DQO (Lapertot et al., 2007, Rodríguez 2003). El valor medio de esta relación en una industria textil es de 0.35 (Doménech et al., 2001), lo que hace difícil la eliminación total de la DQO. Es conveniente llevar esta relación a un valor no menor de 0,6 para lograr una biodegradabilidad aceptable en el efluente (García-Montaña, 2007, Doménech et al., 2001). Los procesos biológicos han sido considerados como alternativas efectivas para el tratamiento de efluentes coloreados (van der Zee y Villaverde, 2005; Pandey et al., 2007), pero la necesidad de aclimatación, los tiempos elevados de residencia y el carácter recalcitrante de algunos colorantes y auxiliares de manufactura, constituyen en la actualidad las mayores limitantes encontradas para su operación estable (Rai et al., 2005).

## **1.2 Formulación del Problema**

¿Es posible la reducción de la concentración de los colorantes azoicos de los efluentes textiles mediante la aplicación de grafeno por adsorción?

## **1.3 Preguntas directrices o específicas de la investigación**

¿Cuáles son los avances realizados del estudio de dinámica molecular de la adsorción de colorantes azoicos en contacto con grafeno?

¿Cómo afectan los parámetros temperatura, presión y caudal a la adsorción del colorante azoico naranja ácido 7 sobre grafeno?

¿Cuál es el porcentaje de adsorción del colorante azoico naranja ácido 7 en solución acuosa mediante la implementación de grafeno?

#### **1.4 Justificación de la Investigación**

Los colorantes, en especial los de origen sintético que se encuentran presentes en las aguas residuales, son responsables de muchos de los efectos nocivos para el medio ambiente, la flora y la fauna acuática (Rodríguez, 2019).

Entre los efectos más importantes están la disminución del oxígeno disuelto, la eutrofización, la formación de compuestos recalcitrantes y tóxicos para las células y la obstaculización del paso de la luz a los cuerpos de agua y su deterioro estético (Butler et al., 2016).

A pesar de que los colorantes azoicos no son peligrosos por sí mismos, pueden sufrir un proceso de biotransformación cuando están presentes en condiciones reductoras, produciendo una degradación peligrosa, pues originan aminas aromáticas muy tóxicas tanto para las especies acuáticas como también para los humanos (Garrote, 2020).

Esta contaminación no es peligrosa únicamente a niveles altos de concentración, sino también, a niveles bajos como de 1 ppm, en donde el agua se colorea produciendo no solo un efecto estético, sino que también impide la correcta oxigenación del agua que a su vez produce un desajuste de la cadena trófica (Plumb et al., 2001).

Mediante este trabajo se estudió el comportamiento de los colorantes azoicos, en particular la molécula colorante naranja ácido 7 al entrar en contacto con grafeno con el fin de entender qué sucede a nivel microscópico y poder extrapolarlo a un nivel macroscópico, logrando así, buscar una posible solución a la contaminación de las industrias textiles que puede ser aplicable en cualquier empresa que genere colorantes como contaminantes.

El estudio de este comportamiento mediante dinámica molecular contribuye a la ciencia, puesto que para realizar el mismo se obtendrán en primer lugar datos de potenciales químicos mediante cálculos ab-initio en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad. Datos cuyas aportaciones son de gran interés para la comunidad científica.

Los beneficiarios directos es toda la comunidad científica, ya que esta tesis ampliará el conocimiento en un tema no explorado, y el mismo contenido científico podrá ser utilizado para nuevos desarrollos.

Los beneficiarios indirectos serán las industrias textiles, ya que se generará el conocimiento necesario para implementar nuevos mecanismos de tratamiento de aguas residuales.

## **1.5 Objetivos de la Investigación**

### *1.5.1 Objetivo General*

Analizar la adsorción del colorante azoico naranja ácido 7 (sodio; 4 - [(2-hidroxinaftalen-1-il) diazenil] bencenosulfonato) de la industria textil ecuatoriana sobre grafeno mediante simulaciones computacionales para establecer condiciones óptimas de operación.

### *1.5.2 Objetivos Específicos*

- Determinar el estado del arte de los estudios de simulación mediante dinámica molecular del proceso de adsorción de los colorantes azoicos sobre materiales basados en el grafeno mediante revisión bibliográfica, para establecer el punto de partida de la simulación de dinámica molecular.
- Analizar el efecto de la temperatura, presión y caudal, sobre la capacidad de adsorción del grafeno mediante simulación de dinámica molecular para determinar las condiciones óptimas para el proceso de adsorción del colorante azoico naranja ácido 7.
- Verificar las propiedades obtenidas del grafeno y de la molécula de colorante mediante los cálculos DFT contrastándolos con datos bibliográficos para asegurar la confiabilidad de la simulación de dinámica molecular.

## **1.6 Hipótesis General**

Existe adsorción del colorante azoico naranja ácido 7 de la industria textil en el grafeno.

## CAPÍTULO II

### 2. MARCO TEÓRICO

#### 2.1 Antecedentes del problema

Los colorantes que contienen uno o más enlaces azoicos, es decir, (-N = N-) se utilizan ampliamente en las industrias incluidas las de textiles y representan aproximadamente 70 % de la producción anual de tintes sintéticos en todo el mundo (Labiadh et al., 2015). Las concentraciones de colorantes azoicos presentes en las aguas residuales producidas por las industrias textiles varían de 5 a 1,500 mg · L<sup>-1</sup> (Bolívar y Ventura 2019). Sin embargo, entre el 10% y el 15% de los tintes se liberan en las aguas residuales (Varjani et al., 2020).

La descarga de aguas residuales azoicas disminuye la transparencia y destruye el valor ornamental del agua natural. Peor aún, afecta la supervivencia de los organismos acuáticos debido a la reducción de la fotosíntesis provocada por la prevención de la entrada de luz a capas más profundas (Asad et al., 2007). Mientras tanto, la descarga de estas aguas residuales también amenaza el ecosistema y la salud humana porque estos compuestos y sus productos de degradación exhiben ecotoxicidad (Seow et al., 2012). Por tanto, la eliminación y degradación de los colorantes azoicos ha recibido atención durante mucho tiempo.

Para la eliminación de estas moléculas actualmente se utilizan métodos fotocatalíticos. A través del presente estudio se evaluó, mediante simulación, un nuevo tratamiento para la eliminación de los compuestos azoicos presentes en el agua, para un posterior escalamiento y aplicación industrial al comprobar si es factible o no, y así, disminuir el impacto ambiental que conlleva la descarga de los compuestos azoicos en ríos y mares.

Los efluentes provenientes de las industrias son una de las principales causas de contaminación de aguas debido al uso intensivo de diversos reactivos químicos, que al mismo tiempo requieren de tratamientos específicos dependiendo de la naturaleza de estos. Durante las últimas décadas se ha acrecentado la generación y descarga de grandes cantidades de contaminantes orgánicos peligrosos debido al creciente desarrollo de la industria química (Iturra, 2017).

Para disminuir las concentraciones de varios contaminantes se ha empleado el grafeno como una opción viable, como para eliminar el zinc en un 98% (Garcés, 2020), o para eliminar mediante

fibra poliamida y óxido de grafeno tintes sintéticos en un 90% (Estepa, 2020), por este motivo se ha visto pertinente la utilización de este material para la descontaminación de colorantes azoicos.

El descubrimiento de materiales con la hibridación  $sp^2$  y de escala nanométrica como el grafeno, los fullerenos y los nanotubos de carbono (NTC) han propiciado el desarrollo de investigaciones en esta área (Caoduro et al., 2016). El grafeno es conocido por su capacidad de adsorción y fotocátalisis de los contaminantes del agua (Maliykkal, et al. 2013). Al grabar poros y crear aberturas a nanoescala en el grafeno, también se pueden utilizar como tamiz para la purificación del agua (Yang, et al. 2018). Los nanoporos definidos atómicamente en el grafeno son comparables a los iones hidratados y esto es ideal para el transporte ultrarrápido y selectivo del agua.

Para verificar la acción del grafeno frente a la molécula colorante azoica naranja ácido 7, se realiza un estudio de la interacción utilizando un método computacional de dinámica molecular, que permite analizar la evolución temporal de un sistema mediante la integración de las ecuaciones de movimiento de Newton.

La dinámica molecular (MD, Molecular dynamics) es un tipo de simulación molecular computacional que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema a través del tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos mediante las ecuaciones de Newton (Lozano-aponte y Scior 2014).

## **2.2 Bases Teóricas**

### *2.1.1 Teoría funcional de la densidad*

Para poder realizar correctamente una simulación de dinámica molecular, es necesario tener conocimiento del potencial de las moléculas que intervienen y, dado que en bibliografía no existe dichos potenciales, el primer paso es obtener dicho potencial mediante cálculos DFT.

Para conocer el estado cuántico de un sistema, es decir, la función de onda, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger, sin embargo, para cualquier sistema con más de un electrón es muy complicado resolver esta ecuación con precisión (Kiely et al., 2021). La teoría funcional de la densidad (density functional theory o DFT por sus siglas) tiene como objetivo buscar una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger de varios cuerpos, brindado de esta manera las propiedades del estado fundamental del sistema (Kiely et al., 2021).

El desarrollo de DFT se aproxima a modelar con precisión las muy importantes interacciones físicas y químicas llamadas fuerzas de dispersión de London (fuerzas intermoleculares), y es un campo de investigación muy activo para artículos recientes con carácter investigativo (Grimme et al., 2010).

El término DFT viene dado puesto que el funcional utilizado en estos cálculos es la densidad electrónica que, en sí, es una función del espacio y del tiempo (Kiely et al., 2021), y es una de las herramientas más importantes para químicos y físicos computacionales en sistemas moleculares para simulaciones ab initio (cálculos que parten de ecuaciones fundamentales y que no utilizan ningún parámetro) cuya precisión depende de la función de la energía de correlación e intercambio, que permite reformular la estructura electrónica de muchos cuerpos en uno solo, es decir, se vuelve autoconsistente (Dasgupta et al., 2021; Kiely et al., 2021).

Los cálculos DFT es uno de los métodos más populares para tratar tanto sistemas de modelación como también materiales realistas desde el punto de vista de la mecánica cuántica. No solo para comprender el comportamiento observado como propiedades estructurales, electrónicas, mecánicas, ópticas; sino también, para predecir las características de los compuestos que todavía no se han determinado experimentalmente (Wang et al., 2021).

Uno de los programas para realizar cálculos DFT para el cálculo de estructuras electrónicas es VASP (por sus siglas en inglés Vienna Ab initio Simulation Package), que realiza cálculos no empíricos o ab initio pues no existen parámetros que se ajuste a un problema en particular (Stegailov et al., 2019). Por lo que en el enfoque DFT, el código VASP se utiliza para el cálculo de la estructura atómica de los materiales que se representa por funciones de onda de electrones expandidos en la base de ondas planas, utiliza pseudopotenciales para disminuir el número de términos en la expansión de esta base, y además utiliza modelos PAW (Projector augmented wave que en español significa potenciales de proyecciones de onda aumentada) efectivos que imitan la interacción de los electrones de valencia con potenciales nucleares de Coulomb examinados con electrones del core considerándolos congelados, de esta manera el cálculo se aproxima a un cálculo de todos los electrones (all electron). Cumpliendo con las aproximaciones DFT, la densidad electrónica que minimiza la energía del sistema es encontrada por VASP mediante algoritmos de optimización interactivos (Stegailov et al., 2019).

### 2.1.2 Descripción cuántica del sistema

Se trabajará con un sistema compuesto de varias partículas, debido a que están formados de muchos núcleos y sus respectivos electrones que se encontrarán acoplados entre sí por

interacciones coulombianas, lo que complica la resolución mecanico-cuántica debido al número elevado de partículas que se debe tener en consideración.

Se puede describir el sistema formado por  $N_e$  electrones y  $N_i$  núcleos que se encuentra constituido por energías cinéticas y de interacción de todas las partículas mediante el Hamiltoniano (ecuación 2.1) (Bustillos, 2015).

$$\hat{H} = - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \quad (2.1)$$

Dónde  $m$  es la masa del electrón,  $R_I$  y  $r_i$  son las coordenadas del núcleo  $I$  y el electrón  $i$ ,  $M_I$  y  $Z_I$  son la masa y número atómico del núcleo  $I$  respectivamente. Los dos primeros términos corresponden a las energías cinéticas de los núcleos y de los electrones, respectivamente. El tercer y cuarto término constituye la repulsión coulombiana entre los núcleos y entre los electrones, respectivamente, y el último término se refiere a la atracción coulombiana entre núcleos y electrones (Bustillos, 2015).

En un principio todas las propiedades del estado basal de sistemas como el descrito anteriormente pueden describirse resolviendo la ecuación de Schrödinger.

### 2.1.3 Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger es de mucha importancia en la teoría de mecánica cuántica para las partículas microscópicas, tiene una analogía a la segunda ley de Newton en la mecánica clásica.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo viene dada por la ecuación 2.2:

$$\hat{H}\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (2.2)$$

En dónde  $\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$  representa la función de onda de los  $N_i$  núcleos y  $N_e$  electrones y  $E$  es la energía. Ya que el sistema propuesto está compuesto de muchas partículas, su complejidad es elevada a un punto que es imposible resolverlo de manera directa, pues debido a que existen correlaciones coulombianas que combinan coordenadas, no puede escribirse como ecuaciones independientes, por lo que se recurre a la aplicación de la aproximación de Born-Oppenheimer para facilitar su resolución.

#### 2.1.4 Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer está basada en la diferencia de masa que presentan los electrones y los núcleos de los átomos. La masa de los electrones es mucho menor a la masa de los núcleos por lo que se mueven también con mayor velocidad que los núcleos, de tal manera que se puede considerar que los electrones se ajustan instantáneamente a una posición determinada de los núcleos. Esto quiere decir, se supone un estado estacionario que permite describir el sistema electrónico en presencia de un potencial externo  $v_{\text{ext}}$  debido a la interacción coulombiana con los núcleos (Bustillos, 2015).

Por este motivo se puede desacoplar la función de onda  $\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$  de la siguiente manera:

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})\mathcal{X}(\{R_I\}) \quad (2.3)$$

Aquí  $\mathcal{X}(\{R_I\})$  viene siendo la función de onda nuclear y  $\psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})$  corresponde a la función de onda electrónica que es exclusivamente función de  $\{r_i\}$  en base a las coordenadas  $\{R_I\}$  como parámetros; por este motivo se puede deducir que los núcleos estacionarios generan un potencial en el cual tiene lugar los movimientos de los electrones. Por lo tanto, para una configuración en donde los núcleos permanecen estáticos, la función de onda satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (Bustillos, 2015).

#### 2.1.5 Teoremas de Hohenberg y Khon

La teoría del DFT se originan a partir de los estudios de Hohenberg y Khon, que consiste en considerar el sistema como un gas electrónico interactuante, que es sometido a un potencial externo, y sintetizaron dos teoremas:

Teorema 1: Existe una correspondencia entre el potencial externo  $v_{\text{ext}}(r)$  y la densidad electrónica del estado basal  $\rho(r)$ , es decir, se puede conocer el potencial externo si se conoce la densidad electrónica del sistema (Dalmas, 2019).

Teorema 2: Indica que la energía de todo el sistema debe cumplir con el principio variacional; quiere decir que cualquier configuración electrónica diferente a la configuración del estado basal



viene a ser menos estable, y la densidad relacionada con este valor mínimo de energía (en estado base) es la densidad correspondiente al potencial externo  $v_{\text{ext}}(r)$  (Dalmas 2019; Bustillos 2015).

### 2.1.6 *Dinámica Molecular clásica*

Una estructura atómica genera información sustancial sobre cómo funciona una molécula, sin embargo, los átomos en una molécula están en constante movimiento y tanto la función molecular como las interacciones intermoleculares dependen de la dinámica de las moléculas involucradas (Hollingsworth & Dror, 2018). Para poder estudiar dichas moléculas de forma eficiente se desearía observar las moléculas en acción, perturbarlas a nivel atómico y ver cómo responden a ciertos estímulos; desafortunadamente, manipular y observar a nivel atómico es muy difícil, y para ello se utiliza simulaciones por computadora de moléculas a nivel atómico (Hollingsworth & Dror, 2018).

En las simulaciones de dinámica molecular se predice como se moverá cada átomo de cualquier sistema con respecto al tiempo en función de un modelo general de la física que gobierna las interacciones interatómicas revelando las posiciones de los átomos con un rango temporal de femtosegundos.

Entonces, dada las posiciones de todos los átomos en un sistema molecular, se puede calcular la fuerza ejercida por cada átomo hacia los demás átomos. Las posiciones atómicas y velocidades se obtienen aplicando las leyes de Newton prediciendo las posiciones para cada átomo y, a medida que avanza en el tiempo, va calculando repetidamente las fuerzas en los átomos para actualizar sus posiciones y velocidades (Hollingsworth & Dror, 2018). Obteniendo como resultado una “película” tridimensional en la que se describe la configuración del sistema a nivel atómico en cada punto durante el intervalo de tiempo.

Es determinista: la posición de las partículas en un tiempo  $t + dt$  se obtiene a partir de las condiciones del sistema a tiempo  $t$ .

Las ecuaciones de movimiento (continuas) se “integran”, calculando la posición, velocidad y fuerzas sobre las partículas en pequeños intervalos de tiempo donde la fuerza es constante (Kondori, 2019).

Para el proceso de integración, se procede a utilizar una expansión en serie de Taylor de las posiciones, velocidades, y aceleraciones de las partículas (Kondori, 2019).

Este tipo de simulaciones son relevantes porque permiten capturar la posición y movimiento de cada átomo en todo momento, lo cual es casi imposible con técnicas experimentales; y porque las

condiciones de simulación se conocen con precisión y se pueden controlar escrupulosamente (Hollingsworth & Dror, 2018).

### 2.1.7 LAMMPS

Uno de los programas más conocidos para realizar simulación de dinámica molecular es LAMMPS, es un código de dinámica molecular clásico con un enfoque en el modelado de materiales. Su nombre es un acrónimo de Simulador masivo paralelo atómico / molecular a gran escala en inglés (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (Thielemann, 2019).

El programa integra las ecuaciones de movimiento de Newton para los diferentes átomos, moléculas y/o partículas que interactúan con fuerzas de rangos largos o cortos a diferentes condiciones de frontera (Meléndez, 2021).

Lammps es un programa que nos permite realizar varias simulaciones simultaneas y tiene una variedad de sistemas y átomos dentro de sus paquetes, por lo que no es necesario computar cada potencial deseado, y nos ayuda dando una variedad de resultados como presiones, energías por átomos, desplazamiento medio de las partículas, entre otros (Meléndez, 2021).

## 2.2 Marcos Conceptuales o Glosario

### 2.2.1.1 Ab-Initio

Término latín que significa primeros principios o primeros pasos, concepto que se emplea para referirse que el método de resolución se basará en la resolución de ecuaciones fundamentales, en este caso, la ecuación de Schrödinger.

### 2.2.1.2 Adsorción

Se la define como un enriquecimiento de especies químicas de una fase fluida en la superficie de un líquido o un sólido. Es considerado como uno de los procesos de separación y purificación más utilizados, en el tratamiento del agua, se ha demostrado que la adsorción es un proceso de

eliminación eficaz de una gran cantidad de solutos. Aquí, las moléculas o iones se eliminan de la solución acuosa por adsorción sobre superficies sólidas (Al-Ghouti, 2020).

#### 2.2.1.3 *Colorantes azoicos*

Los tintes azo son el grupo más grande de tintes aromáticos sintéticos utilizados en la industria textil para teñir y son de naturaleza altamente solubles en agua. Consiste en uno o más grupos azo ( $-N=N-$ ) y grupos sulfónicos ( $SO_3^-$ ) y son de gran interés comercial (Sarkar et al., 2017).

#### 2.2.1.4 *Cutoff (energía de corte)*

Se refiere a un valor arbitrario máximo o mínimo de energía, impulso, longitud que se utiliza para que ciertos objetos que tengan valores mayores o menores a este valor arbitrario se ignoren en algunos cálculos. Para la dinámica molecular especifica la energía de corte para la base de onda plana establecida en eV.

#### 2.2.1.5 *Dinámica molecular*

MD es un tipo de simulación computacional a nivel molecular que permite examinar la conducta o evolución de un sistema, ya sean este químico, físico o biológico a lo largo del tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos que interactúan mediante las ecuaciones del movimiento de Newton o Hamilton. Operacionalmente, es un método para generar las trayectorias de un sistema compuesto de N partículas por integración numérica directa de las ecuaciones de movimiento (Lozano-aponte & Scior, 2014).

#### 2.2.1.6 *Electrones de core*

Son los electrones que llenan las capas más internas de un átomo y que interactúan fuertemente con el núcleo (más que los electrones de valencia) y por esto no participan en las reacciones químicas por su gran estabilidad; pues para que reaccionaran, se debería aplicar una enorme cantidad de energía para poder excitarlos (Dalmas, 2019).

### *2.2.1.7 Electrones de valencia*

Son los electrones más externos del átomo, los cuales se encuentran menos acoplados al átomo y, por lo tanto, son los que interactúan con otros átomos (Dalmas, 2019).

### *2.2.1.8 Materiales basados en grafeno*

Las nanoláminas de grafeno, y los óxidos de grafeno, se han investigado ampliamente como adsorbentes de próxima generación en procesos de tratamiento de aguas y aguas residuales debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas y su afinidad hacia diferentes clases de contaminantes orgánicos. En los últimos cinco años, se han publicado en revistas inspeccionadas por pares más de 40 artículos que investigan la adsorción de diferentes clases de contaminantes orgánicos con el grafeno y el óxido de grafeno. Los mecanismos de adsorción son controlados por las propiedades moleculares de los compuestos orgánicos (aromáticos vs alifáticos, tamaño molecular e hidrofobicidad), características de los adsorbentes (área de superficie, por distribución de tamaño y grupos funcionales de superficie) y propiedades de la solución de fondo (pH, fuerza iónica, tensioactivos, y temperatura) (Ersan et al., 2017).

Es una nanoestructura bidimensional de átomos de carbono que se encuentran potentemente cohesionados en una superficie ligeramente plana y uniforme, dando un aspecto parecido a un panal de abejas debido a su configuración atómica hexagonal (Méndez et al., 2012).

### *2.2.1.9 El grafeno*

Es una nanoestructura bidimensional de átomos de carbono que se encuentran potentemente cohesionados en una superficie ligeramente plana y uniforme, dando un aspecto parecido a un panal de abejas debido a su configuración atómica hexagonal (Méndez et al., 2012).

Esta configuración le concede al grafeno propiedades químicas, mecánicas y electrónicas excepcionales. Y su mayor importancia es debido a que se lo puede considerar como el bloque constructor de los demás materiales grafiticos. Es decir, si al grafeno se lo envuelve a manera de forro de un balón, se puede obtener fullerenos; si se lo superpone de manera tridimensional, grafito; si se enrolla cilíndricamente; se obtiene nanotubos (Rodríguez González & Vasilievna Kharissova, 2008).

#### *2.2.1.10 Colorante naranja ácido 7*

También conocido como naranja II o AO-7 por su nombre en inglés (Acid Orange 7), es un colorante monoazoico que tiene una estructura  $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$  que es utilizado en la industria textil para el teñido de telas.

#### *2.2.1.11 Ovito*

Ovito Basic es un software para la visualización y análisis de datos de salida generados mediante dinámica molecular, atomistic Monte-Carlo y otros simuladores basados en partículas.

#### *2.2.1.12 Pseudopotenciales*

Los pseudopotenciales son el potencial efectivo que el core, quienes actúan como núcleo para los electrones más externos, generan sobre los electrones de valencia fuera de la región del core. Se modifica el potencial real en el core, siempre que la pseudofunción y el pseudopotencial coincidan con los valores reales en la región exterior (Dalmas, 2019).

## **CAPÍTULO III**

### **3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN**

#### **3.1 Tipo y Diseño de Investigación**

La investigación es de tipo experimental ya que se realiza mediante varias simulaciones computacionales que describen situaciones, eventos y hechos referentes a la factibilidad del uso de grafeno para la adsorción de colorantes azoicos; y el diseño es longitudinal pues se varían los datos en función del tiempo. Por lo tanto, se parte de un análisis actual el estado del arte acerca de la utilización de grafeno para disminuir las concentraciones de colorantes azoicos, para posteriormente verificar mediante las simulaciones.

#### **3.2 Métodos de Investigación**

Se considera un método inductivo puesto que partiremos de la investigación singular a nivel molecular de la adsorción, para poder generalizar a un nivel macroscópico que permita la utilización del grafeno en la industria textil. Este método constituye una herramienta fundamental para la toma de decisiones de una futura modelación de un sistema de tratamiento de aguas residuales que contengan colorantes azoicos.

#### **3.3 Enfoque de la Investigación**

Se establece un enfoque mixto cualitativo-cuantitativo, basado en la medición de una o más variables del fenómeno descrito

#### **3.4 Alcance de la Investigación**

El proyecto es de tipo exploratorio-diagnóstico puesto que partimos de una investigación no realizada previamente, pues, mediante la simulación de dinámica molecular se pretende estudiar

la capacidad del grafeno para adsorber un contaminante orgánico, en este caso, el colorante azoico naranja ácido 7; para así, identificar la viabilidad de aplicar este estudio en tratamiento de aguas efluentes de las industrias textiles.

### 3.5 Metodología

Para llevar a cabo el desarrollo del presente trabajo de investigación se procedió a realizar simulaciones mediante el uso del programa VASP y el uso del programa LAMMPS, para poder verificar si existe una disminución de la concentración de colorante naranja ácido 7 al atravesar un sistema de grafeno.

#### 3.5.1 Estructuras simuladas en VASP

##### 3.5.1.1 Generación del grafeno

Para la simulación en VASP del grafeno, se partió de la modelación de los átomos de carbono ubicados con las propiedades del grafeno: ángulos de 199.9999 grados y una distancia entre átomos de 1.42494 Armstrong, formando la estructura de panal del grafeno, como se lo puede apreciar en la figura 1-3.

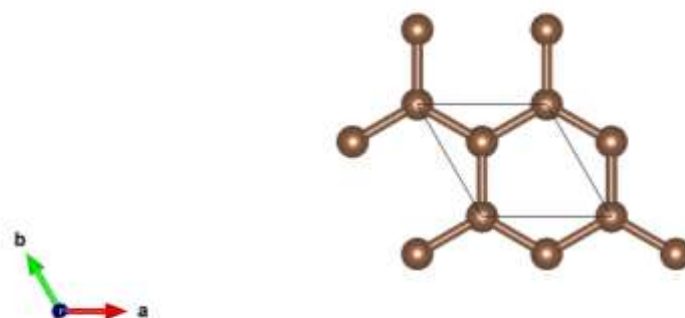


Figura 1-3 Grafeno modelado en VASP

Fuente: Autoría propia

Se modelo el grafeno con el propósito de estudiar la interacción con la molécula del colorante naranja ácido 7 debido a que no existe en bibliografía información previa sobre esta interacción.

Los pseudopotenciales utilizados para cada átomo generado en VASP se los obtuvo de G. Kresse, y J. Joubert, de ultrasoft pseudopotentials (Joubert, 1999).

Para la estabilización de la molécula en la simulación se utilizó los parámetros que permitan tener mucha certeza de los resultados: una precisión “Accurate” que permite reducir efectos de errores en la caja de simulación, 1 cutoff de 470 eV que da el suficiente número de ondas planas para que el cálculo converja correctamente hasta una tolerancia en la energía de  $10^{-6}$  eV como se puede apreciar en el anexo A.

### 3.5.1.2 Generación de la molécula de colorante azoico naranja ácido 7

Una de las partes principales del trabajo, fue la generación de la molécula del colorante azoico, ya que no existe en bibliografía ninguna información sobre potenciales, ángulos o distancia entre átomos, e incluso al buscar información sobre la molécula, no existe una estructura desarrollada de la molécula, pues nunca fue analizada para un tipo de estudio similar.

Para realizar la molécula por lo tanto se partió únicamente de la estructura semi desarrollada del colorante azoico representada en la figura 2-3.

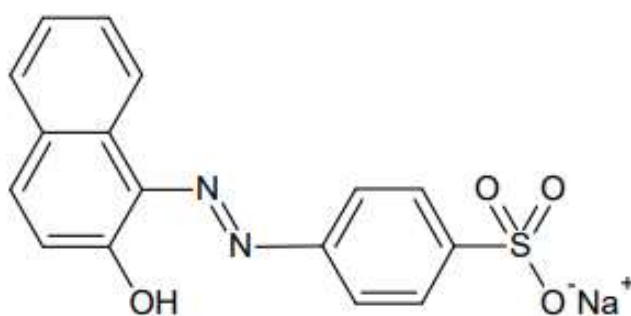


Figura 2-3 Estructura de la molécula naranja ácido 7

Fuente: Zaheer et al., 2019



A partir de esta estructura, se realizó un cálculo autoconsistente usando VASP, mediante el uso de pseudopotenciales PBE-PAW (G. Kresse, and J. Joubert, 1999), con un cutoff de 520 eV, convergencia electrónica de  $10^{-6}$  eV, convergencia en las fuerzas de cada átomo de  $8 \times 10^{-3}$  eV y considerando interacciones de Van der Waals a través del funcional de Langreth and Lundqvist (Dion et al., 2004).

Con la molécula ya estabilizada se procede a analizar la densidad de carga obtenida en conjunto de todos los átomos para poder verificar en que partes de la molécula existe una atracción por electrones y en que partes una repulsión, esto mediante el uso de descriptores químicos globales y locales (representados en la figura 3-3) a partir de la energía en función del número de electrones, principalmente las funciones de Fukui.

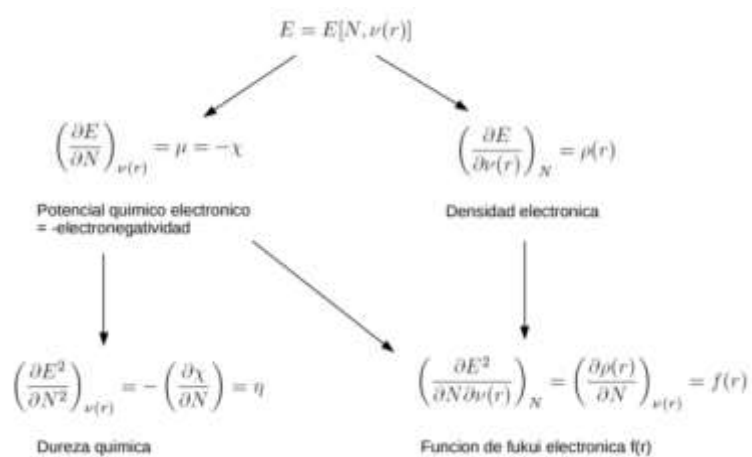


Figura 3-3 Esquema de descriptores globales y locales obtenidos de las derivadas de la energía.

Fuente: Oller, 2019

Ya que los cálculos DFT nos permiten encontrar la densidad electrónica del sistema, para poder calcular el descriptor de la reactividad se utilizó las funciones de Fukui que se definen como la variación de la función de la densidad del sistema como consecuencia del cambio de número de electrones (N) en el mismo, bajo la acción de un potencial externo constante.

$$f(r) = \left(\frac{\delta \mu}{\delta V_{ext}(r)}\right)_N = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N}\right)_{V_{exp}(r)} \quad (3.1)$$

Mediante la función de Fukui podemos predecir como una disminución o un aumento de la densidad electrónica es redistribuida en el sistema, es decir, la función de Fukui  $f(r)$  se define como el cambio del potencial químico ( $\mu$ ) con respecto a  $v_{ext}(r)$  a  $N$  constante, o también se lo puede computar como la tasa de cambio de la densidad electrónica  $\rho(r)$  con respecto a  $N$ , con  $v_{ext}(r)$  constante (Oller, 2019).

Debido a la discontinuidad en  $N$ , las funciones de Fukui tanto positiva como negativa pueden ser calculadas para elementos finitos

$$f^-(r) \approx \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \quad (3.2)$$

$$f^+(r) \approx \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \quad (3.3)$$

También es conveniente describir la reactividad para cada átomo involucrado en la molécula colorante mediante los índices de Fukui condensados  $f^-(k)$  y  $f^+(k)$  que puede ser computado como :

$$f^-(k) \approx q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (3.4)$$

$$f^+(k) \approx q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (3.5)$$

La carga de cada átomo puede ser estimada mediante la ejecución del análisis de carga de Bader (Bader, 1994), como se puede apreciar en el anexo B.

Otro descriptor Fukui base calculado es el descriptor dual  $\Delta f(r)$  que se define como:

$$\Delta f(r) \approx f^+(r) - f^-(r) \quad (3.6)$$

### 3.5.2 Sistemas estudiados en LAMMPS

Una vez encontrados los potenciales necesarios mediante el uso de VASP se procedió a modelar las moléculas dentro del LAMMPS para realizar las simulaciones.

### 3.5.2.1 Moléculas de agua

Para poder verificar que la concentración de colorante en el agua disminuye, es necesario modelar también el agua. Para simular estas moléculas se utilizó un sistema periódico tanto en x, y, z; las masas de hidrógeno y del oxígeno son las conocidas 1.008 uma y 15.9994 uma respectivamente.

Para las interacciones se utilizó DREIDING, que es un campo de fuerza genérico desarrollado por el grupo Goddard de Caltech (Mayo et al., 1990). La filosofía de DREIDING es utilizar constantes de fuerza generales y parámetros geométricos basados en consideraciones de hibridación simples, en lugar de constantes de fuerza individuales y parámetros geométricos que dependen de las combinaciones particulares de átomos involucrados en los términos de enlace, ángulo o torsión. En LAMMPS, este campo de fuerzas es implementado a través de "bond\_style harmonic" dado por:

$$E = K(r - r_0)^2 \quad (3.7)$$

para los enlaces, con  $r_0$  la distancia de equilibrio del enlace y K la constante que representa la intensidad de la interacción. Para el equilibrio entre los ángulos de las moléculas, se usa "angle\_style harmonic" dado por:

$$E = K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.8)$$

Donde  $\theta_0$  es el ángulo de equilibrio y  $K_\theta$  un prefactor. La interacción entre moléculas es tomada en cuenta mediante "pair\_style lj/cut/coul/long" que calculan el potencial estándar de Lennard-Jones 12/6, dada por:

$$E = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad r < r_c \quad (3.9)$$

$r_c$  es el radio de corte. La parte de /cut agrega una interacción por pares de Coulumbiana dada por:

$$E = \frac{Cq_iq_j}{\epsilon r} \quad r < r_c \quad (3.10)$$

Dónde C es una constante de conversión de energía;  $q_i$  y  $q_j$  son la carga en los dos átomos y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica (Fennell & Gezelter, 2006). Los diferentes parámetros del campo de fuerza para el agua se muestran en la tabla 2

Tabla 1-3 Parámetros del agua en LAMMPS

<b>Parámetros del agua para LAMMPS (Harmonic)</b>		
<b>Parámetros de Lennard-Jones (coeficientes)</b>		
Tipo de enlace	$\epsilon$	$\sigma$
Enlace O-O	0.102	3.188
Enlace O-H	0.000	0.000
Enlace H-H	0.000	0.000
<b>Enlace</b>		
Tipo de enlace	$K$	$r_0$
Enlace H-O	450	0.9572
<b>Ángulo</b>		
Tipo de ángulo	$K$	$\theta_0$
Ángulo H-O-H	55	104.52

*Nota:* Los datos expuestos en la tabla indican los coeficientes para ingresarlos en LAMMPS

*Fuente:* Bunte & Sun, 2000

### 3.5.2.2 Grafeno

Para realizar la simulación del grafeno, se trabajó también con un campo de fuerzas (como en el caso del agua) pero usando COMPASS (condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies) (H. Sun, 1998b). COMPASS es un campo de fuerza general para la simulación atomística de moléculas orgánicas comunes, pequeñas moléculas inorgánicas y polímeros, desarrollado mediante técnicas de parametrización ab initio y empíricas. Esta elección se hizo para usar el mismo potencial en el colorante en el cual no se conocen todos los parámetros necesarios y se pueden obtener mediante los cálculos realizados con VASP.

Las formas funcionales utilizadas en este campo de fuerza son:

$$E_b = K_{2b} (R - R_0)^2 + K_{3b} (R - R_0)^3 + K_{4b} (R - R_0)^4 \quad (3.11)$$

$$E_a = K_{2a} * \Delta^2 + K_{3a} * \Delta^3 + K_{4a} * \Delta \quad (3.12)$$

$$\Delta = \theta - \theta_0 \quad (3.13)$$

$$E_{bb} = K(b, b') * (R - R_0) * (R' - R_0') \quad (3.14)$$

$$E_{ba} = K_{ba} (R - R_0) * (\theta - \theta_0) \quad (3.15)$$

$$E_t = \sum_{n=1}^3 \{V(n) * [1 - \cos(n\varphi - \varphi_0(n))]\} \quad (3.16)$$

$$E_{ebt} = (R - R_0) \{F(1) \cos(\varphi) + F(2) \cos(2\varphi) + F(3) \cos(3\varphi)\} \quad (3.17)$$

$$E_{aa} = K_{aa} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \quad (3.18)$$

$$E_{aat} = K_{aat} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \cos(\varphi) \quad (3.19)$$

$$E_{nb} = \varepsilon(ij) \left[ 2 \left( \frac{\sigma(ij)}{r(ij)} \right)^9 - 3 \left( \frac{\sigma(ij)}{r(ij)} \right)^6 \right] \quad (3.20)$$

Dónde:

$$r(ij) = \left[ \frac{(r(i)^\varepsilon + r(j)^\varepsilon)}{2} \right]^{1/6} \quad (3.21)$$

$$\varepsilon(ij) = 2 \sqrt{(\varepsilon(i) \varepsilon(j))} * \frac{r(i)^3 r(j)^3}{[r(i)^\varepsilon + r(j)^\varepsilon]} \quad (3.22)$$

Los valores de los coeficientes usados para el grafeno se muestran en la Tabla 3

Tabla 2-3 Parámetros del grafeno en LAMMPS

<b>Parámetros del grafeno para LAMMPS (COMPASS)</b>						
<b>Parámetros de Lennard-Jones</b>						
Tipo de enlace	$\varepsilon$			$\sigma$		
Enlace C-C	0.0680			3.9150		
<b>Enlace</b>						
Tipo de enlace	$r_0$	$K_{2b}$	$K_{3b}$	$K_{4b}$		
Enlace C-C	1.4170	470.8361	-627.6179	1327.6345		
<b>Ángulo</b>						
Tipo de ángulo	$\theta_0$	$K_{2a}$	$K_{3a}$	$K_{4a}$		
Ángulo C-C-C	118.90	61.0226	-34.9931	0.0000		
<b>Término enlace-enlace</b>						
Tipo de ángulo	M		$r_1$	$r_2$		
Ángulo C-C-C	68.2856		1.4170	1.4170		
<b>Término ángulo-enlace</b>						
Tipo de ángulo	$N_1$	$N_2$	$r_1$	$r_2$		
Ángulo C-C-C	28.8708	0.0000	1.4170	1.4170		
<b>Diedros</b>						
Tipo de diedro	$K_{1d}$	$\phi_1$	$K_{2d}$	$\phi_2$	$K_{3d}$	$\phi_3$
Diedro C-C-C-C	8.3667	0.0000	1.20	0.0000	0.0000	0.0000
<b>Término torsión de enlace medio</b>						

Tipo de diedro	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$r_2$				
Diedro C-C-C-C	27.5989	-2.3120	0.0000	1.4170				
Término torsión de enlace final								
Tipo de diedro	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$r_1$	$r_3$
Diedro C-C-C-C	-0.1185	6.3204	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.4170	1.4170
Término ángulo torsión								
Tipo de diedro	$D_1$	$D_2$	$D_3$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$\theta_1$	$\theta_2$
Diedro C-C-C-C	1.9767	1.0239	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	118.90	118.90
Término ángulo-ángulo torsión								
Tipo de diedro	M			$\theta_1$	$\theta_2$			
Diedro C-C-C-C	0.0000			118.90	118.90			
Término enlace-enlace 13								
Tipo de diedro	N			$r_1$	$r_3$			
Diedro C-C-C-C	53.00			1.4170	1.4170			

Nota: Los datos expuestos en la tabla indican los coeficientes para ingresarlos en LAMMPS

Fuente: Bunte & Sun, 2000

### 3.5.2.3 Molécula colorante naranja ácido 7

Después de haber modelado el colorante azoico en VASP, se procedió realizar la modelación en LAMMPS para realizar la dinámica molecular con todo el sistema. Se empezó transformando las coordenadas de VASP para la posición de los átomos en el archivo LAMMPS, para lo cual se utilizó el mismo potencial de Lennard-Jones y para los ángulos, enlaces y diedros se utilizó el campo de fuerzas COMPASS cuyos parámetros se establecen en la tabla 4.

Tabla 3-3 Parámetros de la molécula colorante para LAMMPS (COMPASS)

Parámetros de la molécula colorante para LAMMPS (COMPASS)		
Parámetros de Lennard-Jones		
Tipo de enlace	$\epsilon$	$\sigma$
Enlace C-N	0.0806	3.8737
Enlace C-H	0.0271	3.5741
Enlace C-O	0.0650	3.6707
Enlace C-S	0.0917	3.9837
Enlace C-Na	3.71160	0.10580

Enlace N-N	0.0960		3.8300	
Enlace N-O	0.0796		3.6129	
Enlace N-S	0.1081		3.9459	
Enlace N-Na	3.65710		0.12870	
Enlace N-H	0.0338		3.5076	
Enlace O-O	0.0800		3.3000	
Enlace O-S	0.0838		3.7637	
Enlace S-S	0.1250		4.0470	
Enlace S-H	0.0342		3.6793	
Enlace Na-Na	0.19200		3.21210	
Enlace Na-H	3.21210		0.05820	
<b>Enlace</b>				
Tipo de enlace	$r_0$	$K_{2b}$	$K_{3b}$	$K_{4b}$
Enlace C-N	1.4145	350.0000	0.0000	0.0000
Enlace C-H	1.0826	372.8251	-803.4526	894.3173
Enlace C-O	1.3829	428.8798	- 738.2350	1114.9655
Enlace C-S	1.8065	559.0065	- 1348.6633	1248.8604
Enlace N-N	1.2778	1651.3730	- 4069.3178	5984.9629
Enlace O-S	1.4906	730.8387	- 1531.7910	1859.7753
<b>Ángulo</b>				
Tipo de ángulo	$\theta_0$	$K_{2a}$	$K_{3a}$	$K_{4a}$
Ángulo C-C-N	113.5000	60.0000	0.0000	0.0000
Ángulo C-C-H	120.0000	35.1558	- 12.4682	0.0000
Ángulo C-O-H	108.9393	53.1250	- 8.5016	0.0000
Ángulo O-S-O	112.6503	115.2627	- 35.6278	- 26.1261
<b>Término enlace-enlace</b>				
Tipo de ángulo	M		$r_1$	$r_2$
Ángulo C-C-N	22.710		1.4102	1.4145
Ángulo C-C-H	1.0795		1.4102	1.0826
Ángulo C-O-H	20.6577		1.3829	0.9734
Ángulo O-S-O	20.0000		1.4906	1.4906
Ángulo O-Na-O	0.00000		2.2172	2.2172
<b>Término ángulo-enlace</b>				
Tipo de ángulo	$N_1$	$N_2$	$r_1$	$r_2$
Ángulo C-C-N	19.2440	59.4220	1.4102	1.4145

Ángulo C-C-H	20.0033	24.2183	1.4102	1.0826		
Ángulo C-O-H	53.8614	23.9224	1.3829	0.9734		
Ángulo O-S-O	45.0585	0.0000	1.4906	1.4906		
Diedros						
Tipo de diedro	$K_{1d}$	$\phi_1$	$K_{2d}$	$\phi_2$	$K_{3d}$	$\phi_3$
Diedro C-C-C-H	0.0000	0.0000	3.9661	0.0000	0.0000	0.0000
Diedro C-C-C-N	0.0000	0.0000	7.2124	0.0000	0.0000	0.0000
Diedro C-C-C-O	0.0000	0.0000	4.8498	0.0000	0.0000	0.0000

*Nota:* Los datos expuestos en la tabla indican los coeficientes para ingresarlos en LAMMPS

*Fuente:* Bunte & Sun, 2000

Los coeficientes, que se pueden encontrar en la literatura, se sacaron de autores que han realizado simulaciones con los átomos utilizados (Bunte & Sun, 2000; Eichinger et al., 2002; McQuaid et al., 2004; Rigby, 2004; Rigby et al., 1997; H. Sun, 1995, 1998b, 1998a; Huai Sun & Rigby, 1997; Yang et al., 2000), sin embargo, muchos de los átomos de la molécula colorante no tienen valores de los coeficientes que se necesitan, por lo que se comenzó con valores de 0 para esos átomos y se los encontró con la ayuda de VASP, los detalles se encontrarán en la sección de resultados.

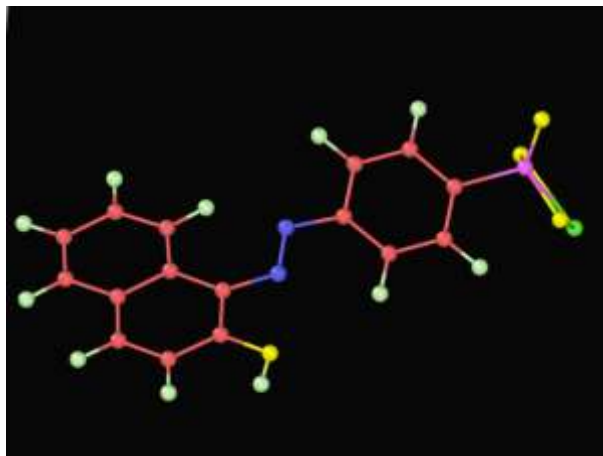


Figura 4-3 Molécula colorante naranja ácido 7 simulada en LAMMPS (Imagen obtenida con Ovito)

*Fuente:* Autoría propia

Una vez obtenida la molécula, se procedió a realizar una relajación a 300 K y dejar la molécula lista para ubicarla dentro de todo el sistema.



### 3.5.2.4 *Ejecución de la simulación final*

Para comenzar con la simulación en LAMMPS se realiza 5 simulaciones. El primero de ellos una simulación con 0 pasos para poder obtener los datos de la unión del sistema. El segundo paso, una minimización y relajación de la caja de simulación; el tercer paso se trata de una relajación de las moléculas del agua con el colorante a una temperatura de 300 K durante 20 000 pasos. La cuarta simulación se trata de colocar una presión al pistón superior, que permite que empiece un leve movimiento del mismo, además de estabilizar todo el sistema a una temperatura de 300 K durante otros 20 000 pasos. Por último, se agrega la presión deseada al pistón superior para que el flujo del agua debido a la presión sea mayor, se lo realiza también a una temperatura de 300 K durante otros 20 000 pasos.

Todas estas simulaciones se los realiza con los siguientes potenciales:

```
pair_style hybrid lj/class2 9.5 lj/cut/coul/long 9.0 11.0 lj/cut 11.0
pair_modify      tail yes
bond_style      hybrid class2 harmonic
angle_style     hybrid class2 harmonic
dihedral_style  class2
special_bonds   lj/coul 0.0 0.0 1.0 dihedral yes
```

Potenciales híbridos entre class2 y armónicos tanto para los enlaces como para los ángulos y diedros y el potencial híbrido entre Lennard-Jones y Lennard-Jones con corte Coulombiano. Dando como resultado una simulación estable que nos permite entender el comportamiento de las moléculas colorantes con respecto al agua y a la membrana de grafeno.

## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Simulación DFT

##### 4.1.1 Grafeno

Una vez que se ha minimizado la energía del sistema, se procedió a repetir el número de celdas como se observa en la figura 1-4 hasta un tamaño suficiente para poder unir las moléculas de grafeno con el colorante ácido 7 y obtener así su comportamiento en presencia del grafeno.

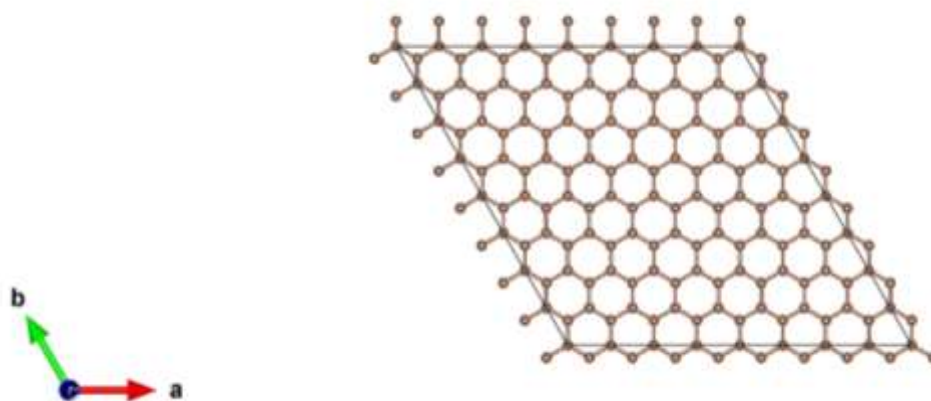


Figura 1-4 Lamina de grafeno simulada mediante VASP

*Fuente:* Autoría propia

Luego de haber modelado el grafeno mediante VASP, podemos comparar los datos obtenidos con la bibliografía para demostrar que la simulación se realizó de manera correcta. Por definición se conoce que el grafeno es una red hexagonal que tiene forma de panal de abeja con átomos de carbono en los vértices. Los carbonos se encuentran en el plano formando un ángulo de  $120^\circ$  mediante enlaces covalentes y se encuentran separados a una distancia de  $1.42 \text{ \AA}$  (López-Polín, 2016). En la figura 2-4 se muestra el resultado final de la configuración del grafeno obtenida en la simulación. Se puede observar que tanto los ángulos como la distancia entre carbonos se encuentra correcta (ángulo de  $119.999^\circ$  y distancia de  $1.4249$ ).

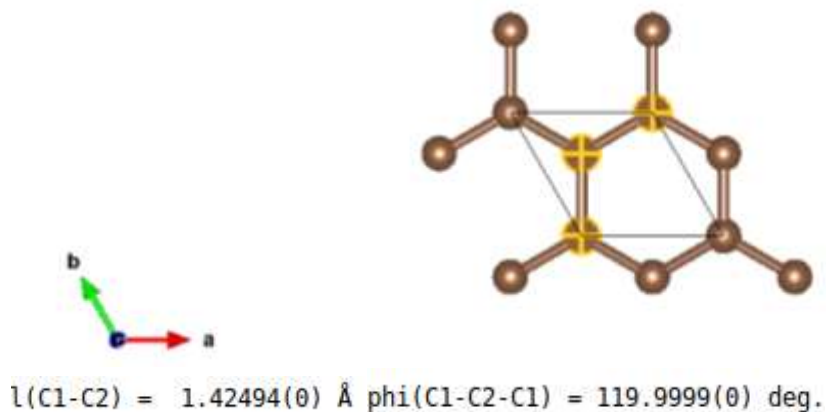


Figura 2-4 Distancias y ángulo de grafeno estable generado mediante VASP

Fuente: Autoría propia

En la figura 3-4 se muestra la distribución de la densidad de carga en el plano del grafeno, en el cual se puede observar que existe una gran cantidad de carga (los contornos en color rojo) ubicado a lo largo de los enlaces de los diferentes átomos de C. Esto demuestra que los enlaces químicos en el grafeno tienen un carácter covalente, como es muy bien conocido.

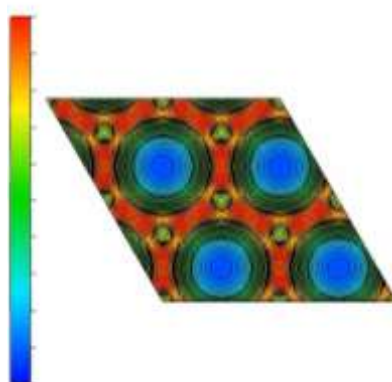


Figura 4-3 Isosuperficie de densidad de carga con líneas de contorno generada mediante VASP

Fuente: Autoría propia

De la misma manera que para la molécula colorante, se obtuvo el descriptor dual gráfico mediante las funciones de Fukui del grafeno para encontrar en qué lugar podría la molécula colorante acercarse a la membrana (ver figura 4-4). Observamos que existe una mayor tendencia de aceptar electrones (color celeste) en los sitios puente, es decir, a lo largo de los enlaces entre los átomos de carbono; mientras que hay una mayor tendencia de ceder electrones (color amarillo) en los sitios atómicos. La energía de cohesión obtenida para el grafeno es de  $-7.85 \text{ eV/átomo}$ , cercano

al valor experimental de -7.6 eV (Dappe et al., 2006; Pašti et al., 2018), con un error aceptable del 3.3%.

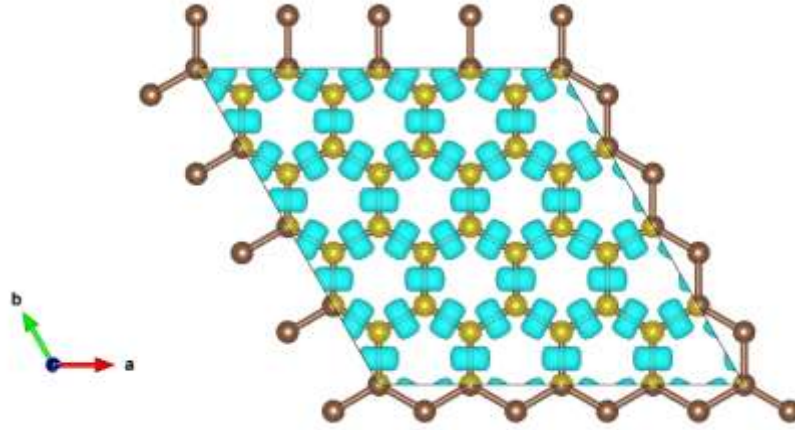


Figura 4-3 Descriptor dual gráfico del grafeno obtenido con las funciones de Fukui

Fuente: Autoría propia

#### 4.1.2 Molécula colorante naranja ácido 7

Desde los cálculos DFT autoconsistentes, usando VASP con un número de electrones igual a  $N_e=116$  (que es la suma de los electrones de todos los átomos de la molécula), se encontró que la energía total  $E(N_e)$  para la molécula es de -232.57300 eV. Si a la molécula absorbe un electrón extra, su energía total  $E(N_{e-1})$  es de -234.56973 eV; mientras que, si la molécula cede un electrón, se tiene que su energía total  $E(N_{e+1})$  es de -227.02352 eV.

Estos datos nos permiten encontrar los principales descriptores químicos; el potencial químico, dureza química el potencial de ionización y la afinidad electrónica. El potencial químico, que se define como la variación de la energía total con respecto al número total de electrones manteniendo fijo el potencial externo del sistema ( $(V(\vec{r}))$ ), según la ecuación (Ganguly et al., 2008):

$$\mu_{chem} = (\partial E / \partial N_e)_{V(\vec{r})} \quad (4.1)$$

Se puede resolver en forma discreta como (Ganguly et al., 2008):

$$\mu_{chem} = \frac{E(N_{e+1}) - E(N_{e-1})}{2} \quad (4.2)$$

$$\mu_{chem} = \frac{-234.56973 \text{ eV} - (-227.02352 \text{ eV})}{2}$$

$$\mu_{chem} = -3.773 \text{ eV}$$

La dureza química es otro descriptor químico importante pues mide la resistencia que presenta el sistema a los cambios de la distribución electrónica, se lo puede definir como (Parr & Pearson, 1983):

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu_{chem}}{\partial N_e} \right) \Big|_{V(\vec{r})} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N_e^2} \right) \Big|_{V(\vec{r})} \quad (4.3)$$

Por ende, mientras mayor sea la dureza del sistema, tienden a ser menos reactivos. También se pueden calcular de forma discreta como (Parr & Yang, 1984):

$$\eta = \frac{E(N_e+1) + E(N_e-1) - 2E(N_e)}{2} \quad (4.4)$$

$$\eta = \frac{234.56973 \text{ eV} + (-227.02352 \text{ eV}) - 2(-232.57300 \text{ eV})}{2}$$

$$\eta = 1.776375 \text{ eV}$$

Según Mejía-López et al.(2018) con estos valores también es posible obtener el potencial de ionización definido como:

$$IP = E(N_e - 1) - E(N_e) \quad (4.5)$$

$$IP = -227.02352 \text{ eV} - (-232.57300 \text{ eV})$$

$$IP = 5.5494 \text{ eV}$$

Y la afinidad electrónica:

$$EA = E(N_e) - E(N_e + 1) \quad (4.6)$$

$$EA = -232.57300 \text{ eV} - (-234.56973 \text{ eV})$$

$$EA = 1.9967 \text{ eV}$$

#### 4.1.3 Molécula colorante naranja ácido 7 y su interacción con el grafeno

El cálculo autoconsistente generado en VSP permitió obtener una molécula electrónica y estructuralmente estable y que respeta la estructura del colorante azoico, como se observa en la figura 5-4.

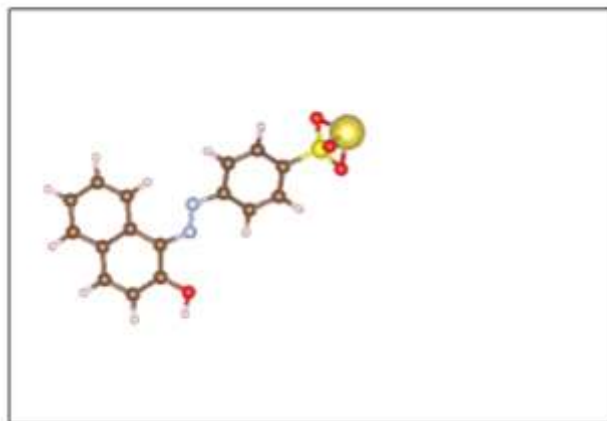


Figura 4-4 Molécula colorante naranja ácido 7 optimizada en VASP

*Fuente:* Autoría propia

Esta estructura, que además es estable térmicamente como se comprobó realizando dinámica molecular ab-initio usando también VASP con temperatura de 300 K, es la que se utiliza para buscar los potenciales empíricos para la dinámica molecular clásica, así como también para el estudio de la interacción con el grafeno.

Mediante el computo realizado del descriptor dual (figura 6-4), podemos ver donde existe mayor tendencia de aceptar (fragmento celeste) o ceder (fragmento amarillo) electrones.

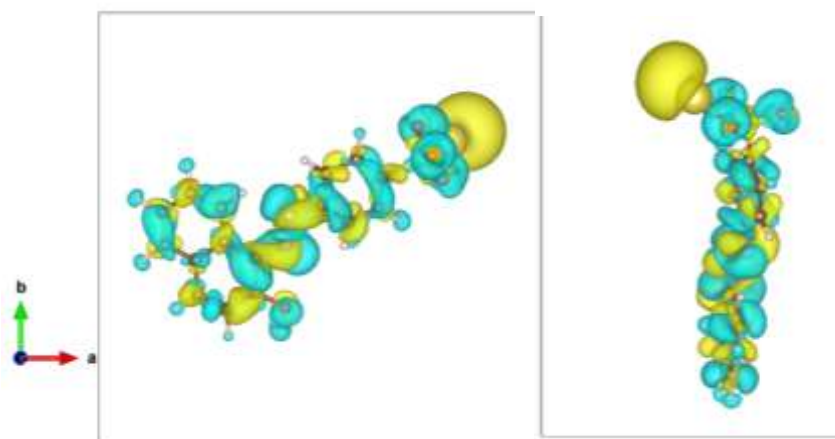


Figura 5-4 Descriptor dual gráfico obtenido con las funciones de Fukui

*Fuente:* Autoría propia

Al obtener de manera gráfica este descriptor dual, se puede analizar la posición en la cual se debe colocar el colorante para que entre en contacto con el grafeno y buscar la menor cantidad de energía para realizar la autoconsistencia entre estos dos sistemas.

La simulación en VASP permitió identificar la posición más conveniente para colocar la molécula colorante sobre el grafeno para obtener el potencial. De las diversas posiciones ensayadas, dos de ellas tuvieron la menor cantidad de diferencia de energía, estas posiciones se indican en los gráficos 4-7 y 4-8.

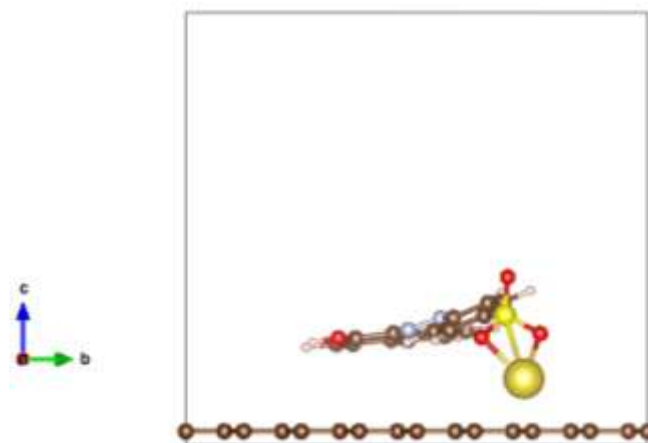


Figura 6-4 Modelo de la interacción entre la molécula colorante y la lámina de grafeno en posición horizontal

Fuente: Autoría propia

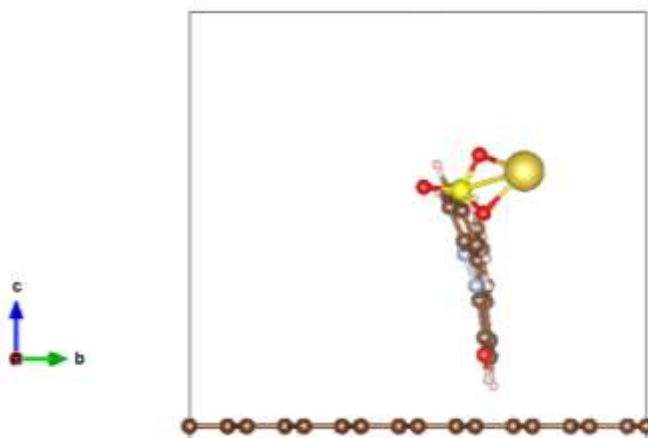


Figura 7-4 Modelo de la interacción entre la molécula colorante y la lámina de grafeno en posición vertical

Fuente: Autoría propia

Las energías totales de los dos sistemas eran muy parecidas, sin embargo, la molécula en forma horizontal (figura 7-4) presenta un punto mínimo de energía más bajo (-1 413.1573 eV) que la molécula en forma vertical (-1 413.083 eV) (figura 8-4), motivo por el cual se eligió la primera posición para calcular el potencial entre el colorante y el grafeno.

Para identificar si existe algún tipo de adsorción entre el grafeno y la molécula colorante azoico se procede a calcular la energía de adsorción del sistema, que se encuentra definida en la ecuación 4.7.

$$E_{ads} = \frac{1}{N_{adsorbente}} (E_{sustrato+adsorbente} - E_{sustrato} - N_{adsorbente} E_{adsorbente}) \quad (4.7)$$

Dónde  $N_{adsorbente}$  es el número de especies que realizan la adsorción, para el caso particular de este trabajo será 1 (grafeno),  $E_{sustrato}$  es la energía del sistema de la molécula colorante y  $E_{adsorbente}$  es la energía del grafeno (Lim & Wilcox, 2011).

$$E_{ads} = \frac{1}{(1)} ((-1\ 413.1573\ eV) - (-232.57300\ eV) - (1)(-1\ 180.4077\ eV))$$

$$E_{ads} = -0.1766\ eV = -17.039\ kJ/mol$$

Debido a que en la fisisorción (adsorción física) la entalpía de adsorción es baja, cerca de 20 a 40 kJ/mol, mientras que en la quimisorción (adsorción química) la entalpía de adsorción es alta, casi 80 a 240 kJ/mol (Aakash JEE, 2021), podemos concluir que la molécula del colorante no se adsorbe químicamente al grafeno y por lo tanto el grafeno no se podría usar como un adsorbente del colorante, pero se podría usar como un filtro debido a que es hidrofóbico.

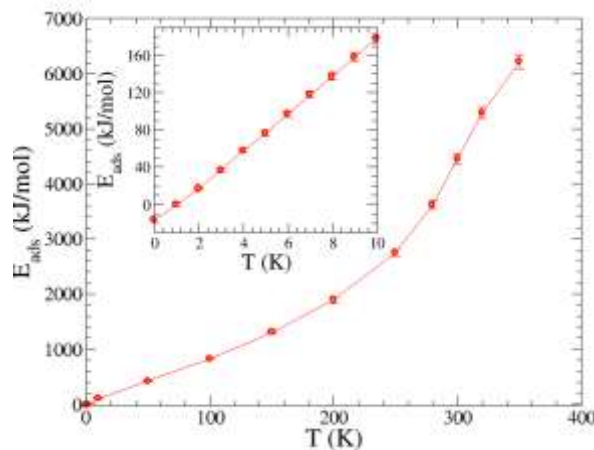


Figura 8-4 Adsorción de la molécula en el grafeno en función de la temperatura.

Fuente: Autoría propia

Como se puede ver en la figura 9-4, la energía de adsorción de la molécula en el grafeno se hace rápidamente positiva cuando la temperatura aumenta, esto quiere decir que la molécula es repelida por el grafeno ya a temperaturas muy bajas (2 K). Además, como ya se dijo anteriormente, la



adsorción de la molécula en el grafeno, a temperaturas menores que 2K, es solamente física, lo que significa que no participan enlaces químicos entre la molécula y el grafeno.

#### 4.1.4 Coeficientes del colorante para la dinámica molecular

Para poder encontrar el potencial correcto de la molécula se realizó cálculos DFT que permiten encontrar los potenciales entre todos los átomos que forman la molécula y que no se encuentran en literatura. Estos datos se obtienen moviendo la posición de los átomos que mueve los enlaces, los ángulos y los diedros. Todos los datos presentados a continuación corresponden a datos totalmente nuevos que es una parte importante del proceso de investigación.

Para expresar los datos en el presente trabajo, se presentará una tabla de todos los datos nuevos obtenidos para la simulación como también los ajustes realizados para poder obtener dichos datos (ver figura 10-4 hasta 22-4).

Enlace Na-S

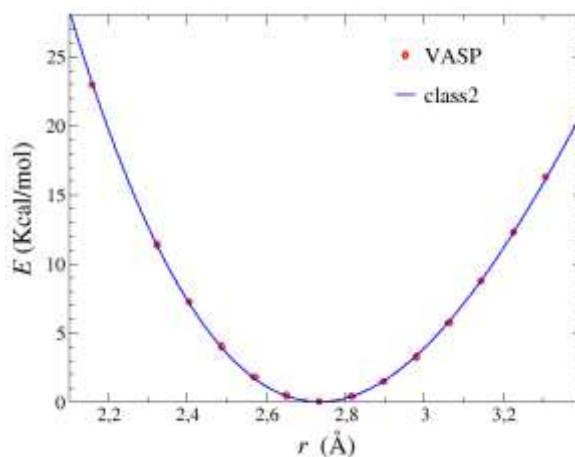


Figura 9-4 Comparación de energía del enlace Na-S entre la dinámica generada en VASP y en LAMMPS tipo class2.

*Nota:* r representa la distancia entre átomos y E indica la energía del sistema

*Fuente:* Autoría propia

## Enlace Na-O

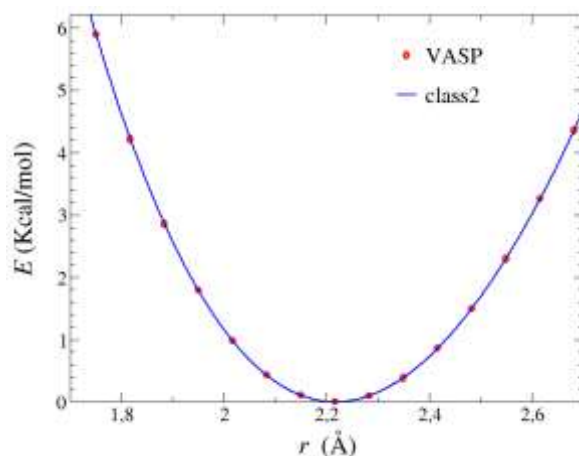


Figura 10-4 Comparación de energía del enlace Na-O entre la dinámica generada en VASP y en LAMMPS tipo class2.

*Nota:*  $r$  representa la distancia entre átomos y  $E$  indica la energía del sistema

*Fuente:* Autoría propia

## Ángulo C-N-N

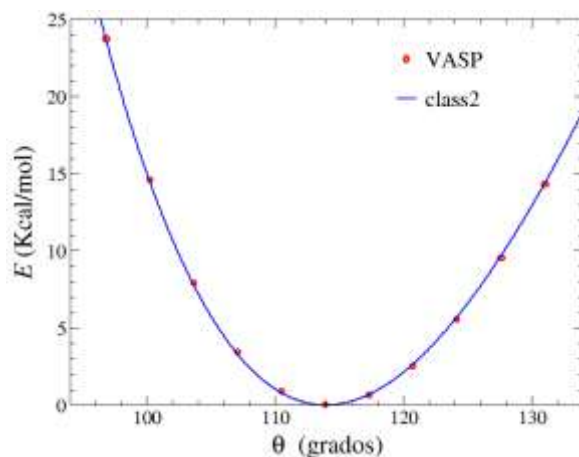


Figura 11-4 Comparación de energía del ángulo C-N-N entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.

*Nota:*  $\theta$  representa el ángulo formado por los átomos y  $E$  indica la energía del sistema

*Fuente:* Autoría propia

## Ángulo C-S-O

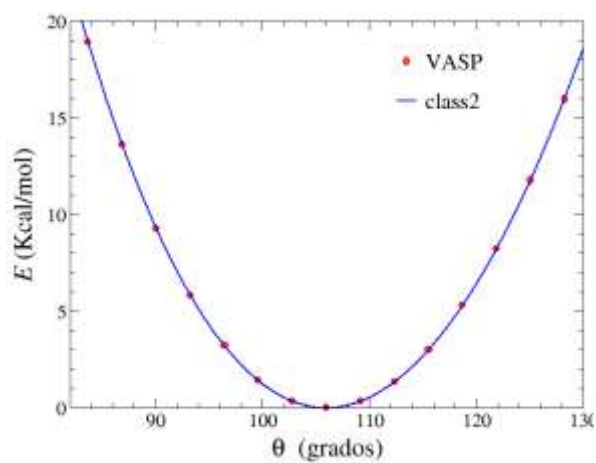


Figura 12-4 Comparación de energía del ángulo C-S-O entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.

*Nota:*  $\theta$  representa el ángulo formado por los átomos y E indica la energía del sistema

*Fuente:* Autoría propia

## Ángulo S-O-Na

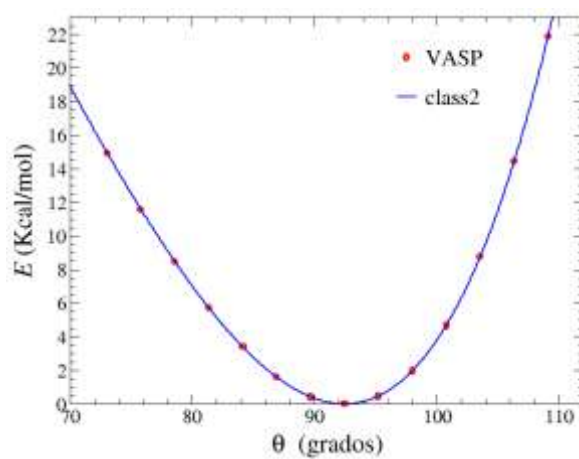


Figura 13-4 Comparación de energía del ángulo S-O-Na entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.

*Nota:*  $\theta$  representa el ángulo formado por los átomos y E indica la energía del sistema

*Fuente:* Autoría propia

## Ángulo C-S-Na

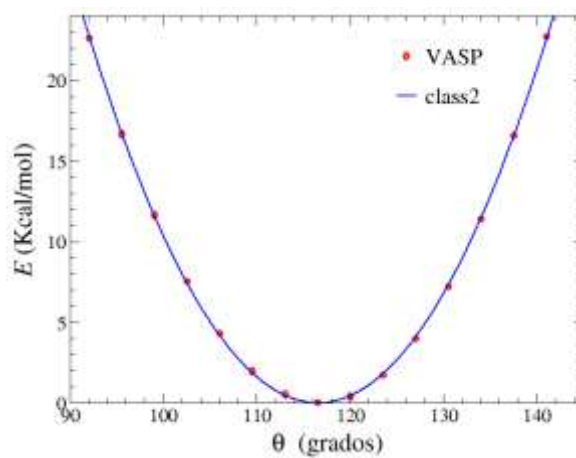


Figura 14-4 Comparación de energía del ángulo C-S-Na entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.

*Nota:*  $\theta$  representa el ángulo formado por los átomos y E indica la energía del sistema

*Fuente:* Autoría propia

## Ángulo C-C-O

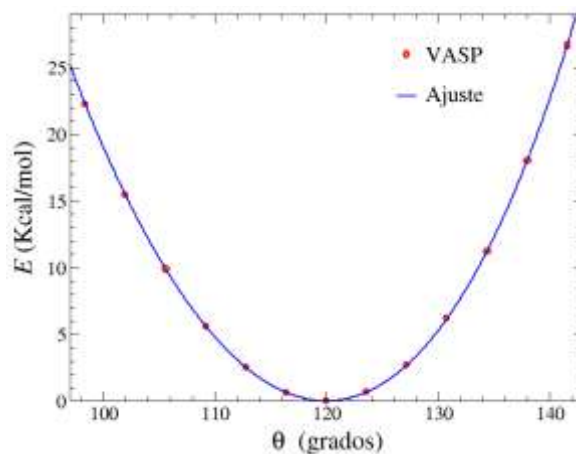


Figura 15-4 Comparación de energía del ángulo C-C-O entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.

*Nota:*  $\theta$  representa el ángulo formado por los átomos y E indica la energía del sistema

*Fuente:* Autoría propia

## Ángulo C-C-S

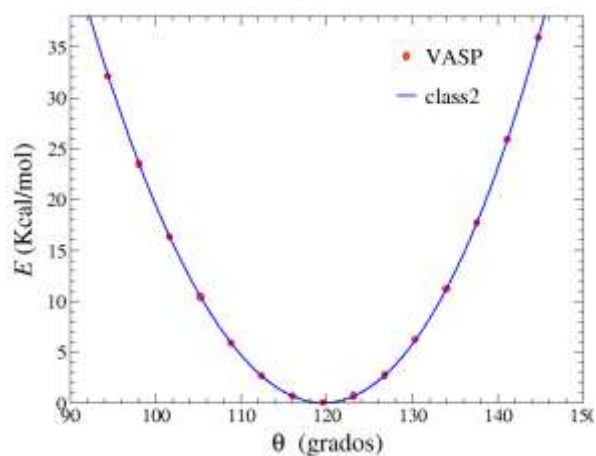


Figura 16-4 Comparación de energía del ángulo C-C-S entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.

*Nota:*  $\theta$  representa el ángulo formado por los átomos y E indica la energía del sistema

*Fuente:* Autoría propia

## Diedro C-S-O-Na

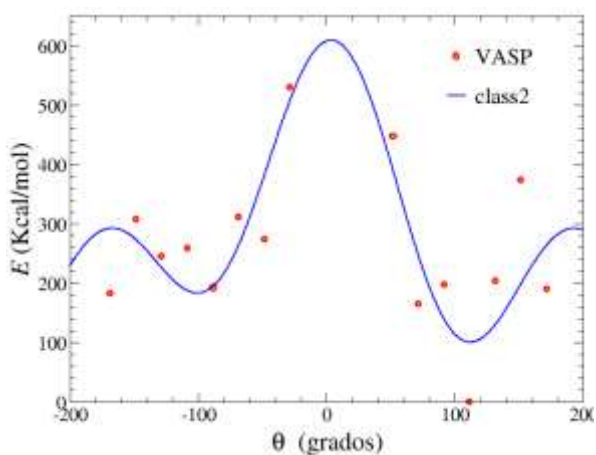


Figura 17-4 Comparación de energía del diedro C-S-O-Na entre la dinámica generada en Vasp y el ajuste en LAMMPS.

*Nota:*  $\theta$  representa el diedro formado por los átomos y E indica la energía del sistema

*Fuente:* Autoría propia

Diedro C-C-N-N (izquierdo)

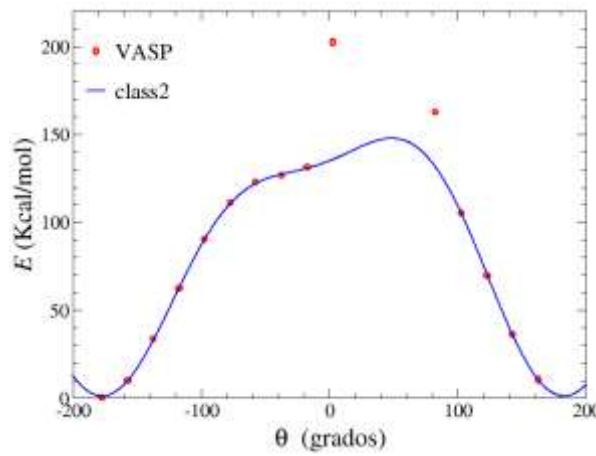


Figura 18-4 Comparación de energía del diedro C-C-N-N izquierdo entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.

*Nota:*  $\theta$  representa el diedro formado por los átomos y E indica la energía del sistema  
*Fuente:* Autoría propia

Diedro C-C-N-N (derecho)

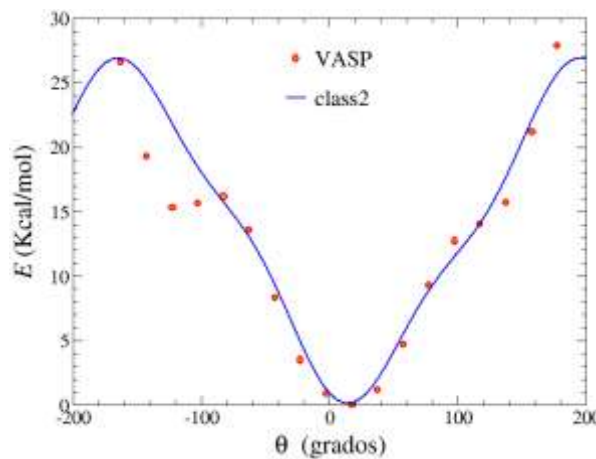


Figura 19-4 Comparación de energía del diedro C-C-N-N derecho entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.

*Nota:*  $\theta$  representa el diedro formado por los átomos y E indica la energía del sistema  
*Fuente:* Autoría propia

## Diedro C-C-C-S

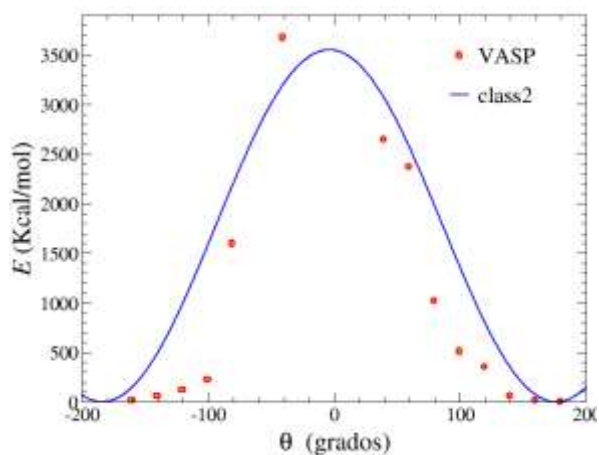


Figura 20-4 Comparación de energía del diedro C-C-C-S entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.

*Nota:*  $\theta$  representa el diedro formado por los átomos y E indica la energía del sistema

*Fuente:* Autoría propia

## Diedro C-C-O-H

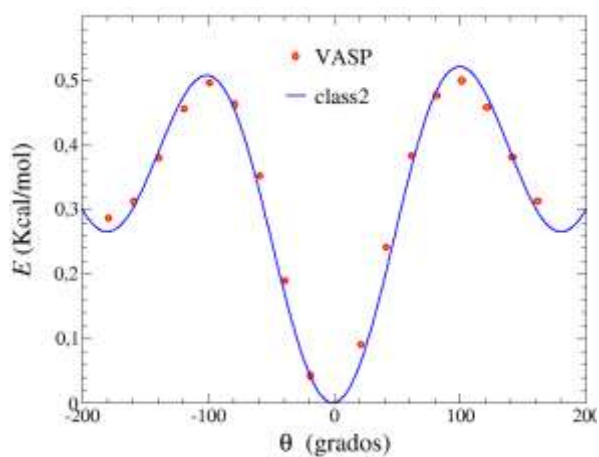


Figura 21-4 Comparación de energía del diedro C-C-O-H entre la dinámica generada en VASP y el ajuste en LAMMPS.

*Nota:*  $\theta$  representa el diedro formado por los átomos y E indica la energía del sistema

*Fuente:* Autoría propia

Tabla 1-4 Parámetros del colorante naranja ácido 7 resultante para LAMMPS (COMPASS)

<b>Parámetros del colorante naranja ácido 7 resultante para LAMMPS (COMPASS)</b>						
<b>Enlace</b>						
Tipo de enlace	$r_0$	$K_{2b}$	$K_{3b}$	$K_{4b}$		
Enlace Na-S	2.73477	59.952127	--18.000297	-1.708233		
Enlace Na-O	2.2172	91.2092	-33.7777	-3.9538		
<b>Ángulo</b>						
Tipo de ángulo	$\theta_0$	$K_{2a}$	$K_{3a}$	$K_{4a}$		
Ángulo C-N-N	116.4014	207.3543	-173.4208	68.0558		
Ángulo C-S-O	106.0019	111.3660	- 24.7867	27.45123		
Ángulo S-O-Na	92.49270	188.5090	210.0963	109.0744		
Ángulo C-S-Na	116.6100	123.2984	-0.6643	3.8550		
Ángulo C-C-O	120.0000	162.9159	41.7170	64.7767		
Ángulo C-C-S	119.6541	169.3686	22.5854	37.2706		
<b>Término enlace-enlace</b>						
Tipo de ángulo	M	$r_1$	$r_2$			
Ángulo C-N-N	84.2075	1.4145	1.2778			
Ángulo C-S-O	0.00000	1.8065	1.4906			
Ángulo S-O-Na	0.00000	1.4906	2.2172			
Ángulo C-S-Na	0.00000	1.8065	2.7348			
Ángulo C-C-O	48.4754	1.4102	1.3829			
Ángulo C-C-S	0.00000	1.4102	1.8065			
<b>Término ángulo-enlace</b>						
Tipo de ángulo	$N_1$	$N_2$	$r_1$	$r_2$		
Ángulo C-N-N	195.9722	88.2679	1.4145	1.2778		
Ángulo C-S-O	0.0000	0.0000	1.8065	1.4906		
Ángulo S-O-Na	0.0000	0.0000	1.4906	2.2172		
Ángulo C-S-Na	0.0000	0.0000	1.8065	2.7348		
Ángulo C-C-O	58.4790	107.6806	1.4102	1.3829		
Ángulo C-C-S	0.0000	0.0000	1.4102	1.8065		
<b>Diedros</b>						
Tipo de diedro	$K_{1d}$	$\phi_1$	$K_{2d}$	$\phi_2$	$K_{3d}$	$\phi_3$
Diedro C-S-O-Na	164.5635	171.9	142.393	-165.7	0.0000	0.0000



Diedro C-C-N-N (izquierdo)	11.8952	19.3	0.10889	-36.6	1.55102	33.8
Diedro C-C-N-N (derecho)	67.9006	-169.6	21.4859	-6.0	0.0000	0.0000
Diedro C-C-C-S	1775.4749	176.4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Diedro C-C-O-H	3.0633	-3.4	4.2668	-0.9	0.0000	0.0000

*Nota:* Los datos expuestos en la tabla indican los coeficientes para ingresarlos en LAMMPS

*Fuente:* Autoría propia

## 4.2 Dinámica molecular

### 4.2.1 Grafeno

Una vez establecidos todos los datos, se realizó una minimización de la caja de simulación seguido de una relajación a 300 K, temperatura a la cual se va a trabajar el sistema, obteniendo la lámina de grafeno deseada (ver figura 23-4).

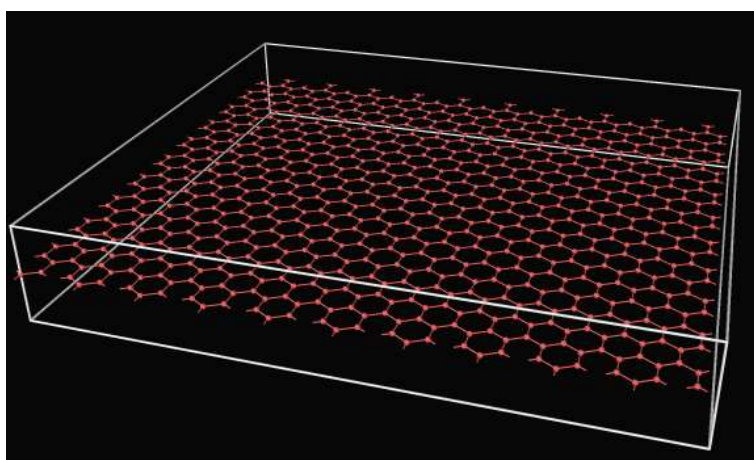


Figura 22-4 Lámina de grafeno simulada mediante LAMMPS (Imagen obtenida con Ovito)

*Fuente:* Autoría propia

Ya que la simulación debe tener un movimiento del agua, se procedió a triplicar la lámina de grafeno (figura 24-4), el grupo superior será destina a actuar como un pistón, presionando a las moléculas hacia abajo, el grupo del medio será llamado membrana y tendrá un agujero para que pueda pasar el agua, y el grupo inferior será solamente como la base de un recipiente.

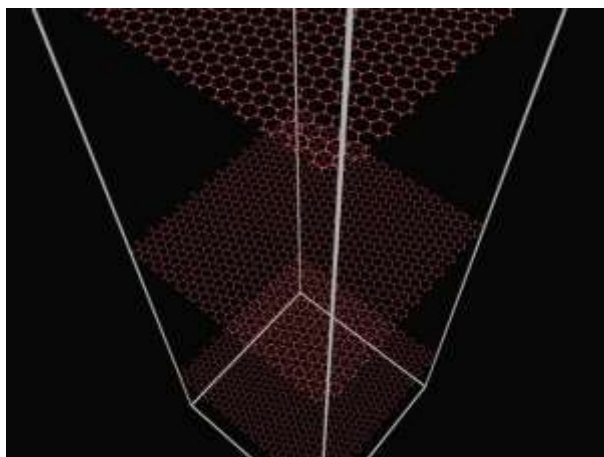


Figura 23-4 Caja de simulación con tres capas de grafeno realizadas en LAMMPS (Imagen obtenida con Ovito)

*Fuente:* Autoría propia

Se realizó una relajación de la tricapa de grafeno para que esté listo para unirlo con el sistema completo

#### 4.2.2 Agua

Una vez establecido los potenciales, se procedió a relajar el sistema para constatar las propiedades del agua, se trabajó con 8748 moléculas de agua para obtener la densidad normal del agua para el tamaño utilizado en la caja de simulación. Se puede verificar que el sistema llega al equilibrio con una densidad de  $1.02 \text{ g cm}^{-3}$  a 300 K que es muy cercana a la densidad experimental.

También se verificó el estado de transición del agua desde un estado sólido a una temperatura de 250 K, a la fase líquida a 300 K, mediante el análisis de coordinación realizado con la simulación, y mostrados en las ilustraciones 4-25 y 4-26, donde los picos del gráfico claramente muestran el cambio desde el estado sólido al estado líquido.

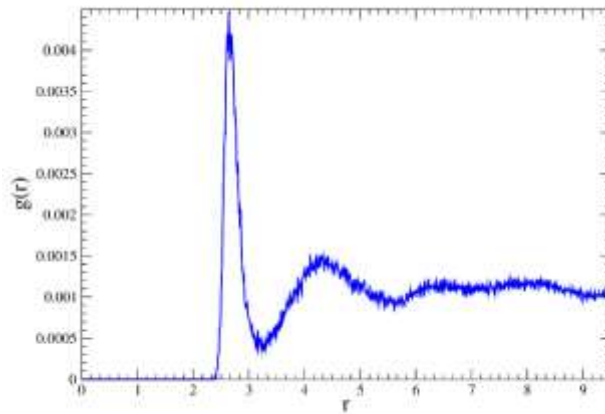


Figura 24-4 Análisis de coordinación del agua a 250 K.

*Nota:* r representa la distancia entre pares de partículas y g(r) su función

*Fuente:* Autoría propia

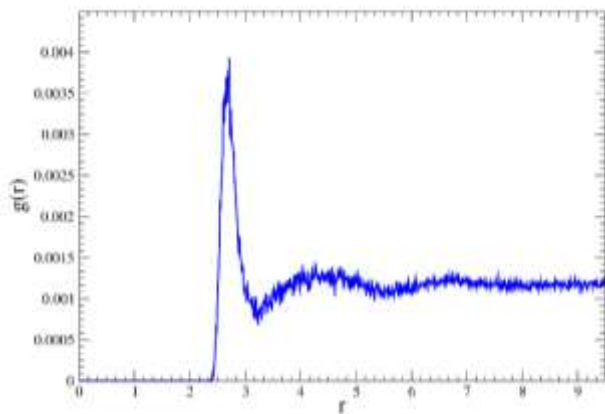


Figura 25-4 Análisis de coordinación del agua a 300 K.

*Nota:* r representa la distancia entre pares de partículas y g(r) su función

*Fuente:* Autoría propia

A continuación, se muestra el último paso de la simulación (figura 27-4) donde se puede apreciar todos los átomos involucrados, los cuales han sido estabilizados tanto en energía potencial, energía cinética, temperatura y presión (ver ilustraciones 28-4, 29-4, 30-4 y 31-4). Los puntos azules corresponden a los átomos de hidrógeno y los rosados a los átomos de oxígeno.

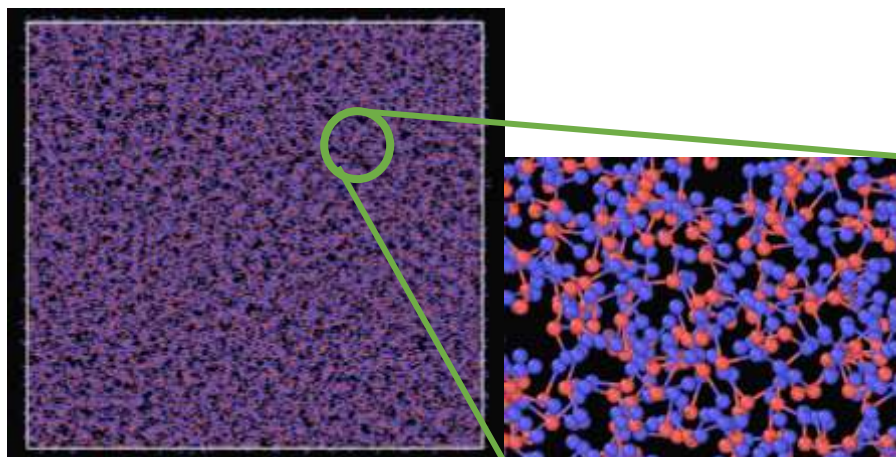


Figura 26-4 Moléculas de agua simuladas mediante LAMMPS a) Caja completa de simulación. b) Zoom en área específica (Obtenido con Ovito)

Fuente: Autoría propia

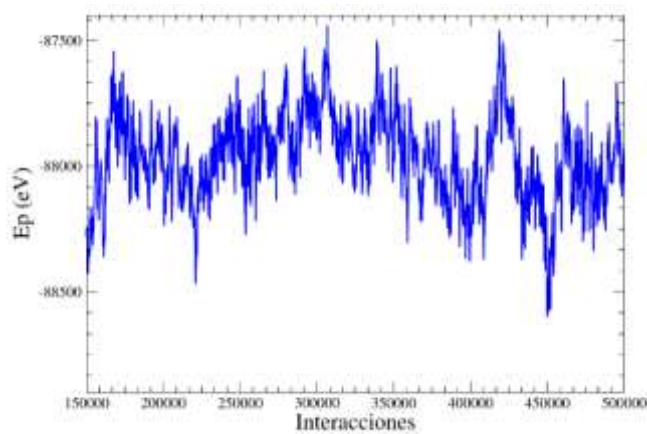


Figura 27-4 Energía potencial de la simulación del agua en LAMMPS

Fuente: Autoría propia

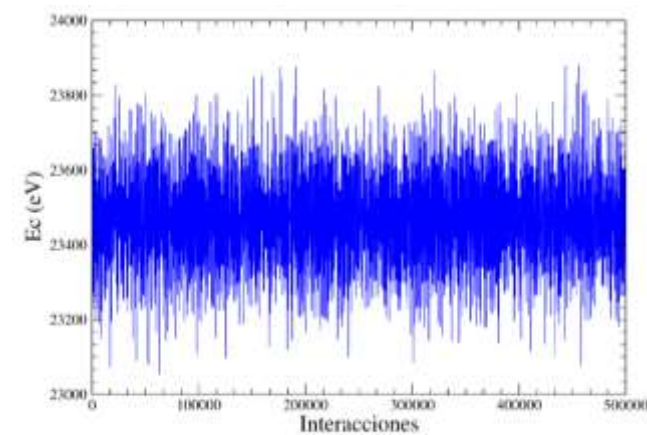


Figura 28-4 Energía cinética de la simulación del agua en LAMMPS

Fuente: Autoría propia

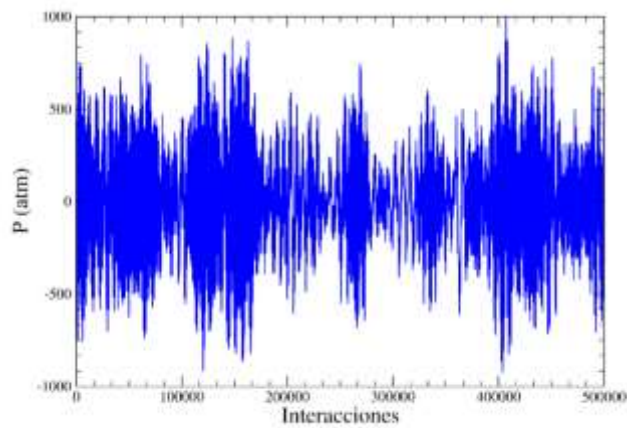


Figura 29-4 Presión de la simulación del agua en LAMMPS

Fuente: Autoría propia

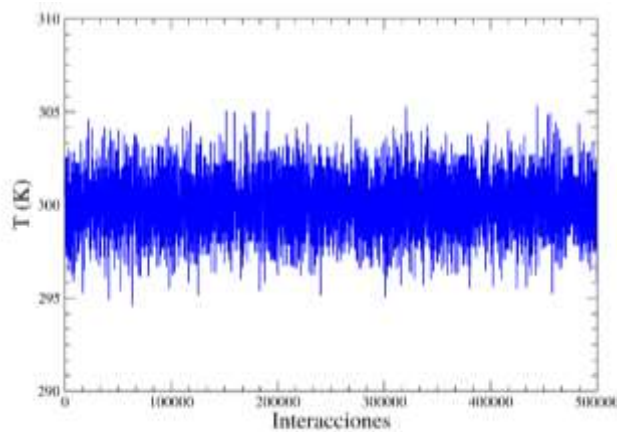


Figura 30-4 Temperatura de la simulación del agua en LAMMPS

Fuente: Autoría propia

Al comprobar que la simulación se encontraba ya estabilizada, como se puede observar en las imágenes, y que se acerca bastante a los datos experimentales se procedió a unir con el sistema completo.

#### 4.2.3 Variación de temperatura para la interacción grafeno – colorante naranja ácido 7

Para confirmar si al variar la temperatura en el sistema, el colorante azoico reacciona de diferente manera con la membrana de grafeno, se realizaron 4 pruebas a diferentes temperaturas (280 K, 290 K, 300 K y 310 K). Analizando los resultados se puede apreciar que tanto la fuerza del sistema

(figura 32-4) son del mismo orden de magnitud, mientras que la energía potencial (figura 33-4) aumenta con la temperatura debido al desorden térmico que introduce la misma.

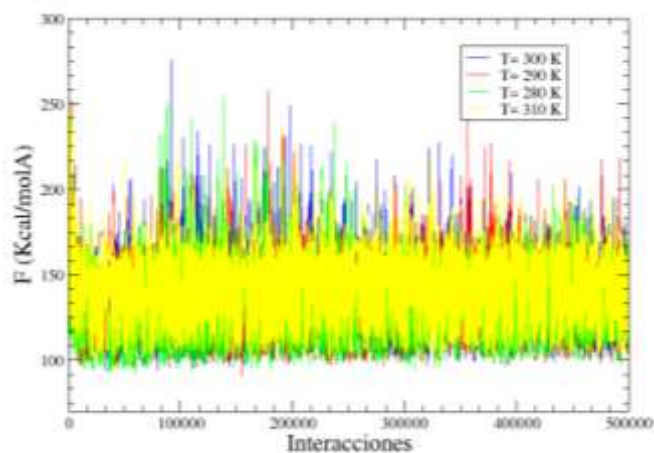


Figura 31-4 Variación de la fuerza en la interacción grafeno-colorante a diferentes temperaturas

Fuente: Autoría propia

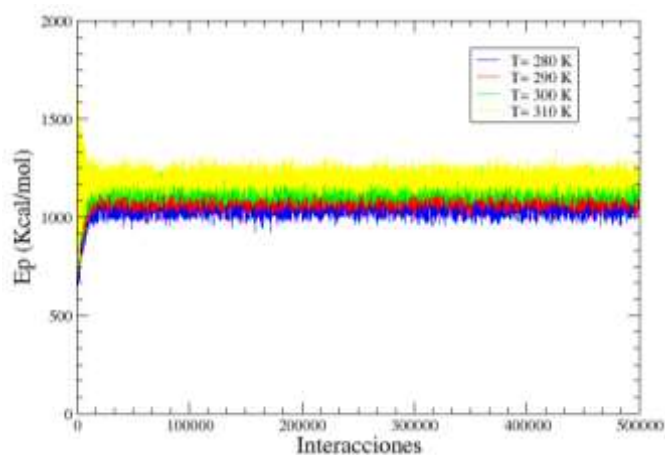


Figura 32-4 Variación de la energía potencial en la interacción grafeno-colorante a diferentes temperaturas

Fuente: Autoría propia

Además, la posición del colorante con respecto al grafeno no varía a las diferentes temperaturas, manteniéndose en promedio a la misma posición como se aprecia en la figura 34-4 (grafeno en color morado y los demás átomos corresponden a la molécula colorante), en la cual se ve que se estabiliza a  $\sim 3$  Å de distancia media. Por estos motivos, se puede establecer que la temperatura en el rango [280 K, 320 K] no altera el sistema final.

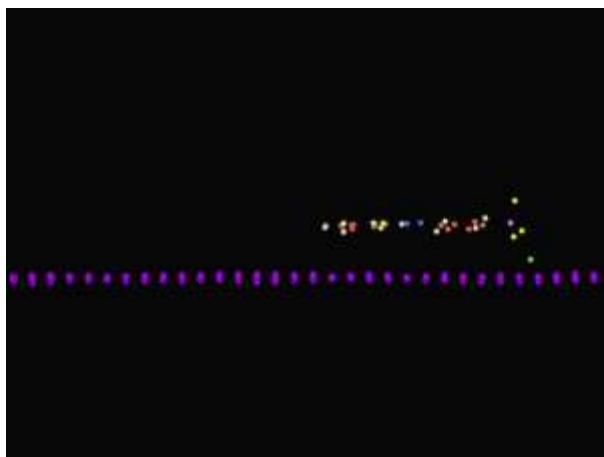


Figura 33-4 Simulación de la interacción grafeno-colorante realizada a diferentes temperaturas. (obtenido mediante Ovito)

*Fuente:* Autoría propia

### **4.3 Sistema grafeno-agua-colorante**

#### *4.3.1 Creación del sistema final*

Una vez obtenidos y relajados las 3 partes del sistema final, es decir, la tricapa de grafeno; el agua y la molécula colorante, se procede a unir en un solo sistema como datos de entrada para la simulación (ver figura 35-4). Para lograrlo se acomodó los sistemas por separado para que la unión se facilite, esto implica trabajar con un mismo tamaño de caja de simulación, cuyos valores son de 0 a 63.5668 en el eje x, de 0 a 63.5194 en el eje y, y de 0 a 228.0000 en el eje z.

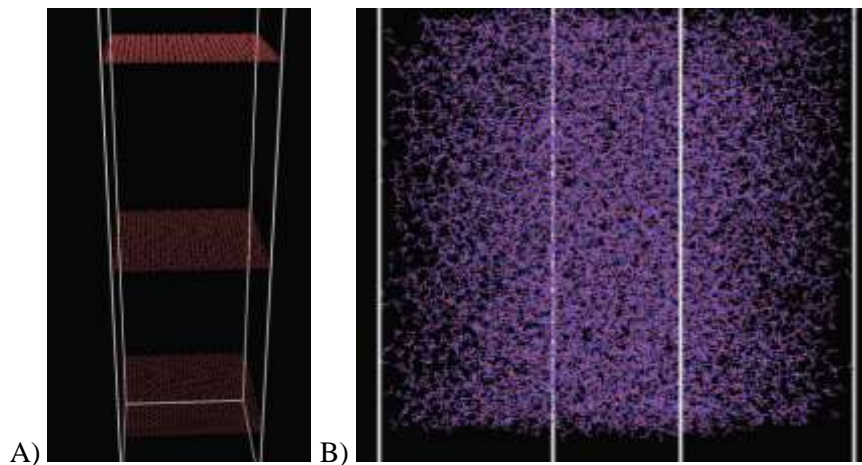


Figura 34-4 Modelos de entrada para la simulación final. A) Modelo de la tricapa de grafeno (obtenido mediante Ovito) b) Modelo de las moléculas de agua listas para el sistema final (obtenido mediante Ovito)

*Fuente:* Autoría propia

En este sistema se montó también las moléculas de colorante, en una proporción de 1 ppm que es la cantidad mínima de colorante que puede ser desechadas a ríos (Cortazar et al. 2014), dando como resultado una cantidad de 8 moléculas colorantes en el sistema (figura 36-4).

#### 4.3.2 Integración del sistema final

Con las 3 partes del sistema se procede a realizar la unión de estos para los datos de entrada, dándonos un total de 31082 átomos en el sistema, con 9 diferentes tipos de átomos: carbono, nitrógeno, oxígeno (del colorante), azufre, sodio, hidrógeno, oxígeno (del agua), hidrógeno (del agua) y carbono (del grafeno). Además, se cuenta con 24620 enlaces, 22846 ángulos y 14300 diedros.



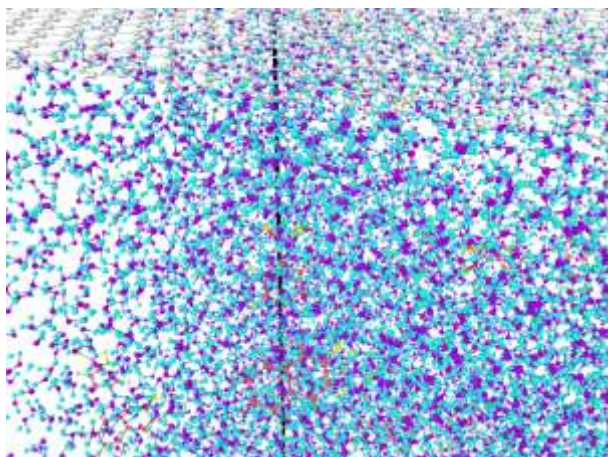


Figura 35-4 Modelo del sistema completo integrado en una sola caja de simulación en LAMMPS (Imagen obtenido con Ovito)

Fuente: Autoría propia

Como se puede apreciar en la imagen, en la parte de arriba se encuentra la capa superior de grafeno en color gris, las moléculas de agua se las aprecia con los colores morado y celeste para los átomos de oxígeno e hidrógeno respectivamente y la molécula colorante para sus diferentes átomos se los representa con los demás colores, amarillo, rojo, verde, etc.

Una vez que se ha terminado toda la simulación, podemos analizar los resultados, el primero de ellos es la presión.

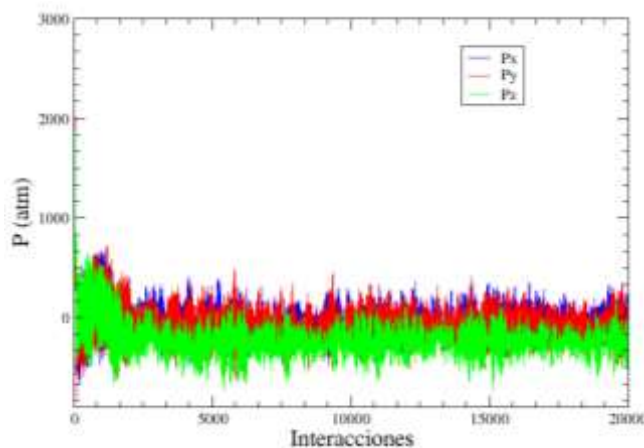


Figura 36-4 Presión del sistema con respecto al número de interacciones durante el segundo paso de la simulación en LAMMPS

Fuente: Autoría propia

Empezando desde la segunda simulación, es decir en la relajación y minimización de la caja de simulación. Se puede apreciar como en las primeras 20 mil interacciones la presión permanece constante alrededor de 0 y 1 atmósferas como se observa en la imagen 4-37.

Luego para el tercer paso de la simulación, al relajar las moléculas de agua del sistema, se observa un ligero aumento en la presión total del sistema, sin embargo, termina oscilando nuevamente entre 0 y 1 atm como se ve en la figura 38-4.

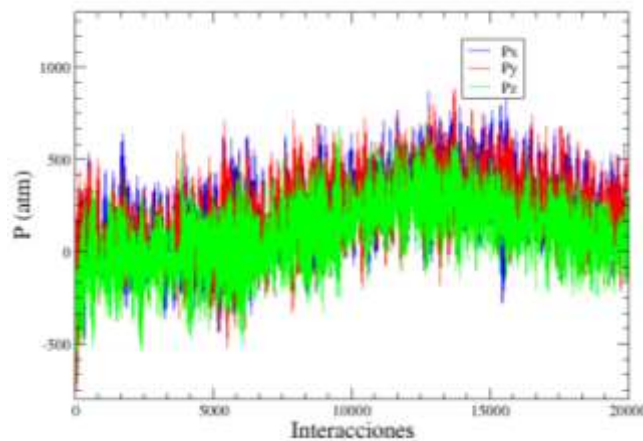


Figura 37-4 Presión del sistema con respecto al número de interacciones durante el tercer paso de la simulación en LAMMPS

*Fuente:* Autoría propia

Para la cuarta simulación, al colocar una presión en el pistón superior se puede apreciar como existe un cambio de presión de todo el sistema (figura 39-4). La presión aumenta hasta que las moléculas de agua atraviesan la membrana de grafeno y la presión se relaja, esto sucede de manera periódica (ver figura 39-4).

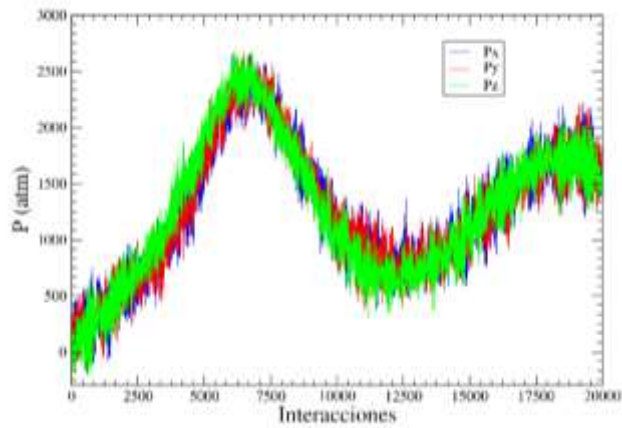


Figura 38-4 Presión del sistema con respecto al número de interacciones durante el cuarto paso de la simulación en LAMMPS

*Fuente:* Autoría propia

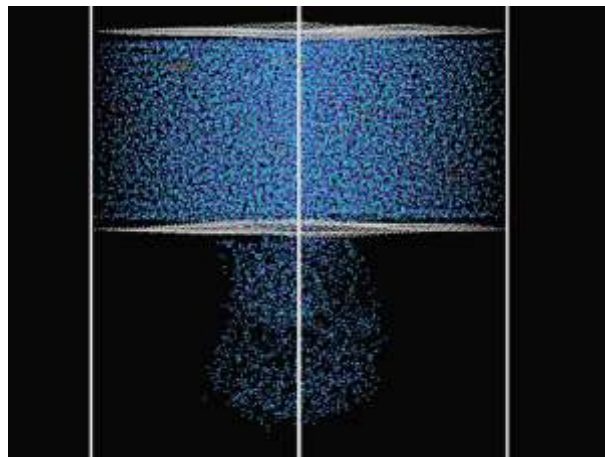


Figura 39-4 Simulación del paso de las moléculas del agua a través de la membrana de grafeno realizado en LAMMPS

*Fuente:* Autoría propia

Durante el último paso de la simulación (figura 40-4) se observa el paso del agua, que es responsable de la caída de la presión que se va estabilizando como muestra la figura 41-4.

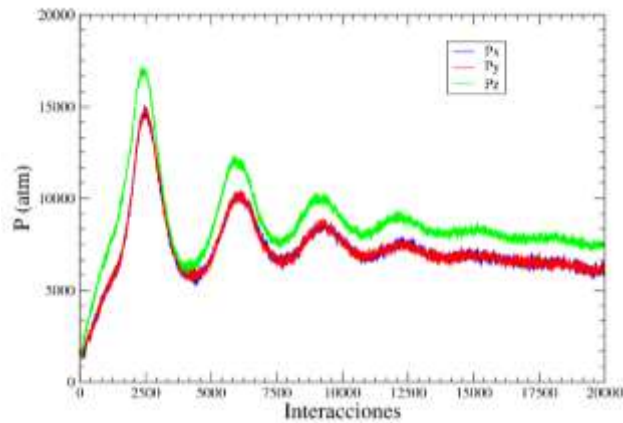


Figura 40-4 Presión del sistema con respecto al número de interacciones durante el quinto paso de la simulación en LAMMPS

*Fuente:* Autoría propia

Una vez entendido lo que sucede con la presión dentro del sistema, se procede a analizar el contaminante colorante para estudiar como varía la concentración con respecto a la cantidad de agua. Para analizar esta concentración, se consideró inicialmente una cantidad de moléculas azoicas, de manera que el número de ppm (partes por millón) con respecto a la cantidad de moléculas de agua obteniendo una cantidad de 913.66 ppm. Este porcentaje en dependencia del paso del agua aumenta o disminuye en el tiempo expresado en picosegundos. También se analiza el paso de la cantidad de agua que pasa desde la parte superior entre la membrana y el pistón superior, al cual se le llamará región 1, hacia la parte inferior que comprende entre la membrana y la superficie inferior, que será llamado región 2. Para verificar la efectividad en la purificación del agua, se realizaron diferentes pruebas con diferentes radios de los agujeros en la membrana.

Como primer caso se utiliza un radio de 3 Å. Como se observa en la figura 42-4, la concentración del contaminante, en la región 1 (línea roja), aumenta muy poco debido a que empieza a pasar el agua hacia la segunda región, como muestra la línea azul en la figura agua vs tiempo en el que se puede apreciar como el porcentaje de agua disminuye en la región 1 (línea roja) a medida que aumenta en la región 2 (línea azul).

Debido a que la abertura de la capa de grafeno es muy pequeña, y al ser el grafeno hidrofóbico, el porcentaje de agua que atraviesa de la región 1 a la región 2 es muy bajo como se puede apreciar en la imagen 4-42, en donde se observa que después de 200 picosegundos ha pasado únicamente 5% del agua total estudiada, sin embargo, un punto positivo es que a la región 2 no ha pasado nada del contaminante.

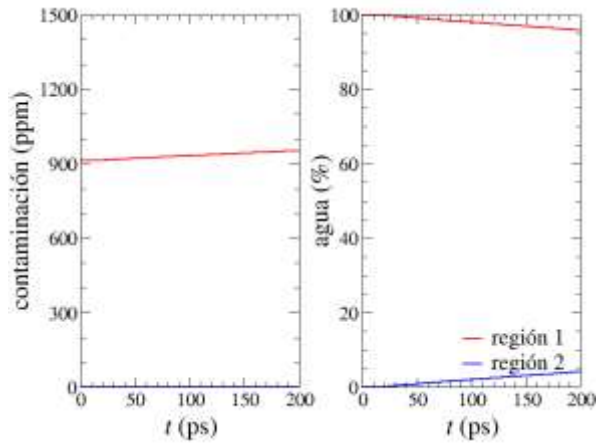


Figura 41-4 Variación de la concentración de colorante azoico y del porcentaje de agua entre regiones con radio de 3 Å

Fuente: Autoría propia

Como segundo caso se utilizó un radio de 4 Å para el agujero en la membrana de grafeno, con este radio se puede apreciar (imagen 4-43) que el porcentaje de agua que atraviesa la membrana es mayor (a los 200 ps se tiene ~20% de agua en la región 2), mientras tanto, se observa que alrededor de los 120 picosegundos atraviesa ya una molécula de colorante aumentando la concentración en la región 2. El flujo de paso de agua es casi constante e igual aproximadamente a 87 %/ns mayor que para el radio de 3 Å que es de ~ 25 %/ns. Para este caso observamos que a 400 ps la contaminación en la región 2 ha disminuido a ~600 ppm.

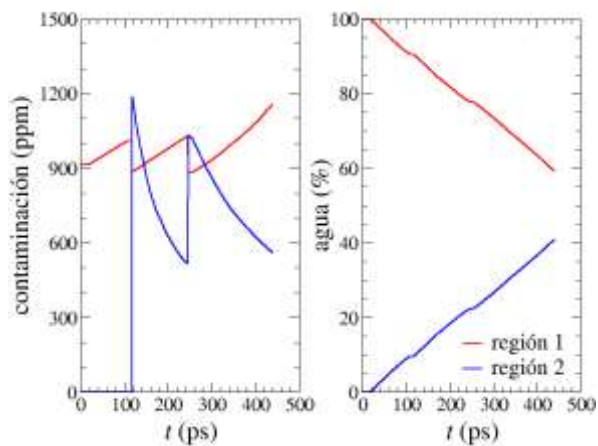


Figura 42-4 Variación de la concentración de colorante azoico y del porcentaje de agua entre regiones con radio de 4 Å

Fuente: Autoría propia

Un último estudio se realizó con 5 Å de radio para el agujero de la membrana de grafeno y en este se puede observar mediante el gráfico 4-44 que el flujo de agua de la región 1 a la 2 es mayor pues más del 50% del agua atraviesa de la región 1 a la 2 y requiere menor tiempo para hacerlo (el flujo agua es aproximadamente de 239 %/ns), pero al introducir mucha presión en el pistón superior, se provoca que exista el paso de las moléculas del colorante naranja ácido 7, por lo que sus niveles de concentración también aumentan. Sin embargo se ve que a 170 ps la contaminación en la región 2 ha disminuido a ~700 ppm

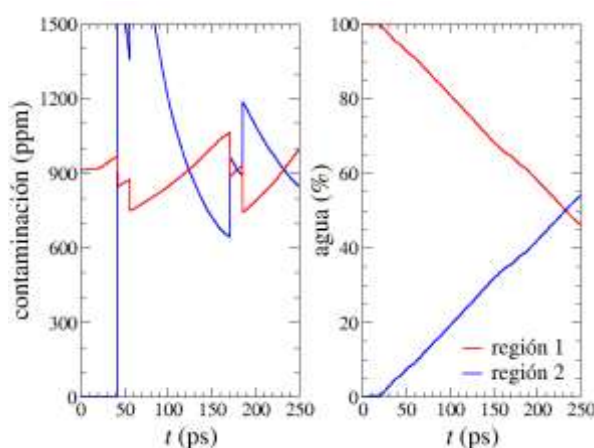


Figura 43-4 Variación de la concentración de colorante azoico y del porcentaje de agua entre regiones con radio de 5 Å

Fuente: Autoría propia

Mediante todos estos resultados, se puede llegar a la conclusión que la molécula de colorante azoico naranja ácido 7 no se adsorbe directamente en el grafeno, sino que presenta un tipo de repulsión al igual que lo hace el agua al acercarse al grafeno.

Esta conclusión tiene lógica con los valores de energía de adsorción encontrados  $E_{ads} = -0.1766$  eV o  $-17.039$  kJ/mol pues como se menciona no alcanza a tener una energía para una adsorción química como sucedería con otros compuestos basados en el grafeno. Como ejemplo específico se puede tomar al óxido de grafeno en donde los átomos de oxígeno del óxido producen una mejor adsorción para las moléculas colorantes. Esto se demuestra en la investigación de Molla en la cual llega a obtener valores de  $-2.25$  eV o  $-217.106$  kJ/mol en la adsorción del azul de metileno en óxido de grafeno, cuyo valor representa que existe una quimisorción (Molla et al., 2019). En esta investigación se puede ver también la energía de adsorción del naranja de metilo cuyo valor es de  $-1.45$  eV o  $-139.912$  kJ/mol valor que también implica una quimisorción (Molla et al., 2019).

La variación de este valor de la energía de adsorción se produce ya que el grafeno y el óxido de grafeno son materiales completamente distintos con diferentes estructuras y, por lo tanto, si se busca una reducción de la concentración del colorante mediante adsorción se debería buscar otro material como adsorbente.

## CAPÍTULO V

### 5. PROPUESTA

Luego de analizar los resultados se busca un tipo de configuración o instrumento para que el grafeno pueda disminuir con mayor cantidad la contaminación de colorantes azoicos, el primer método es aumentar la apertura del agujero realizado en la lámina de grafeno, y después analizar qué sucedería con un compartimiento creado con 2 membranas de grafeno.

#### 5.1 Aumentando el radio de la apertura del grafeno a 10 Å

Con la finalidad de aumentar el paso de agua sin aumentar tanta presión, se propone aumentar el diámetro de la abertura que tiene la membrana de grafeno. Para verificar se procedió a realizar las mismas simulaciones echas con el radio de 5 Å, sin embargo, se necesitó de menos interacciones para llegar a la misma cantidad de agua que avanza de la región 1 a la región 2.

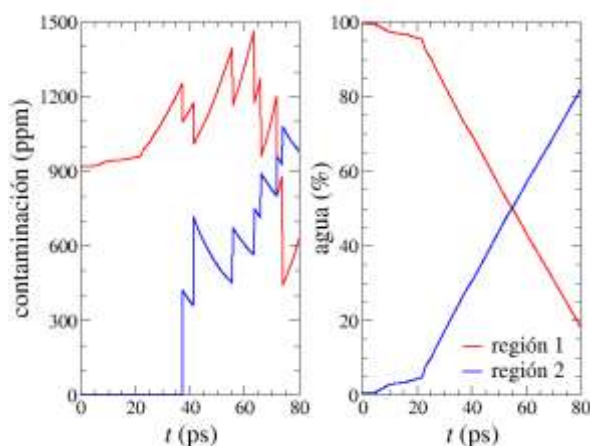


Figura 1-5 Variación de la concentración de colorante azoico y del porcentaje de agua entre regiones durante la simulación con abertura de radio 10 Å

Fuente: Autoría propia

En la figura 1-5 podemos ver como hasta casi los 40 picosegundos no atraviesa ninguna molécula de colorante al tener menor presión y ya se ha transferido alrededor del 30 % del agua de la región 1 a la región 2 con lo que existe una mayor eficiencia que con la abertura más pequeña. Se podría considerar la operación de un dispositivo con una sola membrana durante 60 ps en el cual la



contaminación del 50% del agua contaminada se ha reducido a la mitad de la inicial (~450 ppm), o con una operación de 35 ps en el que el 30% del agua se ha purificado.

## 5.2 Aumento de una tercera región

Para optimizar mejor la operación de un dispositivo a base de membranas de grafeno y disminuir aún más la concentración del colorante, se puede pensar en aumentar una nueva membrana de grafeno con agujeros alternados en posición con respecto a la primera membrana, como se muestra en la figura 2-5, creando así una nueva región en la cual se almacene las moléculas colorantes antes de su paso hacia el fondo o tercera región, este dispositivo puede ser utilizado para almacenar los colorantes en la segunda región y de esta manera desprenderlo antes de que contamine la tercera región, obteniendo así un 100% de descontaminación. De la misma manera, se utilizó una membrana con una abertura de radio 10 Å y otra de radio 5 Å para la simulación y lo que se varió es la distancia entre las membranas.



Figura 2-5 Doble membrana de grafeno con agujeros alternados

*Fuente:* Autoría propia

### 5.2.1 Separación de membranas de 10 Å

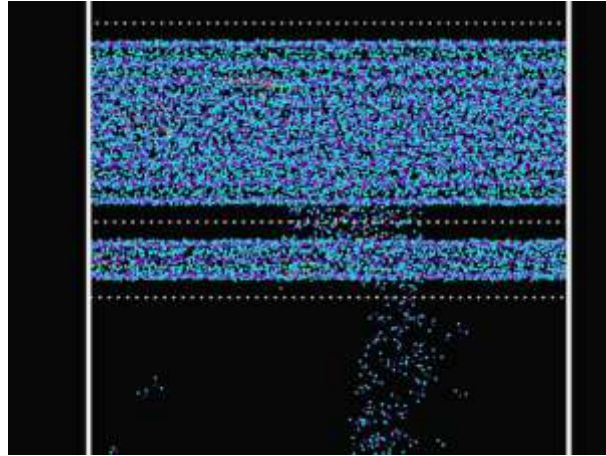


Figura 3-5 Modelo de simulación con dos membranas con separación de 10 Å (Obtenido mediante Ovito)

*Fuente:* Autoría propia

Para realizar esta simulación la distancia entre las membranas de grafeno agujeradas es de 10 Å, espacio en el cual se pretende almacenar la mayor cantidad de contaminante azoico como se puede apreciar en la figura 3-5. La figura 4-5 muestra nuevamente la concentración de contaminante y también del porcentaje de agua en cada una de las regiones: región 1 con línea roja, región dos (dispositivo) con línea verde y región 3 con línea azul. Como en el caso de una sola membrana, el flujo de agua hacia región libre (región 3) es casi constante e igual a 152 %/ns. El flujo hacia la región del dispositivo (región 2) es de 250 %/ns en los primeros 20 ps, cambia a 466 %/ns hasta los 30 ps, y después permanece constante en 15% de la cantidad inicial de agua. Además, se observa que hasta los 100 ps alrededor del 12% de la cantidad de agua inicial ha pasado en forma pura a la región 3, mientras que a los 200 ps se obtiene 25% del agua inicial en la región 3 con una contaminación de ~400 ppm y ~60% del agua inicial con una contaminación ~550 ppm en la región 1.

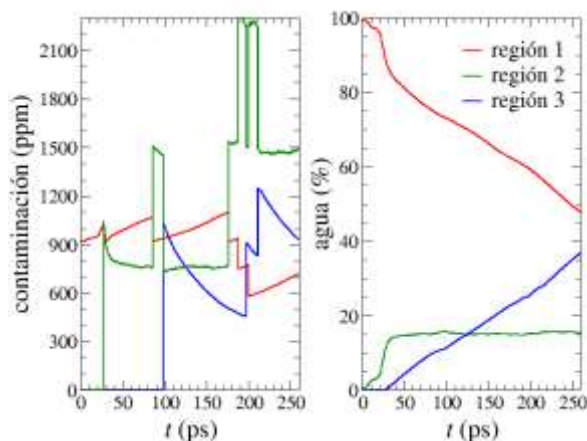


Figura 4-5 Variación de la concentración de colorante azoico y del porcentaje de agua entre regiones durante la simulación con dos membranas separadas a 10 Å

Fuente: Autoría propia

### 5.2.2 Separación de membranas de 15 Å

Por otro lado, con una separación de 15 Å entre las membranas de grafeno agujeradas (ver figura 5-5), debido a la capacidad del dispositivo, el comportamiento es el que se observa en la figura 6-5: hasta los 180 ps la región libre contiene un 25% del agua inicial completamente libre de colorante; esto es casi el doble que el caso anterior. Además, se observa que a los 250 ps se tiene 37% del agua inicial con una contaminación de 300 ppm en la región 3 y de 38% con 300 ppm de contaminante en la región 1. Esto significa que, al sacar el dispositivo como desecho, quedaría 75% de agua con ~300 ppm de contaminación, esto es la tercera parte de la contaminación inicial. El flujo de agua hacia la región 3 en este caso es de aproximadamente 170%/ns.

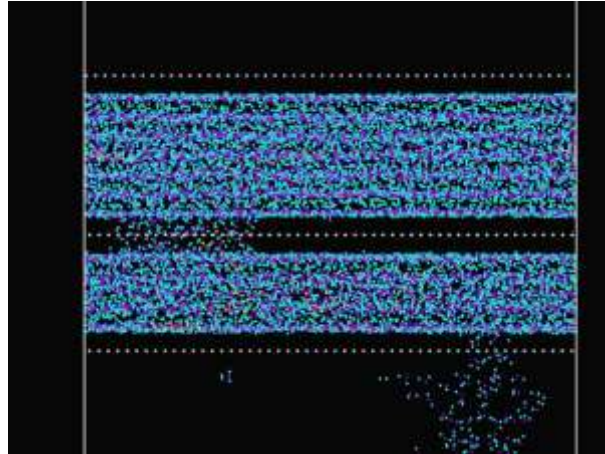


Figura 5-5 Modelo de simulación con dos membranas con separación de 15 Å (Obtenido mediante Ovito)

Fuente: Autoría propia

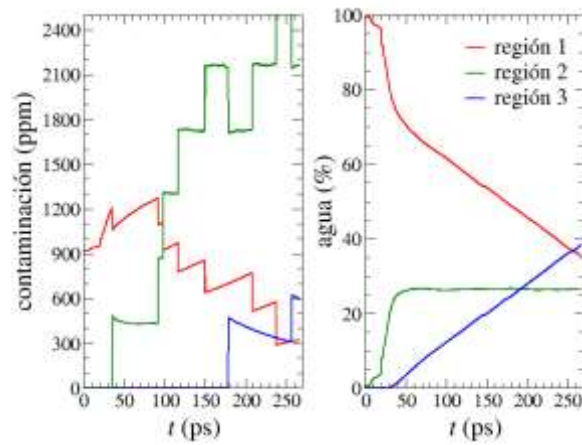


Figura 6-5 Variación de la concentración de colorante azoico y del porcentaje de agua entre regiones durante la simulación con dos membranas separadas a 15 Å

Fuente: Autoría propia

## CONCLUSIONES

- Se realizó un análisis de la adsorción del colorante azoico naranja ácido 7 (sodio; 4 - [(2-hidroxinaftalen-1-il) diazenil] bencenosulfonato) de la industria textil ecuatoriana sobre una membrana de grafeno con porosidad, mediante el uso de VASP para cálculos DFT. Los resultados muestran que no existe una adsorción química entre el grafeno y la molécula colorante naranja ácido 7.
- Luego de determinar el estado del arte de los estudios del proceso de adsorción de los colorantes azoicos sobre materiales basados en el grafeno, se estableció que no existen estudios previos que permitan trabajar directamente en LAMMPS, por lo que fue fundamental la obtención de los pseudopotenciales necesarios para realizar simulaciones de dinámica molecular. Los potenciales obtenidos pueden ser ya utilizados para futuras investigaciones.
- Se analizó el efecto de las temperaturas, presiones y caudales demostrando que no existe una adsorción, en su lugar podemos ver un tipo de repulsión del grafeno hacia el colorante muy parecida a la repulsión que tiene con el agua al ser hidrofóbico.
- Se verificó las propiedades obtenidas del grafeno y de la molécula de colorante mediante los cálculos DFT contrastándolos con datos bibliográficos para asegurar la confiabilidad de la simulación de dinámica molecular.
- Mediante simulaciones de dinámica molecular a temperatura ambiente, se analizó el comportamiento de la concentración de colorante en el agua como función del tiempo cuando se coloca dispositivos formados de membranas de grafeno con porosidad. Se concluye que un pistón que de suficiente presión al sistema permitiría una reducción de aproximadamente  $2/3$  de la inicial cuando se utiliza dos membranas con agujeros alternados en las dos capas.

## RECOMENDACIONES

- Para la poder reproducir el sistema propuesto para la eliminación de colorante naranja ácido 7 o cualquier otro colorante azoico en escala de laboratorio o industrialmente, se debe tener mucha precisión al momento de construir el sistema de membranas de grafeno, pues por el tamaño del mismo dificultaría la construcción. experimentales para realizar agujeros con cierta precisión (Gethers et al., 2015).
- Para realizar las simulaciones del sistema completo se recomienda no relajar las diferentes partes del mismo por separado sino, unir todo el sistema y luego de eso proceder a minimizar la caja de simulación y relajar todo el sistema, pues caso contrario, la simulación colapsa al subir todas las variables a niveles infinitos.
- Se recomienda realizar cálculos de adsorción con diferentes materiales basados en grafeno para encontrar cuál de ellos es el material óptimo que funcione como adsorbente.

## BIBLIOGRAFÍA

- Aakash JEE.** (2021). Physisorption and Chemisorption - Definition, Mechanism, Differences. <https://byjus.com/jee/physisorption-and-chemisorption/>
- Adriana Cortazar, Claudia Coronel, Adelfo Escalante, & César González.** (2014). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *BOLETÍN CIENTÍFICO*. <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>
- Asad, S., Amoozegar, M. A., Pourbabaee, A. A., Sarbolouki, M. N., & Dastgheib, S. M. M.** (2007). Decolorization of textile azo dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria. *Bioresource Technology*, 98(11), 2082–2088. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.020>
- Bader, R. F. W.** (1994). *Atoms in Molecules A Quantum Theory*. International Series of Monographs on Chemistry.
- Bhatia, S. C.** (2017). *Pollution control in textile industry*. WPI Publishing (2017).
- Bolivar, n. C. C., & Ventura, e. P.** (2019). Efecto de las sales de hierro en la decoloración de aguas contaminadas con el colorante azoico red 80 por el proceso fenton. In universidad privada autónoma del sur. Universidad privada autónoma del sur.
- Brañez, Marco; Gutierrez, Romulo; Perez, Ronald; Uribe, Carmen; Valle, P.** (2018). Pollution of aquatic environments generated by textile industry. *Escuela Universitaria de Posgrado UNFV, Lima - Perú, V.XXIII*, 129–143. <https://doi.org/http://doi.org/10.24265/cmpus.2018.v23n26.03>
- Bunte, S. W., & Sun, H.** (2000). Molecular Modeling of Energetic Materials: The Parameterization and Validation of Nitrate Esters in the COMPASS Force Field. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(11), 2477–2489. <https://doi.org/10.1021/jp991786u>
- Bustillos, S. S.** (2015). Aplicación de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo para el estudio de las características plasmónicas de nano cintas de grafeno. In trabajo de titulación tipo: proyecto de investigación. Escuela superior politécnica de chimborazo.
- Butler, E., Hung, Y., Ahmad, M. Al, & Fu, Y.** (2016). Natural Resources and Control Processes. In *Natural Resources and Control Processes (Vol. 17)*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-26800-2>
- Dalmas, J.** (2019). Estudio de primeros principios de la estructura y difusión de Tritio en la aleación líquida de Litio-Plomo. [Universidad de Valladolid]. <https://core.ac.uk/download/pdf/232122813.pdf>
- Dappe, Y. J., Oszwaldowski, R., Pou, P., Ortega, J., Pérez, R., & Flores, F.** (2006). Local-orbital occupancy formulation of density functional theory: Application to Si, C, and graphene. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(23), 1–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235124>
- Dasgupta, S., Lambros, E., Perdew, J. P., & Paesani, F.** (2021). Elevating density functional theory to chemical accuracy for water simulations through a density-corrected many-body formalism. *Nature Communications*, 12(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26618-9>
- Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D. C., & Lundqvist, B. I.** (2004). Van der Waals density functional for general geometries. *Physical Review Letters*, 92(24), 22–25. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.246401>
- Eichinger, B. ., Rigby, D., & Stein, J.** (2002). Cohesive properties of Ultem and related

molecules from simulations. *Polymer*, 43(2), 599–607. [https://doi.org/10.1016/s1089-3156\(01\)00002-2](https://doi.org/10.1016/s1089-3156(01)00002-2)

- Ersan, G., Apul, O. G., Perreault, F., & Karanfil, T.** (2017). Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review. *Water Research*, 126, 385–398. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.010>
- Fennell, C. J., & Gezelter, J. D.** (2006). Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. *Journal of Chemical Physics*, 124(23). <https://doi.org/10.1063/1.2206581>
- Ganguly, S., Kabir, M., Datta, S., Sanyal, B., & Mookerjee, A.** (2008). Magnetism in small bimetallic Mn-Co clusters. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 78(1), 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.014402>
- Garrote, M. F.** (2020). Use of microorganisms as bioremediators of textile effluents contaminated by azo dyes. *Universidade Da Coruña*, 1–17.
- Gethers, M. L., Thomas, J. C., Jiang, S., Weiss, N. O., Duan, X., Goddard, W. A., & Weiss, P. S.** (2015). Holey Graphene as a Weed Barrier for Molecules. *ACS Nano*, 9(11), 10909–10915. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03936>
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H.** (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *Journal of Chemical Physics*, 132(15). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- Guaratini, C. C. I., & Zanoni, M. V. B.** (2000). Revisão: corantes têxteis. *Química Nova*, 23(1), 71–78.
- Hollingsworth, S. A., & Dror, R. O.** (2018). Molecular Dynamics Simulation for All. *Neuron*, 99(6), 1129–1143. <https://doi.org/10.1016/j.neuron.2018.08.011>
- Joubert, D.** (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 59(3), 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- Kiely, E., Zwane, R., Fox, R., Reilly, A. M., & Guerin, S.** (2021). Density functional theory predictions of the mechanical properties of crystalline materials. *CrystEngComm*, 23(34), 5697–5710. <https://doi.org/10.1039/d1ce00453k>
- Kondori, J.** (2019). Modeling Investigation of Gas Hydrate Decomposition : Thermodynamic Approach and Molecular Dynamic Simulations A thesis submitted to the school of Graduate Studies in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Ph. Faculty of Engineering and Applied Science Memorial University of Newfoundland, August.
- Labiadh, L., Oturan, M. A., Panizza, M., Hamadi, N. Ben, & Ammar, S.** (2015). Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 297, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.062>
- Lellis, B., Fávoro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C.** (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Lim, D. H., & Wilcox, J.** (2011). DFT-based study on oxygen adsorption on defective graphene-supported Pt nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(46), 22742–22747. <https://doi.org/10.1021/jp205244m>
- López-Polín, G.** (2016). Propiedades mecánicas de membranas de grafeno: consecuencias de la



inducción controlada de defectos [Universidad Autónoma De Madrid].  
<https://repositorio.uam.es/handle/10486/674900#.Xb3-uKy7Awk.mendeley>

- Lozano-aponte, J., & Scior, T.** (2014). ¿ Qué sabe Ud . Acerca de ... Dinámica Molecular ?  
What do you know about ... Molecular Dynamics ?
- Mayo, S. L., Olafson, B. D., & Goddard, W. A.** (1990). DREIDING: A generic force field for molecular simulations. *Journal of Physical Chemistry*, 94(26), 8897–8909. <https://doi.org/10.1021/j100389a010>
- McQuaid, M. J., Sun, H., & Rigby, D.** (2004). Development and validation of COMPASS force field parameters for molecules with aliphatic azide chains. *Journal of Computational Chemistry*, 25(1), 61–71. <https://doi.org/10.1002/jcc.10316>
- Mejía-López, J., Mejía-López, A., & Mazo-Zuluaga, J.** (2018). Uniaxial magnetic anisotropy energy of bimetallic Co-Ni clusters from a first-principles perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(24), 16528–16539. <https://doi.org/10.1039/c8cp01372a>
- Meléndez, L.** (2021). Simulación con dinámica molecular de las propiedades vibracionales de cintas de grafeno. Universidad de los Andes.
- Méndez Medrano, Ma. Guadalupe; Rosu, H. C.; Torres Gónzales, L. A.** (2012). Grafeno: el alótopo más prometedor del carbono. *Acta Universitaria*, 22(3), 20–23.
- Molla, A., Li, Y., Mandal, B., Kang, S. G., Hur, S. H., & Chung, J. S.** (2019). Selective adsorption of organic dyes on graphene oxide: Theoretical and experimental analysis. *Applied Surface Science*, 464, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.056>
- Oller, J. A.** (2019). Funciones de Fukui en sistemas biológicos usando simulaciones de dinámica molecular (Issue July). Universidad de Concepción.
- Parr, R. G., & Pearson, R. G.** (1983). Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105(26), 7512–7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
- Parr, R. G., & Yang, W.** (1984). Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, 106(14), 4049–4050. <https://doi.org/10.1021/ja00326a036>
- Pašti, I. A., Jovanović, A., Dobrota, A. S., Mentus, S. V., Johansson, B., & Skorodumova, N. V.** (2018). Atomic adsorption on pristine graphene along the Periodic Table of Elements – From PBE to non-local functionals. *Applied Surface Science*, 436, 433–440. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.046>
- Plumb, J. J., Bell, J., & Stuckey, D. C.** (2001). Microbial Populations Associated with Treatment of an Industrial Dye Effluent in an Anaerobic Baffled Reactor. 67(7), 3226–3235. <https://doi.org/10.1128/AEM.67.7.3226>
- Rigby, D.** (2004). Fluid density predictions using the COMPASS force field. *Fluid Phase Equilibria*, 217(1), 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2003.08.019>
- Rigby, D., Sun, H., & Eichinger, B. E.** (1997). Computer simulations of poly(ethylene oxide): Force field, PVT diagram and cyclization behaviour. *Polymer International*, 44(3), 311–330. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199711\)44:3<311::AID-PI880>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199711)44:3<311::AID-PI880>3.0.CO;2-H)
- Rodríguez González, C., & Vasilievna Kharissova, O.** (2008). Propiedades y aplicaciones del grafeno. *Ingenierías*, 11(38), 17–23.
- Rodríguez, J. S.** (2019). Aplicación de polímeros metal-orgánicos para la remoción de colorantes azoicos en soluciones acuosas. In Universidad Veracruzana. MAESTRÍA EN Ciencias En Procesos Biológicos.

- Sarkar, S., Banerjee, A., Halder, U., Biswas, R., & Bandopadhyay, R.** (2017). Degradation of Synthetic Azo Dyes of Textile Industry: a Sustainable Approach Using Microbial Enzymes. *Water Conservation Science and Engineering*, 2(4), 121–131. <https://doi.org/10.1007/s41101-017-0031-5>
- Seow, T. W., Lim, C. K., Nor, M. H. M., Mubarak, M. F. M., Lam, C. Y., Yahya, A., & Zaharah Ibrahim.** (2012). REVIEW ON WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGIES Jayashree Dhote. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 1(5), 1–10.
- Stegailov, V., Smirnov, G., & Vecher, V.** (2019). VASP hits the memory wall: Processors efficiency comparison. *Concurrency and Computation: Practice and Experience*, 31(19), 1–11. <https://doi.org/10.1002/cpe.5136>
- Sun, H.** (1995). Ab Initio Calculations and Force Field Development for Computer Simulation of Polysilanes. *Macromolecules*, 28(3), 701–712. <https://doi.org/10.1021/ma00107a006>
- Sun, H.** (1998a). Barebones compass for aromatic & aliphatic hydrocarbons. *JCP B102*, 2, 7361.
- Sun, H.** (1998b). The COMPASS force field: Parameterization and validation for phosphazenes. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 8(1–2), 229–246. [https://doi.org/10.1016/S1089-3156\(98\)00042-7](https://doi.org/10.1016/S1089-3156(98)00042-7)
- Sun, Huai, & Rigby, D.** (1997). Polysiloxanes: Ab initio force field and structural, conformational and thermophysical properties. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53(8), 1301–1323. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(97\)00013-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(97)00013-9)
- Torres, G. F., Ortega Méndez, J. A., Tinoco, D. L., Marin, E. D., Araña, J., Herrera-Melián, J. A., Espino-Estevez, M. R., Doña Rodríguez, J. M., & Pérez Peña, J.** (2016). Application of advanced oxidation technologies and sand filter for the detoxification of effluents from small textile industries in Ecuador. *Desalination and Water Treatment*, 57(51), 24288–24298. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1141711>
- Varjani, S., Rakholiya, P., Ng, H. Y., You, S., & Teixeira, J. A.** (2020). Microbial degradation of dyes: An overview. *Bioresource Technology*, 314, 123728. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123728>
- Wang, V., Xu, N., Liu, J. C., Tang, G., & Geng, W. T.** (2021). VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Computer Physics Communications*, 267, 108033. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033>
- Yang, J., Ren, Y., & Tian, A.** (2000). *Jp992913P*. 2, 4951–4957.
- Yaseen, D. A., & Scholz, M.** (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. In *International Journal of Environmental Science and Technology* (Vol. 16, Issue 2). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>
- Zaheer, Z., AbuBaker Bawazir, W., Al-Bukhari, S. M., & Basaleh, A. S.** (2019). Adsorption, equilibrium isotherm, and thermodynamic studies to the removal of acid orange 7. *Materials Chemistry and Physics*, 232, 109–120. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.064>

## ANEXOS

Anexo A Archivo Incar para simulación de grafeno

. Archivo Incar para simulación de grafeno

### General

SYSTEM = Grafeno  
PREC = Accurate  
ENMAX = 470  
ISMear = 0  
SIGMA = 0.01  
ICHARG = 1  
ALGO = Fast

### PDOS

LORBIT = 11  
LVTOT = .TRUE.  
LELF = .TRUE.  
NEDOS = 1500  
NBANDS = 20

### Dynamic

NELM = 60  
NSW = 0  
ISIF = 2  
IBRION = 2  
EDIFF = 1E-06

### PAW controls

ADDGRID = .TRUE.

### FFT

NPAR = 8  
NCORE = 8  
NSIM = 4  
LPLANE = .TRUE.

Anexo B Archivo Bader de la molécula colorante naranja ácido 7

#	X	Y	Z	CHARGE	MIN DIST	ATOMIC VOL
1	5.186871	8.365609	8.182569	3.985068	0.628633	32.682996
2	6.468811	7.686642	8.197482	2.753264	0.021558	28.419079
3	3.992045	7.589871	7.973136	4.011387	0.627513	34.644045
4	5.033033	9.770439	8.326714	4.058780	0.616171	67.966743
5	6.492197	6.286942	7.999041	3.163209	0.031095	28.916688
6	4.085355	6.183723	7.797499	3.989773	0.589242	78.192840
7	2.726779	8.229188	7.935034	4.025423	0.593314	86.534072
8	3.782067	10.363695	8.277133	4.011688	0.606734	89.956562
9	5.302972	5.547665	7.808287	4.022710	0.566711	98.682984
10	2.614988	9.596258	8.087814	3.969543	0.590858	98.422196
11	9.199204	9.898523	8.765517	2.936139	0.036207	27.143955
12	9.386004	11.181664	9.311669	4.069688	0.607831	71.190645
13	10.307277	9.188333	8.265641	3.964969	0.562503	70.911311
14	10.652664	11.755523	9.352987	3.939325	0.578606	49.570609
15	11.573653	9.762246	8.304294	4.079799	0.586252	58.626583
16	11.746282	11.046936	8.839402	4.174050	0.613287	19.303186
17	7.743654	8.233303	8.320590	6.290058	0.554859	52.568534
18	7.863085	9.428097	8.747119	6.216351	0.561369	60.110281
19	7.694560	5.644436	8.016452	7.851414	0.974131	219.834565
20	13.196695	13.119618	8.183466	7.967395	1.117428	419.410101
21	14.242717	10.936966	8.040782	7.984839	1.126757	373.413776
22	13.754926	11.914243	10.271128	7.934644	1.129749	486.553963
23	13.366511	11.807444	8.879759	1.070927	0.062598	2.509731
24	14.495362	12.509939	6.512776	0.011533	0.233899	382.496571
25	5.920983	10.373064	8.491384	0.896253	0.285158	28.400533
26	3.168263	5.609899	7.649383	0.981468	0.316434	433.944342
27	1.839294	7.612635	7.775130	0.986624	0.324543	439.076793
28	3.703418	11.446578	8.389274	0.995250	0.358274	341.350794
29	5.366934	4.464729	7.671637	0.985409	0.357110	245.489687
30	7.538399	4.697564	7.845992	0.000008	2.735093	213.945999
31	1.637110	10.078671	8.056809	0.974741	0.325767	510.977616
32	8.514677	11.713149	9.697507	0.928552	0.258842	160.639041
33	10.148328	8.193992	7.848798	0.887303	0.266593	96.997561
34	10.799455	12.752179	9.769843	0.955098	0.319402	157.685057
35	12.442734	9.229247	7.918020	0.927317	0.287949	323.662840
VACUUM CHARGE:				0.0000		
VACUUM VOLUME:				0.0000		
NUMBER OF ELECTRONS:				116.0000		