

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL**

**Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas.**

“Simulación por Dinámica Molecular del Empleo de las  
Saponinas Dioscina y Escina como Tensoactivos en la  
Extracción de Petróleo”

**TRABAJO FINAL DE GRADUACIÓN**

Tesis de Grado

Previo a la obtención del Título de:

**INGENIERA QUÍMICA**

Presentado por:

Samantha Kathiuska Samaniego Andrade

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2015

## AGRADECIMIENTO

Al Ph.D. Yosslen Aray por su paciencia y generosidad en favor de mi desarrollo como investigadora.

A la Msc. Doris Jiménez por sus indicaciones durante la elaboración del anteproyecto previo a esta investigación.

Al Ph. D. José Gregorio Parra por la enseñanza recibida sobre el manejo del software GROMACS 4.5.5.

Al Ph. D. Ricardo Paredes por su ayuda en el diseño de la metodología para el cálculo de Tensión Interfacial.

Al Ing. Alejandro Martiz Chalen por su colaboración en esta investigación y su increíble ayuda durante la redacción y corrección del trabajo escrito.

## DEDICATORIA

A Dios por su infinito amor y las dificultades que me regala para permitirme mejorar.

A Juliam por compartir sus aventuras y locuras conmigo y dejarme ser niña otra vez.

A mi madre, Isabel, por su eterna preocupación, comprensión y consejo.

A mi padre, Carlos, por su apoyo e interés en cada proyecto que he emprendido.

A mis amigos por hacerme reír cuando más lo necesito.

## DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de este Trabajo Final de Graduación, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual del mismo a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

---

Samantha Kathiuska Samaniego Andrade

## RESUMEN

Las saponinas son compuestos químicos producidos por plantas y cuentan con una gran variedad de aplicaciones. Debido a sus propiedades son utilizadas en campos como la farmacología para la síntesis de hormonas y medicamentos, o medicina en la investigación de tratamientos contra el cáncer. Uno de los atributos más comunes de una saponina es su carácter anfifílico, lo que le concede acción detergente; por esta razón este tipo de sustancias también se emplean en la elaboración de jabones y limpiadores principalmente de tipo cosmético. Las saponinas Dioscina y Escina al ser productos de origen natural, son biodegradables y esta cualidad las hace atractivas para su empleo como tensoactivos en la extracción de petróleo.

La presente investigación utiliza Dinámica Molecular para estudiar el efecto de las saponinas Dioscina y Escina, respectivamente, sobre la interfase de un sistema formado por agua y decano. Se calcula la tensión interfacial del sistema a diferentes concentraciones de cada saponina hasta obtener el valor mínimo, y este valor se compara con la tensión interfacial del sistema agua-decano sin surfactante para así determinar la reducción lograda. Todas las simulaciones fueron realizadas utilizando el software Gromacs 4.5.5.

## ÍNDICE GENERAL

	<b>Página</b>
RESUMEN .....	ii
ÍNDICE GENERAL.....	iii
ABREVIATURAS .....	viii
SIMBOLOGÍA .....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABLAS .....	xv
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO 1	
1. ESTADO DEL ARTE .....	4
1.1 Surfactantes.....	4
1.2 Tipos de Surfactantes .....	6
1.3 Usos y Aplicaciones de los Surfactantes .....	9
1.4 Problemas Medioambientales Debido al Uso de Surfactantes	
Sintéticos .....	10
1.5 Tensión Superficial .....	12
1.6 Adsorción en la Interfase Gas/Líquido y Líquido/Líquido (2) .....	14

1.7	Ecuación de adsorción de Gibbs (2).....	15
1.8	Cálculo de la Concentración Superficial y el Área por Molécula en la Interfase, Mediante la Ecuación de Gibbs (2).....	18
1.9	Concentración Micelar Crítica.....	20
1.10	Mojabilidad.....	21
1.11	Surfactantes Provenientes de Plantas: Saponinas.....	25
1.12	Clases de Aglicona: Aglicona Esteroidal.....	29
1.13	Clases de Aglicona: Aglicona Triterpénica.....	29
1.14	Dioscina.....	30
1.15	Escina.....	31
 CAPÍTULO 2		
2.	PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN.....	34
2.1.	Objetivo General.....	34
2.2.	Objetivos Específicos.....	35
2.3.	Justificación.....	36
2.4.	Alcances de la investigación.....	39
 CAPÍTULO 3		
3.	Marco Teórico.....	41
3.1	Antecedentes.....	41

3.2	Origen de la Dinámica Molecular y su Desarrollo .....	43
3.3	Fundamentos de la Dinámica Molecular.....	45
3.4	Estudio de Saponinas Utilizando Dinámica Molecular .....	47
3.5	Cálculo de Propiedades a Partir de Simulaciones con Dinámica Molecular: Tensión Superficial o Interfacial, Energía de Interacción y Área por Molécula Adsorbida en la Interfase .....	50
3.6	Características del Crudo Ecuatoriano .....	54
CAPÍTULO 4		
4.	Metodología.....	56
4.1	Descripción del Software utilizado: GROMACS.....	56
4.2	Metodología para realizar simulaciones con Dinámica Molecular ...	57
4.3	Metodología para el cálculo de Tensión Superficial o Interfacial .....	62
4.4	Metodología para el Cálculo de Energía de Interacción de las Moléculas Adsorbidas en la Interfase .....	65
4.5	Metodología para el Cálculo del Área por Molécula, Ocupada por las Moléculas Adsorbidas en la Interfase .....	70
CAPÍTULO 5		
5.	Resultados .....	72
5.1	Resultados de tensión superficial teórica para los sistemas Dioscina/agua y Escina/agua .....	72



5.2	Resultado de Tensión Interfacial Teórica para el Sistema Agua/Hidrocarburo.....	81
5.3	Resultados de Tensión Interfacial Teórica, Energía de Interacción Teórica y Área por Molécula para los Sistemas Agua/Dioscina/Hidrocarburo.....	84
5.4	Resultados de Tensión Interfacial Teórica, Energía de Interacción Teórica, y Área por Molécula para los Sistemas Agua/Escina/Hidrocarburo. .....	91
5.5	Gráficas de Tensión Interfacial Teórica Vs. Número de Moléculas de Saponina Adsorbidas en el Interfase para los Sistemas Decano/Dioscina/Agua y Decano/Escina/Agua .....	99
5.6	Gráficas de Energía de Interacción Teórica Vs. Número de Moléculas de Saponina Adsorbidas en la Interfase de los Sistemas Decano/Dioscina/Agua y Decano/Escina/Agua .....	102
5.7	Gráficas de Área por Molécula Vs. Número de Moléculas de Saponina Adsorbidas en la Interfase para los Sistemas Decano/Dioscina/Agua y Decano/Escina/Agua .....	104
CAPÍTULO 6		
6.	Observación y Análisis .....	108
6.1	Observaciones.....	108
6.2	Discusión y Análisis de Resultados .....	111

## CAPÍTULO 7

7. Notas Finales .....	116
7.1 Conclusiones .....	116
7.2 Recomendaciones .....	119
7.3 Trabajos a futuro.....	119

## GLOSARIO

## ANEXOS

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## ABREVIATURAS

NVE	Ensamble que mantiene constante el número de moléculas, volumen y energía del sistema.
NVT	Ensamble que mantiene constante número de moléculas, volumen y temperatura del sistema.
NPT	Ensamble que mantiene constante número de moléculas, presión y temperatura del sistema.
GROMACS	GROningen Machine for Chemical Simulations.
CMC	Concentración Micelar Crítica.
EOR	Enhanced Oil Recovery.
EFI	Energía de Formación de Interfase.
BY	Binding Energy o Energía de Interacción.
ATB	Automated Topology Builder.

## SIMBOLOGÍA

$\gamma$	Tensión Interfacial
R	Radical alquilo
N	Nitrógeno
H	Hidrógeno
C	Carbono
O	Oxígeno
OH	Grupo hidroxilo
Cl <sup>-</sup>	Ión Cloruro
$\Gamma_i$	Concentración superficial de exceso del componente ( <i>i</i> )
$\mu_i$	Potencial químico del componente ( <i>i</i> )
$a_i$	Coefficiente de actividad del componente ( <i>i</i> )
R	Constante de los gases ideales; $\left[8,314 \frac{J}{mol K}\right]$
T	Temperatura absoluta
$x_i$	Fracción molar del componente ( <i>i</i> )
M	Unidad de concentración molar; $\left[\frac{mol}{L}\right]$
N	Número de Avogadro; $\left[6,02 (10)^{23} \frac{moléculas}{mol}\right]$
$\frac{dyn}{cm}$	Dina por centímetro, unidad de tensión interfacial
°C	Grado centígrado, unidad de temperatura
$P_N$	Componente normal de presión respecto a la interfase
$P_T$	Componente tangencial de presión respecto a la interfase
$d_z$	Diferencial de longitud a lo largo del eje (z)

$E$	Energía
$n$	Número de moléculas
$A$	Área interfacial
$L_x$	Longitud a lo largo del eje ( $x$ )
$L_y$	Longitud a lo largo del eje ( $y$ )
$L_z$	Longitud a lo largo del eje ( $z$ )
nm	Nanómetro, unidad de longitud
ps	Picosegundo, unidad de tiempo
K	Grado Kelvin, unidad de temperatura absoluta
$a$	Área por molécula adsorbida

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. 1 DODECIL SULFONATO DE SODIO LINEAL (3).....	7
FIGURA 1. 2 HEXADECIL TRIMETIL AMONIO CLURURO (3) .....	7
FIGURA 1. 3 DODECIL SULFONATO DE AMONIO (3), NÓTESE QUE LA MOLÉCULA POSEE TANTO CARGA POSITIVA COMO NEGATIVA .....	8
FIGURA 1. 4 ALCOHOL LAURIL POLIOXIETILENO (9) ÉTER. ....	8
FIGURA 1. 5 ÁNGULO DE CONTACTO FORMADO POR UN SISTEMA AGUA-PETRÓLEO-SÓLIDO (3).....	23
FIGURA 1. 6 MODELO DE YOUNG PARA EL ÁNGULO DE CONTACTO..	24
FIGURA 1. 7 DE IZQUIERDA A DERECHA: AGLICONA BETA-AMYRINO, AGLICONA ALFA-AMYRINO Y LUPEOL (5).....	29
FIGURA 1. 8 ESTRUCTURA MOLECULAR DE LA DIOSCINA (4).....	30
FIGURA 1. 9 TUBÉRCULO DEL ÑAME (10).....	31
FIGURA 1. 10 ESTRUCTURA DE LA MOLÉCULA DE B-ESCINA (12).....	32
FIGURA 1. 11 ESTRUCTURA MOLECULAR DEL ÁCIDO ANGÉLICO (13)	33
FIGURA 5. 1 CONFIGURACIONCIÓN FINAL DE LAS MOLÉCULAS DE DIOSCINA EN EL SISTEMA AGUA/VACÍO CUANDO EXISTEN MOLÉCULAS DE SAPONINA EN LA SUPERFICIE DEL AGUA.....	24 74

FIGURA 5. 2 ARREGLO DE MOLÉCULAS DE ESCINA PARA EL CASO DONDE EXISTEN 25 MOLÉCULAS DE SAPONINA EN LA SUPERFICIE DEL AGUA.....	80
FIGURA 5. 3 CONFIGURACIÓN FINAL DEL SISTEMA DECANO/AGUA...	82
FIGURA 5. 4 PERFIL DE DENSIDADES CORRESPONDIENTE AL SISTEMA DECANO/AGUA.....	83
FIGURA 5. 5 SISTEMA DECANO/DIOSCINA/AGUA CUANDO EXISTEN 24 MOLÉCULAS DE SAPONINA EN CADA INTERFASE .....	85
FIGURA 5. 6 CONFIGURACIÓN FINAL DEL SISTEMA DECANO/DIOSCINA/AGUA CON 24 MOLÉCULAS DE SAPONINA EN CADA INTERFASE.....	85
FIGURA 5. 7 CONFIGURACIÓN FINAL DE LAS MOLÉCULAS DE DIOSCINA EN LAS INTERFASES DEL SISTEMA DECANO/AGUA. MONOCAPA FORMADA POR 30 MOLÉCULAS DE DIOSCINA .....	86
FIGURA 5. 8 PERFIL DE DENSIDADES CORRESPONDIENTE AL SISTEMA DECANO/DIOSCINA/AGUA CUANDO SE TIENEN 30 MOLÉCULAS DE DIOSCINA EN CADA INTERFASE.....	87
FIGURA 5. 9 CONFIGURACIÓN INICIAL DEL SISTEMA DECANO/ESCINA/AGUA CUANDO HAY 30 MOLÉCULAS DE SAPONINA EN CADA INTERFASE.....	92

FIGURA 5. 10 CONFIGURACIÓN FINAL DEL SISTEMA DECANO/ESCINA/AGUA CON 30 MOLÉCULAS DE SAPONINA EN CADA INTERFASE.....	92
FIGURA 5. 11 CONFIGURACIÓN FINAL DE LAS MOLÉCULAS DE ESCINA EN LAS INTERFASES DEL SISTEMA DECANO/AGUA. MONOCAPAS FORMADAS POR 25 MOLÉCULAS DE ESCINA.....	94
FIGURA 5. 12 PERFIL DE DENSIDADES CORRESPONDIENTE AL SISTEMA DECANO/ESCINA/AGUA CON 25 MOLÉCULAS DE ESCINA EN LAS INTERFASES.....	95
FIGURA 5. 13 CURVA DE TENSIÓN INTERFACIAL VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE DE LOS SISTEMAS DECANO/DIOSCINA/AGUA.....	99
FIGURA 5. 14 CURVA DE TENSIÓN INTERFACIAL VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE DE LOS SISTEMAS DECANO/ESCINA/AGUA.....	100
FIGURA 5. 15 CURVAS DE TENSIÓN INTERFACIAL VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE.....	101
FIGURA 5. 16 CURVA DE ENERGÍA DE INTERACCIÓN VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE DE LOS SISTEMAS DECANO/DIOSCINA/AGUA.....	102



FIGURA 5. 17 CURVA DE ENERGÍA DE INTERACCIÓN VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE DE LOS SISTEMAS DECANO/ESCINA/AGUA .....	103
FIGURA 5. 18 CURVAS DE ENERGÍA DE INTERACCIÓN VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE .....	103
FIGURA 5. 19 CURVA DE ÁREA POR MOLÉCULA VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE DE LOS SISTEMAS DECANO/DIOSCINA/AGUA .....	105
FIGURA 5. 20 CURVA DE ÁREA POR MOLÉCULA VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE DE LOS SISTEMAS DECANO/ESCINA/AGUA .....	105
FIGURA 5. 21 CURVA DE ÁREA POR MOLÉCULA VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE .....	106

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1 RESULTADOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL TEÓRICA PARA LOS SISTEMAS DIOSCINA/AGUA	73
TABLA 2 RESULTADOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL Y CONCENTRACIÓN DE DIOSCINA UTILIZADA EN LOS SISTEMAS DIOSCINA/AGUA	75
TABLA 3 RESULTADOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL TEÓRICA PARA LOS SISTEMAS ESCINA/AGUA	77
TABLA 4 COMPARACIÓN DE LOS VALORES DE TENSIÓN SUPERFICIAL CALCULADOS CONTRA RESULTADOS EXPERIMENTALES	78
TABLA 5 RESULTADOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL Y CONCENTRACIÓN DE ESCINA UTILIZADA EN LOS SISTEMAS ESCINA/AGUA	78
TABLA 6 RESULTADO DE TENSIÓN INTERFACIAL CALCULADA PARA EL SISTEMA DECANO/AGUA	83
TABLA 7 COMPARACIÓN ENTRE VALORES DE TENSIÓN INTERFACIAL CALCULADA Y EXPERIMENTAL PARA EL SISTEMA DECANO/AGUA	84
TABLA 8 RESULTADOS DE TENSIÓN INTERFACIAL PARA LOS SISTEMAS DECANO/DIOSCINA/AGUA	86

TABLA 9 RESULTADOS DE ENERGÍA DE FORMACIÓN DE INTERFASE PARA LOS SISTEMAS DECANO/DIOSCINA/AGUA	88
TABLA 10 RESULTADOS DE ENERGÍA DE INTERACCIÓN O BINDING ENERGY CORRESPONDIENTES A LOS SISTEMAS DECANO/DIOSCINA/AGUA	89
TABLA 11 RESULTADOS DE ÁREA POR MOLÉCULA PARA LOS SISTEMAS DECANO/DIOSCINA/AGUA	90
TABLA 12 RESULTADOS DE TENSIÓN INTERFACIAL PARA LOS SISTEMAS DECANO/ESCINA/AGUA	93
TABLA 13 RESULTADOS DE ENERGÍA DE FORMACIÓN DE INTERFASE PARA LOS SISTEMAS DECANO/ESCINA/AGUA	96
TABLA 14 RESULTADOS DE ENERGÍA DE INTERACCIÓN O BINDING ENERGY PARA LOS SISTEMAS DECANO/ESCINA/AGUA	96
TABLA 15 RESULTADOS DE ÁREA POR MOLÉCULA ADSORBIDA CORRESPONDIENTES A LOS SISTEMAS DECANO/ESCINA/AGUA	98

# INTRODUCCIÓN

Se presenta el estudio de Dinámica Molecular realizado para explorar la capacidad de las saponinas Dioscina y Escina para ser usadas como surfactantes en la recuperación de petróleo. Para ello se construyen sistemas conformados por agua, saponina y decano en representación del crudo para luego realizar simulaciones de Dinámica Molecular y calcular la Tensión Interfacial y la Energía de Interacción en base a los datos obtenidos de las simulaciones.

El Capítulo 1 del presente documento presenta información conceptual sobre lo que es un surfactante y los tipos de surfactantes que existen. También se incluyen las características principales de las saponinas estudiadas: Dioscina y Escina y sus fuentes de obtención.

El Capítulo 2 detalla los objetivos que se quieren alcanzar con este trabajo y además se presenta una justificación para el mismo. También se establece el alcance de la investigación indicando lo que se va a realizar para alcanzar cada objetivo.

El Capítulo 3 denominado Marco Teórico cuenta con un resumen de los antecedentes de la simulación computacional, para luego dar paso a una breve reseña sobre el origen de la Dinámica Molecular como técnica de simulación. En este capítulo también se encuentra la información referente a los fundamentos de la Dinámica Molecular y un resumen de los estudios de saponinas que se han realizado utilizando esta técnica.

El Capítulo 4 es una sección dedicada a la descripción de la metodología utilizada en este trabajo. Inicia con una breve descripción del software que se utiliza para realizar las simulaciones de Dinámica Molecular y luego explica el procedimiento para realizar dichas simulaciones. También se presentan las ecuaciones necesarias para realizar los respectivos cálculos de Tensión Interfacial, Energía de Interacción y Área por molécula que se requieren en esta investigación.

El Capítulo 5 resume los resultados obtenidos en este trabajo. Es un compendio de tablas y figuras que muestran los resultados de Tensión Interfacial, Energía de Interacción y Área por molécula para los sistemas

decano/Dioscina/agua y decano/Escina/agua respectivamente. En este capítulo ya se anotan algunas observaciones sobre los resultados obtenidos así como el análisis de los mismos, de modo que los valores presentados sean de fácil comprensión para el lector.

El Capítulo 6 es un listado de las principales observaciones realizadas con relación a los resultados obtenidos en esta investigación. En el capítulo 5 ya se incluye un análisis de resultados puesto que esto se escribe al final de cada tabla o figura presentada para una mejor comprensión de las mismas. Por esta razón el capítulo 6 presenta solo breves notas referentes al análisis de resultados haciendo mención únicamente a aquellos que son de mayor importancia.

Finalmente el Capítulo 7 presenta las conclusiones obtenidas con este trabajo junto con las recomendaciones correspondientes y una propuesta de trabajos a futuro referente a las acciones a realizar para continuar con esta investigación, bien sea para mejorarla, profundizarla o dar paso a nuevas investigaciones a partir de ella.

# CAPÍTULO 1

## 1. ESTADO DEL ARTE

### 1.1 Surfactantes

Los tensoactivos o surfactantes son compuestos químicos que se caracterizan por ser anfifílicos, lo que significa que poseen una parte afín a los medios polares y otra parte afín a aquellos no polares. Estructuralmente una molécula de surfactante está conformada por una cabeza o grupo hidrofílico capaz de interactuar con un medio acuoso, así como por una cola o cadena de tipo hidrofóbica que repele al agua y en cambio interacciona por ejemplo, con una fase oleosa (1).

La cabeza del tensoactivo corresponde a un grupo polar o incluso iónico, razón por la cual este segmento es fuertemente atraído por el agua; de hecho las interacciones dipolo-dipolo o ion-dipolo son las responsables de la solvatación que sufre esta sección del surfactante en presencia de moléculas de agua (1).

Se conoce con el término surfactante a toda sustancia que está presente en un sistema y, aun cuando su concentración es baja, es capaz de reducir considerablemente la energía libre superficial o interfacial de las superficies o interfases respectivamente, que existan en dicho sistema. Este efecto se alcanza cuando las moléculas del surfactante se adsorben en superficies o interfases del sistema, provocando un reordenamiento de las moléculas cercanas. Se emplea el término interfase al hablar de la capa límite entre dos fases inmiscibles, y si una de esas fases es un gas, generalmente aire, se utiliza el término superficie (2).

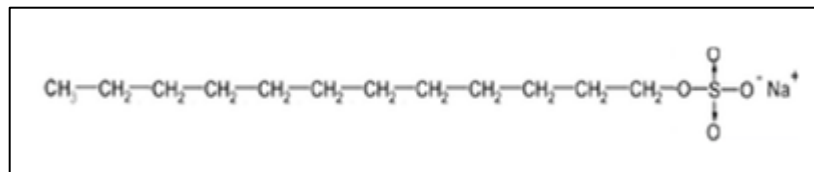


## 1.2 Tipos de Surfactantes

Los surfactantes son moléculas caracterizadas por ser anfifílicas, es decir que en su estructura poseen un extremo hidrofóbico y uno hidrofílico. La parte hidrofóbica generalmente es una cadena larga de hidrocarburo y con menos frecuencia puede tratarse de grupos de hidrocarburos halogenados u oxigenados o cadenas de siloxano. Por otro lado la parte hidrofílica es un grupo iónico o también un residuo altamente polar. La clasificación de los surfactantes viene dada según la especie presente en el grupo hidrofílico (2). Así se tiene:

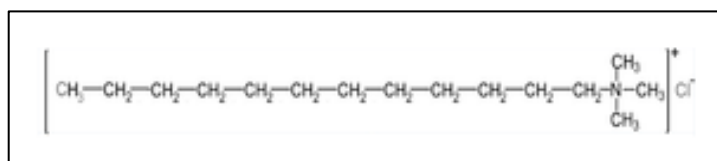
- Surfactantes aniónicos
- Surfactantes catiónicos
- Surfactantes zwitteriónicos
- Surfactantes no iónicos

Los surfactantes aniónicos son aquellos que en su parte superficialmente activa cuentan con un grupo cargado negativamente. Como ejemplos se tiene:  $\text{RCOO}^-\text{Na}^+$  o molécula de jabón;  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$  o alquil benceno sulfonato de sodio.



**FIGURA 1. 1 DODECIL SULFONATO DE SODIO LINEAL (3)**

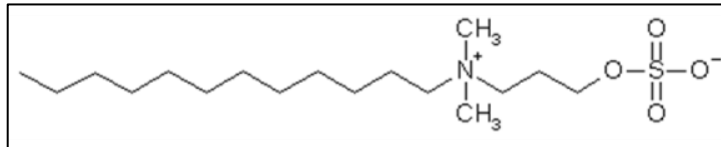
Los surfactantes catiónicos son aquellos surfactantes cuya parte superficialmente activa posee carga positiva. Entre ellos pueden mencionarse:  $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$  que es la sal de una amina de cadena larga, o también el  $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$  que corresponde al cloruro de amonio cuaternario.



**FIGURA 1. 2 HEXADECIL TRIMETIL AMONIO CLURURO (3)**

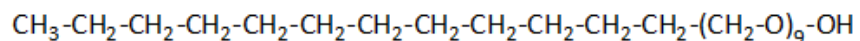
Los surfactantes zwitteriónicos son aquellas moléculas cuya parte superficialmente activa puede tener tanto carga positiva como negativa. Ejemplos de este tipo de compuestos son:  $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

que corresponde a un aminoácido de cadena larga; o también  $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$  que se conoce como sulfobetaina.



**FIGURA 1. 3 DODECIL SULFONATO DE AMONIO (3), NÓTESE QUE LA MOLÉCULA POSEE TANTO CARGA POSITIVA COMO NEGATIVA**

Los surfactantes no iónicos son compuestos que no presentan carga alguna en su extremo superficialmente activo. Como ejemplos pueden contarse:  $\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$  denominado monoglicérido de un ácido graso de cadena larga,  $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$  que corresponde a los alquilfenoles polioxietilenados, y también  $\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$  que son los alcoholes polioxietilenados.



**FIGURA 1. 4 ALCOHOL LAURIL POLIOXIETILENO (9) ÉTER.**

Estos surfactantes se adsorben en las superficies ya sea con su extremo hidrofóbico o su extremo hidrofílico orientados hacia ella, de acuerdo a la naturaleza de dicha superficie. Si en la superficie existen grupos de tipo polar, capaces de formar puentes de hidrógeno con la parte hidrofílica del surfactante, entonces la molécula tiende más a

orientarse con este extremo hacia la superficie, haciéndola más hidrofóbica. Por otro lado, si la superficie no cuenta con grupos polares, entonces es más probable que el surfactante se adsorba con su extremo hidrofóbico hacia ella, haciéndola más hidrofílica.

### **1.3 Usos y Aplicaciones de los Surfactantes**

Los surfactantes usualmente se emplean para reducir la energía libre interfacial, aunque para ciertas aplicaciones pueden utilizarse para incrementar este parámetro (2). En la industria química los surfactantes son productos de alto consumo, pueden encontrarse en los detergentes y limpiadores de uso doméstico, en los aceites de motor de los automóviles, en algunos medicamentos y en los lodos de perforación empleados en la producción de petróleo. Adicionalmente, en los últimos años, las aplicaciones de los surfactantes se han extendido hasta campos de alta tecnología como por ejemplo la biotecnología y la micro electrónica (2).

#### **1.4 Problemas Medioambientales Debido al Uso de Surfactantes Sintéticos**

Los surfactantes son compuestos que se emplean para cumplir una función específica en un proceso dado, a diferencia de otras sustancias orgánicas que se utilizan con el fin de generar algún producto diferente a partir de ellas. Por su participación en gran variedad de procesos químicos, es alto el interés que se tiene sobre los efectos medio ambientales que los surfactantes pueden provocar; entre las características más relevantes se cuentan su biodegradabilidad y su toxicidad en especies marinas (2).

La biodegradabilidad de un surfactante puede aumentar o disminuir según la estructura química del mismo. Mientras mayor sea la linealidad del grupo hidrofóbico, más biodegradable será el compuesto; en cambio para los isómeros, la biodegradabilidad disminuye cuando el grupo hidrofóbico presenta ramificaciones, especialmente del tipo carbono cuaternario. Por ejemplo, un solo radical metilo en el grupo hidrofóbico no altera la velocidad de biodegradación, pero más de uno si lo hacen (2).

En cuanto a toxicidad en especies marinas, este parámetro depende de la capacidad de adsorción del surfactante sobre el organismo y su habilidad para adentrarse en la membrana celular. Las variables a relacionar para definir la capacidad de adsorción de un surfactante son: Energía libre de adsorción del surfactante en el sistema agua-aire y el área mínima ocupada por éste en dicha interfase (2).

Se conoce que la toxicidad se incrementa con la longitud del grupo hidrofóbico, y por otro lado disminuye con la presencia de ramificaciones o el traslado del grupo fenil del extremo de la cola hidrofóbica a una posición más hacia el centro de la cadena lineal alquílica presente en algunas moléculas de surfactante. Debe señalarse que de acuerdo a lo expuesto acerca de la biodegradabilidad de los surfactantes, algunas características de la estructura molecular de estas sustancias como un incremento en la cadena lineal del grupo hidrofóbico o una menor presencia de grupos oxietileno, aunque promueven la biodegradabilidad del compuesto, lo hacen más tóxico para los organismos marinos (2).

## 1.5 Tensión Superficial

Cuando una dispersión de dos fases se equilibra, se forma una delgada región que delimita ambas fases, conocida como interfase la cual se ubica entre las dos sustancias. Para comprender el origen de la tensión superficial (o interfacial) se puede pensar en una sustancia líquida como el agua; sus moléculas se atraen unas con otras debido a las fuerzas de Van der Waals y estas atracciones son las mismas para todas las moléculas excepto para aquellas que están ubicadas en la superficie.

De forma más visual, imagínese una molécula de agua en el seno del líquido, ésta estará completamente rodeada por otras moléculas del mismo tipo, pero una molécula de agua en la superficie solo estará parcialmente rodeada con dos fases diferentes bajo y sobre ella (por ejemplo, agua y aire).

Para equilibrarse, las moléculas de la superficie tenderán a orientarse hacia el interior del líquido, dando lugar a una fuerza de contracción o tensión superficial. A causa de esta fuerza de contracción la superficie del líquido buscará espontáneamente una forma que minimice la energía libre interfacial. Físicamente la tensión superficial es el resultado de la suma de fuerzas de contracción que actúan de forma paralela a la superficie o interfase, por lo cual la tensión superficial ( $\gamma$ ) se define como la fuerza por unidad de longitud a lo largo de una superficie (1).

Se habla de tensión superficial cuando las fases en contacto son un líquido y un gas (generalmente aire) respectivamente; en cambio nos referimos a tensión interfacial cuando ambas fases se encuentran en estado líquido. Para determinar la tensión interfacial entre dos fases el parámetro a medir es la Energía Libre Interfacial por Unidad de Área. La energía libre interfacial es el trabajo mínimo necesario para crear una unidad de área de interfase o para expandirla en una unidad de área.



Puede decirse también que la tensión interfacial o superficial es una medida de cuan diferentes en naturaleza son las fases que conforman el sistema; por lo tanto mientras mayor sea la tensión interfacial (o superficial), será un claro indicio de una gran disimilitud entre dichas fases (2).

### **1.6 Adsorción en la Interfase Gas/Líquido y Líquido/Líquido (2)**

Resulta complicado hacer una determinación directa de la cantidad de surfactante adsorbido por unidad de área de una interfase líquido-gas o líquido-líquido; esto debido al hecho de que es difícil separar la región interfacial de las fases puras que componen el sistema. Para conocer la cantidad de sustancia adsorbida generalmente se realizan cálculos indirectos a partir de valores medidos de tensión superficial o interfacial según sea el caso. Para este tipo de interfases es común obtener una curva que relacione valores de tensión superficial o interfacial y la concentración de equilibrio del surfactante en alguna de las fases líquidas, en lugar de una isoterma de adsorción. Luego a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs es posible determinar la cantidad de surfactante adsorbido por unidad de área de interfase.

## 1.7 Ecuación de adsorción de Gibbs (2)

La forma más general de la ecuación de Gibbs se presenta a continuación:

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{ecuación 1.1}$$

Siendo:

$d\gamma$  = Variación en la tensión superficial o interfacial del solvente,

$\Gamma_i$  = Concentración superficial de exceso de cualquiera de los componentes del sistema,

$d\mu_i$  = Variación del potencial químico de cualquiera de los componentes del sistema.

Esta ecuación es de suma importancia para todos aquellos procesos en los que se forman monocapas por adsorción. Cuando se ha alcanzado el equilibrio entre la región interfacial y las fases individuales del sistema, se sabe que:

$$d\mu_i = RT d \ln a_i \quad \text{ecuación 1.2}$$

Tal que:

$a_i$  = Coeficiente de actividad de cualquiera de los componentes puros del sistema.

$R$  = Constante de los gases ideales.

$T$  = Temperatura absoluta.

Ahora si se reemplaza en la ecuación 1.1, se tiene:

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i RT d \ln a_i$$

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d \ln x_i f_i$$

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d (\ln x_i + \ln f_i) \quad \text{ecuación 1.3}$$

En la última expresión,  $x_i$  es la fracción molar de cualquiera de los componentes puros y  $f_i$  corresponde a su coeficiente de actividad respectivo.

Cuando se trata de soluciones de dos componentes, un soluto y un solvente, la ecuación 1.3 queda así:

$$d\gamma = -RT (\Gamma_0 d \ln a_0 + \Gamma_1 d \ln a_1) \quad \text{ecuación 1.4}$$

Los subíndices 0 y 1 se refieren al solvente y al soluto respectivamente.

En el caso de soluciones muy diluidas, cuya concentración sea  $10^{-2}$  M o menos, y que contengan únicamente un soluto superficialmente activo y no disociable, puede considerarse que tanto la actividad del solvente como del soluto permanecen constantes y por lo tanto la fracción molar del soluto ( $x_1$ ) será reemplazada por su valor de concentración ( $C_1$ )

$$d\gamma = -RT (\Gamma_1 d \ln C_1)$$

$$d\gamma = -2.303 RT (\Gamma_1 d \log C_1) \quad \text{ecuación 1.5}$$

Esta última es la expresión de Gibbs que se aplica generalmente en el caso de surfactantes no iónicos, tal que:

$$\gamma : \left[ \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} \right] \text{ ó } \left[ \frac{\text{ergios}}{\text{cm}^2} \right]$$

$$R = 8.31 (10)^7 \frac{\text{ergios}}{\text{mol K}}$$

$$\Gamma_1 : \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2} \right]$$

### 1.8 Cálculo de la Concentración Superficial y el Área por Molécula en la Interfase, Mediante la Ecuación de Gibbs (2)

Cuando se trata de compuestos que poseen actividad superficial, puede decirse que la concentración superficial de exceso ( $\Gamma_1$ ) es aproximadamente igual a la concentración superficial real sin caer en un error significativo. Por lo anterior, la concentración de tensoactivo en la interfase puede calcularse a partir de datos de tensión superficial o interfacial, utilizando la ecuación de Gibbs adecuada.

Para soluciones de surfactantes no iónicos, o si se trata de una solución 1:1 de un surfactante iónico junto a una cantidad abundante de un electrolito que contiene un ion no tensoactivo común, la ecuación a utilizar será:

$$\Gamma_1 = -\frac{1}{2.303 RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \log C_1} \right)_T \quad \text{ecuación 1.6}$$

La pendiente de la curva obtenida al relacionar tensión interfacial ( $\gamma$ ) y concentración de surfactante a temperatura constante ( $C_1$ ) sirve para calcular el valor de concentración superficial. Las unidades a emplear son las siguientes:

$$\gamma : \left[ \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} \right] \text{ ó } \left[ \frac{\text{ergios}}{\text{cm}^2} \right]$$

$$R = 8.31 (10)^7 \frac{\text{ergios}}{\text{mol K}}$$

$$\Gamma_1 : \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2} \right]$$

Para soluciones 1:1 de un surfactante iónico sin la presencia de cualquier otro soluto, la ecuación a usar es la que se muestra a continuación:

$$\Gamma_1 = -\frac{1}{4.606 RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \log C_1} \right)_T \quad \text{ecuación 1.7}$$

El valor de Área por molécula (el área ocupada por cada molécula de surfactante adsorbida en la interfase) entrega información de la forma en que las moléculas se organizan en la interfase y su orientación; esto se consigue luego de comparar las dimensiones originales de la molécula de surfactante con las dimensiones calculadas del espacio que ocupa en la interfase después de adsorberse en ella.

Una vez conocida la concentración superficial de exceso, el área por molécula para un surfactante dado se obtiene mediante la siguiente relación:

$$a_1^s = \frac{10^{16}}{N \Gamma_1} \quad \text{ecuación 1.8}$$

En la cual:

$a_1^s$ : Área por molécula; [ $\text{Å}^2$ ]

N: Número de Avogadro =  $6.02 (10)^{23}$

$\Gamma_1$ : Concentración superficial de exceso; [ $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$ ]

## 1.9 Concentración Micelar Crítica

La concentración micelar crítica es la concentración a la cual, la forma monomérica del surfactante, que solo está presente en soluciones muy diluidas, se agrupa para formar un agregado conocido bajo el nombre de micela. Por encima de esta concentración, la tensión superficial o interfacial permanece constante debido a que solo la forma unitaria del surfactante contribuye a la reducción de la tensión interfacial.

Por debajo de la concentración micelar crítica pero cerca de este valor, la pendiente de la curva Tensión superficial Vs. Logaritmo de la concentración, permanece constante, indicando así que la concentración superficial ha llegado a su máximo valor posible. En este punto se considera que la interfase ya se ha saturado con surfactante, y que la disminución de la tensión se debe a la actividad del surfactante en la fase mayor más que en la región interfacial (2).

### **1.10 Mojabilidad**

Cuando se habla de mojabilidad se describe la preferencia de un sólido por estar en contacto con un fluido en vez de otro. Esto significa que existe un equilibrio de las fuerzas superficiales e interfaciales que permite al fluido mojante desplazar a cualquier otro fluido presente y dispersarse por la superficie del sólido, hasta incluso cubrir toda su superficie.

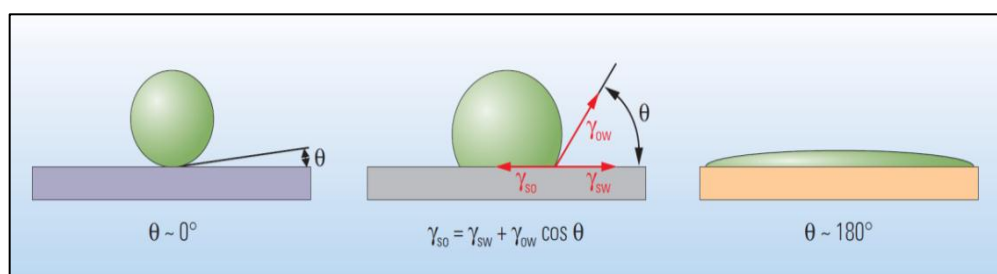


El fluido no mojante por el contrario al caer sobre esta superficie, ya cubierta por el fluido mojante, tenderá a formar gotas para así minimizar el contacto con la superficie del sólido. En un material poroso homogéneo, saturado por agua y por petróleo, si la roca prefiere intensamente el contacto con el agua se dice que es un medio fuertemente mojable por agua, por el contrario, un material fuertemente mojable por petróleo es aquel que prefiere el contacto con este hidrocarburo.

Ahora también debe anotarse que una roca, debido a su composición a lo largo de su extensión, puede presentar diversos grados de mojabilidad. En estos casos, si el sólido no muestra una preferencia marcada por mantener contacto con un fluido respecto al otro, se determina que su mojabilidad es intermedia o neutral. Un caso aparte es la mojabilidad mixta, que se da cuando una roca debido a su constitución no homogénea posee zonas con preferencia al contacto con el agua, zonas que prefieren el contacto con el petróleo, e incluso zonas de mojabilidad intermedia (4).

Debido a las fuerzas de mojabilidad se establece un equilibrio entre por lo menos tres participantes: el sólido y dos fluidos. Este equilibrio da como resultado un ángulo de contacto entre ambos fluidos y la superficie del sólido; el valor del ángulo de contacto variará de acuerdo a la preferencia del sólido por uno de los dos fluidos. Esta preferencia de la mojabilidad depende a su vez de la composición de los tres componentes del sistema, así como de las condiciones de presión, temperatura, y la historia de saturación del sistema (4).

El esquema siguiente ofrece una representación más clara del ángulo de contacto que se forma entre la superficie del sólido, el agua y el petróleo.

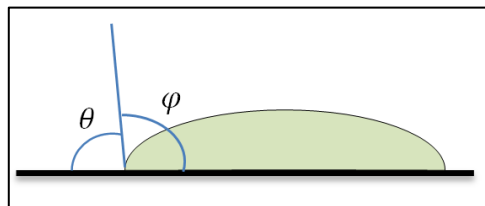


**FIGURA 1. 5 ÁNGULO DE CONTACTO FORMADO POR UN SISTEMA AGUA-PETRÓLEO-SÓLIDO (3)**

En la Figura 1.5 puede observarse: A la izquierda, el caso en el que la roca (sólido) no es mojable por el hidrocarburo y por lo tanto el ángulo de contacto  $\theta$  es aproximadamente cero. A la derecha, se muestra el caso de una roca que es mojable por petróleo, razón por la cual el hidrocarburo se dispersa sobre la superficie y entonces el ángulo de contacto  $\theta$  es muy cercano a  $180^\circ$ . En el centro se muestra el caso en el que la superficie del sólido tiene mojabilidad intermedia.

El ángulo de contacto resulta del equilibrio de fuerzas dado por la interacción de las tensiones interfaciales entre el agua y la superficie del sólido ( $\gamma_{sw}$ ), el petróleo y el sólido ( $\gamma_{so}$ ), y el agua y el petróleo ( $\gamma_{ow}$ ) **(4)**.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{so} - \gamma_{sw}}{\gamma_{ow}} \quad \text{ecuación 1.9}$$



**FIGURA 1. 6 MODELO DE YOUNG PARA EL ÁNGULO DE CONTACTO**

$\theta < 90^\circ \rightarrow$  El aceite moja la superficie respecto al agua

$\varphi < 90^\circ \rightarrow$  El agua moja la superficie respecto al aceite

### **1.11 Surfactantes Provenientes de Plantas: Saponinas**

Los tensoactivos producidos a partir de fuentes naturales se denominan Biosurfactantes. Entre algunas de las fuentes de obtención pueden mencionarse microorganismos que sintetizan estos compuestos en su interior y luego los secretan de acuerdo a sus necesidades.

Los surfactantes de este tipo se clasifican en seis grandes grupos de acuerdo al microorganismo que los produce; los seis grupos se listan a continuación: Glicolípidos, fosfolípidos, complejos de lípidos y polisacáridos, lipoproteínas – lipopéptidos, ácidos grasos hidroxilados y reticulados, y la superficie celular completa (5).

Las saponinas son un tipo de surfactante de origen natural que son producidas por cerca de cien familias de plantas. Están conformadas por un esqueleto triterpénico o uno esteroidal denominado aglicona que es soluble en aceite, y por una o más cadenas de azúcar, solubles en agua. Por ser moléculas anfifílicas presentan actividad superficial y

acción surfactante, con beneficios múltiples, que son aprovechados en medicina y farmacología (6). Estos compuestos tienen alto peso molecular y se caracterizan por contar en su estructura con un núcleo de azúcar enlazado a una aglicona de tipo triterpénica o esteroidal. Su nombre proviene del término en latín “*sapo*” que significa jabón, ya que en su mayoría, estas sustancias generan espuma cuando son disueltas en agua y por lo tanto cuentan con propiedades detergentes.

Antiguamente las saponinas eran clasificadas de acuerdo a atributos comunes como: capacidad hemolítica, actividad superficial, sabor amargo y toxicidad para los peces. Pero en la actualidad, debido a las muchas excepciones encontradas, se prefiere clasificar a este tipo de productos naturales en base a su estructura molecular, ya sea como: Glicósidos Triterpénicos o Esteroidales (6).

Las saponinas forman parte de una gran variedad de drogas y medicinas tradicionales de origen vegetal, en especial de aquellas provenientes de Oriente; por esta razón han provocado un gran interés en el mundo científico por realizar su caracterización y develar sus propiedades biológicas y farmacológicas. Algunos ejemplos de plantas

que contienen saponinas son: saponaria o jabonaria (*Saponaria officinalis*), jabonera (*Chlorogalum pomeridianum*), quillaja (*Quillaja saponaria*), jaboncillo (*Sapindus saponaria*), nuez de jabón (*Sapindus mukurossi*). En general, los nombres dados a estas plantas están relacionados a su uso como jabones, porque como ya se indicó, las soluciones de saponinas en agua generan espumas estables y las hace idóneas para su utilización como agentes limpiadores (6).

La aglicona, que es la parte no sacárida de la molécula de saponina, se conoce como Genina o Sapogenina; de acuerdo al tipo de sapogenina presente, las saponinas pueden dividirse como:

- Glicósidos triterpénicos.
- Glicósidos esteroidales.
- Glicósidos estero-alcaloidales.

Las saponinas también pueden clasificarse según el número de cadenas de azúcar asociadas a la aglicona, así una saponina puede ser Monodesmosídica si tiene una sola cadena de azúcar conectada generalmente al carbono tres (C<sub>3</sub>) de la sapogenina. Las saponinas Bidesmosídicas son aquellas que cuentan con dos cadenas de azúcar

asociadas, una en C<sub>3</sub> y otra conectada a C<sub>28</sub> por medio de un enlace éster (glicósido acilado); esta clasificación se cumple para las saponinas triterpénicas. Una tercera clasificación corresponde a las de las saponinas Tridesmosídicas, que no se encuentran comúnmente, y las cuales presentan tres cadenas de azúcar asociadas (6).

El grupo sacárido puede ser lineal o ramificado, incluyendo varias unidades de monosacáridos en una misma cadena. La mayoría de las saponinas contienen cadenas cortas de azúcar, las cuales presentan de dos a cinco monosacáridos (6). Los grupos azúcar más comúnmente encontrados en saponinas se listan a continuación, con su correspondiente abreviatura (6):

- D-glucosa (Glc)
- D-galactosa (Gal)
- D-ácido glucorónico (GlcA)
- D-ácido galacturónico (GalA)
- L-rhamnosa (Rha)
- L-arabinosa (Ara)
- D-fucosa (Fuc)

### 1.12 Clases de Aglicona: Aglicona Esteroidal

Se conocen más de cien agliconas esteroidales, de las cuales, todas presentan grupos metilo en los carbonos  $C_{18}$  y  $C_{19}$  orientados en la posición beta ( $\beta$ ), mientras que un grupo metilo ubicado en el carbono  $C_{21}$  se orienta en la posición alfa ( $\alpha$ ). Gran parte de estas sapogeninas tienen un grupo hidroxilo (OH) en el carbono  $C_3$ , (6).

### 1.13 Clases de Aglicona: Aglicona Triterpénica

Este tipo de aglicona puede subdividirse en tres clases según presente un esqueleto  $\beta$ -amyrino,  $\alpha$ -amyrino o lupeol. Las más comunes son las agliconas del grupo  $\beta$ -amyrino (6).

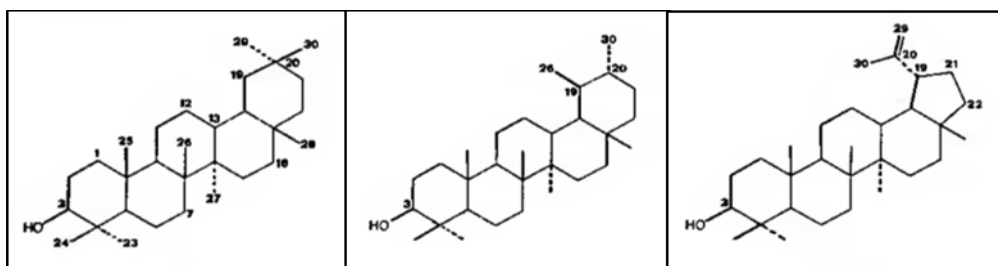
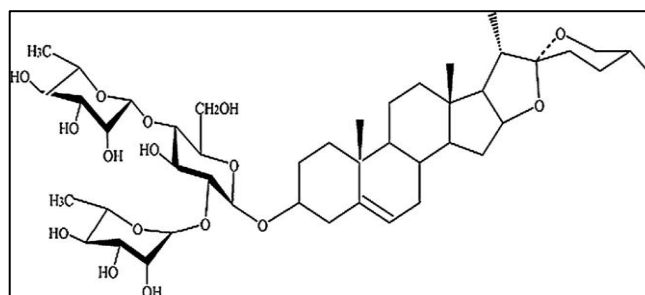


FIGURA 1. 7 DE IZQUIERDA A DERECHA: AGLICONA BETA-AMYRINO, AGLICONA ALFA-AMYRINO Y LUPEOL (5)



### 1.14 Dioscina

La Dioscina es una saponina esteroidea proveniente naturalmente de plantas medicinales como: *Dioscorea nipponica* Makino y *Dioscorea zingiberensis* Wright. También es conocida como: diosgenyl 2, 4-di-O- $\alpha$ -L-ramnopiranosil-p-D-glucopiranosido (7). Esta saponina se ha utilizado por años para la síntesis de medicamentos hormonales, y se ha demostrado que además cuenta con propiedades antiinflamatorias, anticancerígenas, hepatoprotectoras y de reducción del colesterol (8).



**FIGURA 1. 8 ESTRUCTURA MOLECULAR DE LA DIOSCINA (4).**

Algunos datos adicionales sobre la Dioscina (8) se listan a continuación:

- Fórmula molecular:  $C_{45}H_{72}O_{16}$
- Peso molar: 869,044 g/mol
- Densidad: 1,39 g/cm<sup>3</sup>
- Volumen molar: 623,9 cm<sup>3</sup>
- Tensión superficial: 68,1 dyn/cm

La Dioscina se obtiene principalmente de plantas pertenecientes al género '*Dioscorea*' (9) como el Ñame, o '*Dioscorea esculenta*', que es un tubérculo producido nacionalmente.

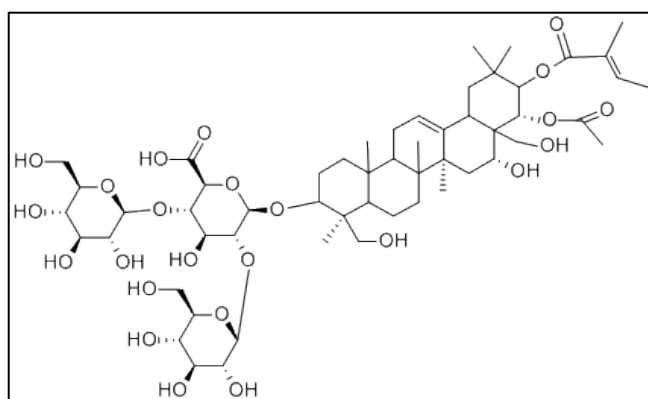


**FIGURA 1. 9 TUBÉRCULO DEL ÑAME (10)**

### **1.15 Escina**

La Escina es una mezcla natural de saponinas triterpénicas. Esta saponina presenta una aglicona que se deriva de la Protoascigenina, luego de ser acilada por ácido acético en el carbono 22 ( $C_{22}$ ) y por cualquiera de los ácidos angélico o tíglico en el carbono 21 ( $C_{21}$ ). Existen dos formas de Escina, la alfa ( $\alpha$ ) y la beta ( $\beta$ ) Escina, que se diferencian entre ellas por su punto de fusión, rotación específica, índice hemolítico, y solubilidad en agua (11).

La forma  $\alpha$ -Escina se obtiene por medio de una migración de acilo en la que intervienen los grupos hidroxilo localizados en los carbonos  $C_{21}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{28}$ ; para esto basta calentar una solución de  $\beta$ -Escina a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (11).

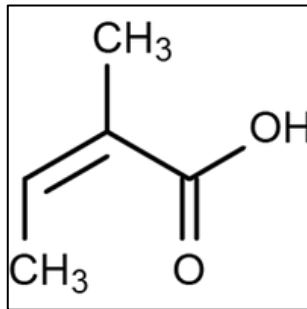


**FIGURA 1. 10 ESTRUCTURA DE LA MOLÉCULA DE B-ESCINA (12)**

La  $\beta$ -Escina resulta ser el componente activo de la mezcla de saponinas que forman la Escina, y además es el compuesto presente en la mayoría de los medicamentos que contienen esta saponina (11).

Las propiedades físicas de la Escina (12) se listan a continuación:

- Familia química: Saponinas
- Fórmula molecular:  $C_{55}H_{86}O_{24}$
- Peso molecular: 1131,23 g/mol
- Densidad:  $1,46\text{ g/cm}^3$
- Solubilidad: Soluble en metanol



**FIGURA 1. 11 ESTRUCTURA MOLECULAR DEL ÁCIDO ANGÉLICO (13)**

La Escina se obtiene principalmente de las semillas del *Aesculus hippocastanum* (*Hippocastanaceae*), conocido comúnmente como Castaño de Indias, árbol que fue introducido en Gran Bretaña en el año 1600. El extracto que se obtiene de estas semillas goza de gran popularidad en la medicina tradicional en el tratamiento de la Insuficiencia Venosa Crónica y las filtraciones de los vasos sanguíneos (14).

# **CAPÍTULO 2**

## **2. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN**

### **2.1. Objetivo General**

Determinar teóricamente la tensión interfacial mínima alcanzada en un sistema hidrocarburo-agua debido a la presencia de las saponinas Dioscina y Escina respectivamente y la concentración utilizada de cada saponina.

## 2.2. Objetivos Específicos

- Estimar mediante dinámica molecular la tensión interfacial teórica de un sistema hidrocarburo-agua y compararla con el valor experimental reportado.
- Estimar mediante dinámica molecular la tensión superficial teórica del agua debido a la presencia de las saponinas Dioscina y Escina respectivamente, analizando sistemas conformados por un volumen constante de agua y diferente número de moléculas de cada saponina.
- Estimar mediante dinámica molecular la tensión interfacial teórica de los sistemas agua-Dioscina-hidrocarburo y agua-Escina-hidrocarburo.
- Calcular la energía de interacción teórica entre las moléculas de saponina (Dioscina o Escina) ubicadas en la interfase agua-hidrocarburo y el área por molécula ocupada para cada caso.
- Elaborar gráficas que relacionen las propiedades calculadas y el número de moléculas presentes en la monocapa de cada caso.

### **2.3. Justificación**

El gobierno nacional del Ecuador se encuentra en la búsqueda de nuevas tecnologías que mejoren la producción petrolera, considerando procedimientos que se aplican en otros países para implementarlos en los campos de la Amazonía, un proyecto que aborda la aplicación de técnicas para la recuperación secundaria y terciaria de crudo, utilizando métodos más avanzados durante la explotación, como es la incorporación de tensoactivos.

Cada yacimiento es único debido a las características de los crudos y del medio poroso en dónde se encuentran, por lo que es necesario diseñar soluciones de manera específica. Debido a esta necesidad, se plantea un estudio teórico utilizando Dinámica Molecular para realizar el modelado atómico de las saponinas Dioscina y Escina y evaluar su uso como tensoactivos.

Una gran variedad de tensoactivos sintéticos conocidos podrían seleccionarse para su aplicación en la recuperación de petróleo, pero ante la evidencia de que sustancias de origen natural como las saponinas funcionan adecuadamente en la reducción de la tensión interfacial del sistema agua-hidrocarburo, es importante que se estudien los motivos por los que ocurre este fenómeno y sus diferentes aspectos, de modo que el conocimiento adquirido sirva para reproducir los resultados a gran escala, exitosamente. No se trata de reemplazar de inmediato los surfactantes sintéticos que se utilizan actualmente, sino de ofrecer alternativas eficaces que generen un menor o ningún daño al momento de su uso.

La utilización de saponinas como tensoactivos para la industria petrolera no solo significaría una disminución de los efectos negativos que tiene esta industria, sino también el nacimiento de una nueva, dedicada a la obtención y purificación de este tipo de sustancias. Uno de los mayores limitantes sería encontrar plantas locales de fácil cultivo, a partir de las cuales se obtengan cada una de las saponinas estudiadas.



En el caso de la Dioscina, ésta sustancia es extraída de plantas pertenecientes al género '*Dioscorea*' de las cuáles es su principal constituyente (9). Una de estas plantas es el Ñame, o '*Dioscorea esculenta*' el cual es un tubérculo producido nacionalmente.

Los procesos convencionales para la obtención de petróleo dejan en el yacimiento entre 60 a 80% del crudo, el cual queda atrapado en los poros de la roca. Se ha descubierto que este crudo puede ser recuperado mediante la inyección de tensoactivos formulados adecuadamente, este procedimiento se conoce como Recuperación Terciaria o Mejorada del Petróleo (EOR) por sus siglas en inglés (Enhanced Oil Recovery). Se conoce que del 3-4% de la producción de petróleo a nivel mundial se logra mediante EOR.

La Dinámica Molecular es una técnica de gran utilidad por los muchos campos en los que es aplicada. Con ella se pueden simular fenómenos físico-químicos como son: adsorción, solubilización, catálisis, entre otros; razón por la cual se ha convertido en una de las

herramientas más importantes tanto para el ámbito científico como ingenieril, por la posibilidad de diseñar u optimizar procesos gracias al conocimiento a escala molecular que se obtiene de las diferentes interacciones de la materia.

Dado que el país se encuentra en un continuo avance en pro del desarrollo tecnológico, es fundamental que técnicas como ésta sean aprendidas y puestas en práctica para contribuir a la preparación profesional en las carreras que aplique, de modo que se cuente como un método disponible para la realización de futuras investigaciones.

#### **2.4. Alcances de la investigación**

El presente trabajo se centra en la determinación teórica de la tensión interfacial de un sistema agua-decano luego de la adición de las saponinas Dioscina y Escina respectivamente. Se dice teórica porque la investigación no incluye experimentación o pruebas de laboratorio, sino simulación computacional mediante Dinámica Molecular. Tal como se detalla en los objetivos, el presente trabajo está dedicado a la

determinación de la tensión superficial de los sistemas agua-saponinas en vacío, donde se varía el número de moléculas de saponinas (Dioscina y Escina respectivamente) presentes en cada caso.

La siguiente etapa corresponde a la determinación de la tensión interfacial del sistema agua-decano sin surfactante y luego incluyendo las saponinas Dioscina y Escina en la interfase. Se busca identificar la concentración a la cual se alcanza el menor valor de tensión interfacial para compararlo con el del sistema agua-decano sin surfactante.

Para terminar se realiza el cálculo de las energías de interacción entre las moléculas de surfactante, ya sea Dioscina o Escina, y las fases agua-decano que conforman el sistema.

# CAPÍTULO 3

## 3. MARCO TEÓRICO

### 3.1 Antecedentes

La simulación por computadora es la herramienta que hace posible comprender el nexo que existe entre el mundo microscópico y el universo palpable que nos rodea. Al iniciar una simulación se proveen datos acerca de las posibles interacciones entre moléculas, para recibir estimaciones de propiedades macroscópicas muy cercanas a los valores reales. El nivel de exactitud de dichas estimaciones dependerá del poder computacional que se posea, es decir de la capacidad del computador que realizará la simulación, de las variables a considerar y de las restricciones que se impongan para cada caso.

Puede emplearse simulación computacional para evaluar una teoría; para ello se necesita un modelo adecuado, y este modelo a su vez puede ser evaluado comparando los resultados que se obtienen de él con los resultados de un ensayo de laboratorio. Además pueden llevarse a cabo simulaciones de experimentos que en la vida real serían muy difíciles de realizar considerando que requieren de condiciones ambientales extremas como niveles ultra bajos de temperatura o valores de presión muy elevados.

La simulación por computadora permite el estudio de grupos de moléculas para llegar a comprender su estructura y comportamiento a nivel microscópico. Empleando esta técnica es posible determinar las interacciones entre las moléculas que conforman el grupo y cómo estas interacciones determinan las propiedades macroscópicas de la materia en sí. Se trata de un complemento a la experimentación que se utiliza cuando lo que se investiga no puede ser determinado realizando ensayos de laboratorio.

Los métodos más importantes para realizar simulaciones por computadora son: Dinámica Molecular y Monte Carlo. El primero destaca sobre el segundo debido al hecho de que Dinámica Molecular permite determinar propiedades dinámicas de un sistema como por ejemplo: coeficientes de transporte, propiedades reológicas, respuesta ante perturbaciones y espectros vibracionales, en función del tiempo, es decir considera la trayectoria de la evolución dinámica de las propiedades del sistema hasta que alcanza el equilibrio. En cambio el método Monte Carlo evalúa las propiedades del sistema de manera estocástica, lo que significa que se generan estados del sistema de forma aleatoria, sin guardar una trayectoria, y las propiedades se determinan como un promedio de todos los posibles estados obtenidos. (15).

### **3.2 Origen de la Dinámica Molecular y su Desarrollo**

La simulación por Dinámica Molecular se utilizó por primera vez a finales de la década de los cincuenta para estudiar las interacciones de esferas duras y a partir de ello surgió el interés por emplear este método para analizar el comportamiento de los líquidos. En el año 1974 se realizó la primera simulación por Dinámica Molecular de un sistema realista, aplicado al agua líquida (16).

Pocos años después esta técnica empezó a utilizarse para el estudio de las proteínas y sistemas biológicos y ya en la actualidad es muy común encontrar literatura que se refiere al uso de la Dinámica Molecular para este fin. Actualmente, la simulación por Dinámica Molecular se emplea ampliamente en combinación con procedimientos experimentales como cristalografía de rayos X y resonancia magnética nuclear, con la finalidad de determinar la estructura tridimensional de moléculas desconocidas (16).

Existe una publicación del año 1993 que reporta los resultados de un estudio sobre la solubilización de un aceite en una solución acuosa de tensoactivo. Para esa época, este fenómeno ya había sido estudiado por casi 20 años, sin conseguirse un entendimiento completo a nivel molecular de cómo ocurría la transferencia de las moléculas de aceite desde la fase oleosa hacia la fase del tensoactivo; fue por esta razón que se recurrió a la simulación por Dinámica Molecular para llevar a cabo el trabajo. La herramienta permitió conocer las formas de agregación del tensoactivo cuando estaba en solución, ya sea como micelas o formando monocapas y además permitió visualizar, por primera vez, la solubilización de un aceite debido a la formación de estas estructuras (17).

### 3.3 Fundamentos de la Dinámica Molecular

Las bases sobre las que se origina la Dinámica Molecular provienen de grandes personajes de la mecánica analítica, tales como: Euler, Hamilton, Lagrange, o Newton. La forma más básica de la dinámica molecular encierra mucho de la Segunda Ley de Newton, y si se piensa en el estudio de cuerpos rígidos se requiere de las ecuaciones de Euler (18).

La Dinámica Molecular resuelve sistemas de muchas partículas empleando las ecuaciones de la Mecánica Clásica. En esencia estos sistemas se equilibran utilizando ensamble microcanónico (NVE), pero dado que en ciertos casos deben incluirse condiciones de temperatura o presión constantes, pueden emplearse también los ensambles NVT o NPT. Existen maneras de cambiar las ecuaciones del movimiento para recrear estas situaciones, pero las trayectorias obtenidas no corresponden a la solución de las ecuaciones de Newton (18).



La dinámica molecular depende por completo de la computadora, que fue un invento del siglo XX sin considerar los dos avances más importantes que se dieron en Física en ese mismo siglo: La teoría de la Relatividad y la de la Mecánica Cuántica. La Relatividad Especial no contempla la transferencia de información a velocidades mayores que la de la luz, mientras que la Dinámica Molecular asume fuerzas que son capaces de propagarse a velocidades infinitas. Por otro lado, la Mecánica Cuántica se fundamenta en el principio de incertidumbre, contrario a la Dinámica Molecular que requiere y entrega valores de posición y momento de las partículas en cualquier instante (18).

Por lo tanto al momento de realizar una simulación por Dinámica Molecular se considera que los efectos relativistas son despreciables y que los efectos cuánticos pueden incluirse de ser necesario, como correcciones semi-clásicas. Lo anterior de ninguna forma le resta valor a la validez y efectividad de la técnica (18).

Una vez que se estableció la composición atómica de la materia, la Mecánica Cuántica pasó a encargarse del estudio de ésta a nivel microscópico, pero incluyendo así mismo muchas complicaciones. La buena noticia es que una buena parte del estudio de la materia puede llevarse a cabo empleando mecánica clásica con resultados aceptables, sin considerar los efectos cuánticos, y de esto se encarga la Dinámica Molecular (18).

### **3.4 Estudio de Saponinas Utilizando Dinámica Molecular**

Se han reportado trabajos en los que se utiliza Dinámica Molecular para analizar el comportamiento de las saponinas, su agrupamiento y mecanismos de acción, pero principalmente con fines médicos, debido a la actividad biológica de estas moléculas y su aplicación en el campo de la farmacología.

Un ejemplo de lo anterior es el estudio realizado por *Lin y Wang* (19), quienes emplearon Dinámica Molecular para estudiar el comportamiento hemolítico de la Dioscina. Esta saponina cuenta con

cierta actividad biológica y farmacológica que la hacen de gran interés para el mundo médico, sobre todo si se toman en cuenta sus efectos antitumoral y cardioactivo. Precisamente uno de los aspectos de mayor interés con respecto a la Dioscina es su actividad hemolítica, es decir su capacidad para inducir hemólisis o desintegración de los eritrocitos de la sangre, ya que a pesar de los beneficios que presenta esta saponina, su dosificación en cantidades inadecuadas puede dañar al paciente. Entonces utilizando simulaciones por computadora se investigó cual es el mecanismo a nivel molecular por el cual la Dioscina produce hemólisis, probando la interacción de la Dioscina con el colesterol tanto en agua, decano y en un sistema bifásico decano-agua. El principal objetivo fue determinar la manera en la que las moléculas de Dioscina se agrupan e interactúan con las demás moléculas presentes en el sistema.

Otro ejemplo es el artículo elaborado por *Pedebos y col.* (20), que muestra los resultados de una investigación en la que se buscaba conocer la forma en la que la saponina QS-21 se agrupa, ya que su comportamiento micelar depende directamente del número de moléculas presentes en solución. El interés por conocer el

comportamiento de esta saponina a nivel molecular serviría para elucidar su mecanismo de acción y la forma en que interactúa con otras moléculas como el colesterol, con lo cual se aclararían algunos de sus efectos biológicos y tóxicos en el cuerpo humano.

Existen referencias de investigaciones en las que ya se ha propuesto el uso de saponinas como tensoactivos para la recuperación de petróleo pero cuyos resultados fueron obtenidos de forma experimental (21). Estos trabajos indican que efectivamente ciertas saponinas son capaces de reducir la tensión interfacial en un sistema hidrocarburo/agua; lo que aún no está muy claro es el por qué sucede este fenómeno y en qué forma se agrupan este tipo de moléculas para permitir la reducción de la tensión interfacial. El presente trabajo busca determinar teóricamente si tanto la Dioscina como la Escina también son capaces de reducir la tensión interfacial para que puedan utilizarse en la industria petrolera.

### 3.5 Cálculo de Propiedades a Partir de Simulaciones con Dinámica Molecular: Tensión Superficial o Interfacial, Energía de Interacción y Área por Molécula Adsorbida en la Interfase

Una vez finalizada la simulación por Dinámica Molecular se procede con el cálculo de las propiedades de interés. Primero se calcula la **tensión interfacial** ( $\gamma$ ) del sistema analizado, en dirección normal a la interfase y paralela al eje (z), valiéndose de la definición mecánica de esta propiedad (22).

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad \text{ecuación 3.1}$$

Tal que:

$P_N$ : Componente de la presión del sistema, normal a la interfase, paralela al eje (z).

$P_T$ : Componente de la presión del sistema, tangencial a la interfase, paralela al eje (z).

$dz$ : Diferencial de longitud a lo largo del eje (z).

Durante la simulación, el sistema es dividido en finas rebanadas a lo largo del eje (z) y en cada paso de la simulación se calculan los valores de  $P_N$  y  $P_T$  correspondientes a cada rebanada. Los resultados de  $P_N$  y  $P_T$  entregados al final de la simulación son un promedio de los valores obtenidos para todas las rebanadas del sistema en cada paso de tiempo.

Otro de los parámetros a estudiar es la **Energía de Formación de Interfase (EFI)**, la misma que se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$EFI = \frac{E_{Total} - (nE_{surfactante\ solo} + E_{sistema\ sin\ surfactante})}{2}$$

*ecuación 3.2*

Dónde:

**$E_{Total}$** : Energía de todo el sistema (fase1/surfactante/fase2).

**$E_{surfactante\ solo}$** : Energía de una sola molécula de surfactante. Este valor se obtiene de una simulación aparte donde una sola molécula de surfactante se deja en el vacío a la misma temperatura del sistema completo.

$E_{sistema\ sin\ surfactante}$ : Energía del sistema formado por dos fases, sin incluir el surfactante.

$n$ : Número de moléculas de surfactante presentes en el sistema analizado.

El factor 2 en el denominador se debe al hecho de que en el sistema existen 2 interfases, entonces para calcular el valor de EFI se debe dividir el resultado para dos.

Luego se calcula la **Energía de Interacción** o **Binding Energy** entre las moléculas que conforman la interfase.

$$BE = \frac{E_{Total} - (E_{surfactante} + E_{sistema\ sin\ surfactante})}{2 * A * N} * (10)^6$$

ecuación 3.3

Tal que:

**$BE$** : Energía de Interacción o Binding Energy; [dyn/cm].

**$E_{Total}$** : Energía de todo el sistema (fase1/surfactante/fase2).

**$E_{surfactante}$** : Energía del conjunto de moléculas de surfactante adsorbidas en la interfase. Al finalizar la simulación cada grupo de moléculas se analiza por separado para obtener los valores de energía que les corresponde como grupo. Las unidades de esta energía son [KJ/mol].

**$E_{sistema\ sin\ surfactante}$** : Energía del conjunto formado por las moléculas que conforman el sistema excluyendo a las moléculas de surfactante. Este valor se obtiene al final de la simulación. Las unidades de energía son [KJ/mol].

**$A$** : Área interfacial. La ecuación 3.3 considera dos áreas debido a que existen dos interfases en el sistema. Esta área se expresa en [m<sup>2</sup>].

**$N$** : Número de Avogadro. Su valor es  $\left[6.02 (10)^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}\right]$ .

El factor  $(10)^6$  se utiliza para el cambio de unidades de  $\left[\frac{KJ}{m^2}\right]$  a  $\left[\frac{dyn}{cm}\right]$



El **área por molécula** se refiere al espacio bidimensional que ocupa cada molécula de surfactante en la interfase. Resulta de dividir el área superficial del sistema, luego de la simulación, para el número de moléculas de surfactante existentes en la interfase.

$$a = \frac{L_x * L_y}{n} \quad \text{ecuación 3.4}$$

Dónde:

$L_x$ : Longitud de la caja de simulación a lo largo del eje (x).

$L_y$ : Longitud de la caja de simulación a lo largo del eje (y).

$n$ : Número de moléculas de surfactante en la interfase.

### 3.6 Características del Crudo Ecuatoriano

El Ecuador produce dos tipos de petróleo, denominados Oriente y Napo, respectivamente. El crudo Napo es un crudo pesado y agrío; su gravedad API es igual a 19.2 y su contenido de azufre es 2%. (23)

El crudo Oriente, por otro lado, es un crudo medio pesado y medio agrio. Su gravedad API es de 28.8 y cuenta con un 1% de contenido de azufre (23).

# CAPÍTULO 4

## 4. METODOLOGÍA

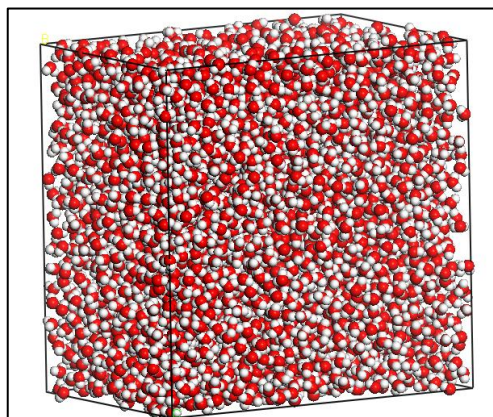
### 4.1 Descripción del Software utilizado: GROMACS

**Gromacs** (GROningen Machine for Chemical Simulations) es un paquete computacional creado para su uso en Dinámica Molecular. En principio fue desarrollado para simular sistemas bioquímicos conformados por moléculas como: proteínas, lípidos y ácidos nucleicos, que presentan gran cantidad de interacciones enlazantes complicadas, pero debido a que este programa es sumamente rápido para el cálculo de interacciones no enlazantes, que generalmente son las que predominan en las simulaciones, su uso también se popularizó en la investigación de materiales como los polímeros.

## 4.2 Metodología para realizar simulaciones con Dinámica Molecular

Los modelos de las moléculas utilizadas en las simulaciones se obtienen del sitio web Automated Topology Builder (ATB) and Repository (24). Los documentos obtenidos corresponden a la geometría optimizada de cada molécula y sus respectivas topologías, de acuerdo al campo de fuerza utilizado. En este trabajo el campo de fuerza empleado es **GROMOS 53a6**.

Lo siguiente es construir la caja de simulación, incluyendo las moléculas que se desean en el sistema y las dimensiones adecuadas para alcanzar la densidad correcta a la temperatura y presión fijadas en la simulación. En todas las simulaciones realizadas las dimensiones correspondientes al eje (x) y (y) definen la cara lateral de la caja de simulación y son iguales entre sí, mientras que la dimensión en el eje (z) es perpendicular a dicha cara y generalmente da el largo de la caja. Por ejemplo: un volumen de agua compuesto por 4816 moléculas debe estar contenido en una caja de simulación cuyos lados sean de 6 nm x 6 nm x 4 nm.



**FIGURA 4. 1 VOLUMEN DE AGUA CONFORMADO POR 4816 MOLÉCULAS DE AGUA EN UNA CAJA DE 6nm X 6nm X 4nm**

Una vez construida la caja se lleva a cabo la minimización de energía del sistema. Para esto se emplea el algoritmo **steepest descent** y un número de pasos igual a 500000. Para este trabajo se eligió un paso de simulación cuya duración sea de 0,001 picosegundos.

Una vez que concluye la minimización se procede con la siguiente etapa que corresponde a la termalización del sistema. Para ello se emplea el ensamble NVT, en el que el número de moléculas, el volumen y la temperatura se mantienen constantes. Para esta simulación se utiliza Dinámica Molecular y un número de pasos igual a dos millones.

En seguida se realiza otra simulación de Dinámica Molecular pero ahora empleando el ensamble NPT, en el que el número de moléculas, la presión y la temperatura del sistema se mantienen constantes. Esta simulación se realiza para corregir la densidad del sistema mediante variaciones de las dimensiones de la caja de simulación. Para esta etapa el número de pasos puede ser también igual a dos millones.

Adicionalmente se realiza una simulación, llamada de producción, empleando cualquiera de los dos ensambles (NVT o NPT). Esta simulación se lleva a cabo una vez que el sistema está completamente equilibrado y las propiedades del mismo, como por ejemplo la densidad, coinciden con los valores reales. Esta etapa de producción se denomina así porque a partir de ella se obtienen los datos que se utilizarán en la evaluación del sistema.

Para simular los sistemas de Agua-Dioscina se construye una caja de simulación con las moléculas de agua ubicadas en el centro de la caja y un determinado número de moléculas de Dioscina a cada lado de la

capa de agua. Se emplean un total de 4816 moléculas de agua, mientras que el número de moléculas de Dioscina, a cada lado, varía en el siguiente orden: 1, 3, 8, 15, 20, 22, 24, 30, 36. Sobre cada sistema se realizó una minimización de energía y luego tres simulaciones de Dinámica Molecular consecutivas empleando ensambles NVT y dos millones de pasos para cada una de ellas. El control de temperatura o termostato seleccionado es Nosé-Hoover y la temperatura de trabajo es 300 K. Para los sistemas conformados por Agua-Escina el procedimiento es igual al anterior. Las dimensiones iniciales y finales de la caja de simulación para cada sistema son: 6nm x 6nm x 40nm.

Para estudiar el efecto de las saponinas en la interfase hidrocarburo-agua se construyen sistemas que contengan estos tres componentes: Agua, una de las saponinas (Dioscina o Escina) y un modelo de hidrocarburo. En este trabajo se emplea como hidrocarburo al decano puro, en lugar de una mezcla de hidrocarburos, para así facilitar los cálculos y reducir los tiempos de simulación.

El sistema ahora está formado por una capa de decano, un arreglo de moléculas de Dioscina o Escina según sea el caso, una capa de agua, el mismo arreglo de moléculas de saponina, y otra capa de decano. Se trabaja con 20, 24, 30, y 36 moléculas de Dioscina ubicadas entre las capas de decano y agua; y en el caso de la Escina se colocan 20, 25, 30 y 36 moléculas de esta saponina entre la interfase agua-decano.

Sobre cada sistema se realizó una minimización de energía, seguida de una termalización de tres millones de pasos empleando ensamble NVT, y una simulación de dos millones de pasos empleando ensamble NPT. El baróstato que se utiliza es Parinello-Rahman, que es el que en teoría recrea el verdadero ensamble NPT. Junto a este barostato se recomienda utilizar el termostato Nosé-Hoover como control de temperatura (25). Para la etapa de producción se realiza una simulación con Dinámica Molecular, ensamble NPT y doce millones de pasos de duración. La extensión de esta última simulación permite una mayor producción de datos lo que mejora la estadística y con ello se consiguen resultados más confiables.



### 4.3 Metodología para el cálculo de Tensión Superficial o Interfacial

La tensión superficial o interfacial puede calcularse a partir de los componentes diagonales del tensor de presión a lo largo de la caja de simulación (26). Para el cálculo de esta propiedad se recurre a la siguiente ecuación.

$$\gamma = \frac{\langle (P_N - P_L)L_z \rangle}{2} \quad \text{ecuación 4.1}$$

$$\gamma = \frac{\langle (P_N - P_L) \rangle L_z}{2} \quad \text{ecuación 4.2 *}$$

Tal que:

$\gamma$ : Tensión Interfacial.

$P_N = P_{zz}$ : Es la componente normal de la presión del sistema. Esta componente es perpendicular a la superficie de la interfase.

$P_L = \frac{P_{xx} + P_{yy}}{2}$ : Es la componente lateral de la presión del sistema. Esta componente es tangencial a la superficie interfacial. En la ecuación de tensión interfacial, los corchetes significan que el valor encerrado en ellos se va promediando en el tiempo.

\*: La ecuación 4.2 solo sirve para simulaciones que empleen ensamble NVT, en las que la dimensión de la caja a lo largo del eje (z) permanece constante.

El software Gromacs internamente realiza el cálculo de tensión interfacial. Para obtener este y otros resultados se utiliza la función ***g\_energy***, con la cual se extraen todos los valores calculados a lo largo de la simulación. Del listado de propiedades disponibles en ***g\_energy*** se escogen aquellas que sean de interés para el análisis del sistema. En este caso las propiedades seleccionadas son: Longitud de la caja de simulación a lo largo de los ejes (x), (y), y (z), componente diagonal de presión en el eje (x), componente diagonal de presión en el eje (y), componente diagonal de presión en el eje (z). Con estos datos y la ecuación 4.1 se calcula la tensión interfacial de cada sistema.

Para los sistemas conformados solo por agua y saponinas (Dioscina o Escina según sea el caso) se emplea la ecuación 4.2 para el cálculo de la tensión superficial, ya que las simulaciones de estos sistemas fueron realizadas únicamente con ensamble NVT.

Para los sistemas conformados por agua, decano y saponinas (Dioscina o Escina) se recurre a la ecuación 4.1 para calcular su tensión interfacial. Esto debido a que la simulación de producción se realizó aplicando ensamble NPT y por lo tanto la dimensión de las cajas de simulación a lo largo del eje (z) varía con el tiempo y no puede considerarse constante.

Utilizando el comando ***g\_energy*** también se obtiene el valor de tensión superficial o interfacial de cada uno de los sistemas simulados. Este valor también se reporta para efectos de comprobación del cálculo realizado.

#### 4.4 Metodología para el Cálculo de Energía de Interacción de las Moléculas Adsorbidas en la Interfase

En este trabajo se analizan dos situaciones: la primera cuando el sistema está conformado por un volumen de agua ubicado en el vacío y en dos de sus caras se colocan moléculas de saponina, puede ser Dioscina o Escina. Este sistema se construye para emular un volumen de agua expuesto al aire, con una concentración dada de saponina en la superficie; la finalidad es determinar el efecto de la saponina sobre la tensión superficial del agua (dado que el sistema es agua-aire).

Primero se calcula la Energía de formación de Interfase mediante la siguiente fórmula.

$$EFI = \frac{E_{Total} - (nE_{surfactante\ solo} + E_{agua/vacío})}{2} \quad \text{ecuación 4.3}$$

Dónde:

$E_{Total}$ : Energía de todo el sistema (agua/saponina(Dioscina o Escina)/vacío).

$E_{surfactante\ solo}$ : Energía de una sola molécula de saponina. Este valor se obtiene de una simulación aparte donde una sola molécula de saponina (Dioscina o Escina) se deja en el vacío a la misma temperatura del sistema completo.

$E_{agua/vacío}$ : Energía del sistema formado por un volumen de agua ubicado en el vacío.

$n$ : Número de moléculas de saponina presentes en el sistema analizado.

El factor 2 en el denominador de la ecuación 4.3 se debe al hecho de que el sistema cuenta con dos interfases en él.

Luego, para calcular el valor de Energía de Interacción o también conocida como Binding Energy, se emplea la ecuación 3.3 que se presenta a continuación.

$$BE = \frac{E_{Total} - (E_{surfactante} + E_{sistema\ sin\ surfactante})}{2 * A * N} * (10)^6$$

Tal que:

**$BE$** : Energía de Interacción o Binding Energy; [dyn/cm].

**$E_{Total}$** : Energía de todo el sistema, en este caso formado por agua y saponinas.

**$E_{surfactante}$** : Energía del conjunto de moléculas de saponina (Dioscina o Escina) adsorbidas en la interfase. Al finalizar la simulación cada grupo de moléculas se analiza por separado para obtener los valores de energía que les corresponde como grupo. Las unidades de esta energía son [KJ/mol].

**$E_{sistema\ sin\ surfactante}$** : En este caso esta energía corresponde a la del volumen de agua al final de la simulación. Las unidades de energía son [KJ/mol].

**$A$** : Área interfacial. La ecuación 3.3 considera dos áreas debido a que existen dos interfases en el sistema. Esta área se expresa en [m<sup>2</sup>].

**$N$** : Número de Avogadro. Su valor es  $\left[6.02 (10)^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}\right]$ .

El factor  $(10)^6$  se utiliza para el cambio de unidades de  $\left[\frac{KJ}{m^2}\right]$  a  $\left[\frac{dyn}{cm}\right]$ .

La segunda situación que se analiza es la de mayor interés para esta investigación. Se trata del sistema conformado por agua y un hidrocarburo, en este caso **decano**, incluyendo en la interfase de ambos fluidos una concentración de saponina, ya sea Dioscina o Escina.

Se calcula primero la Energía de Formación de la Interfase utilizando la ecuación 4.3.

$$EFI = \frac{E_{Total} - (nE_{surfactante\ solo} + E_{agua/decano})}{2}$$

Tal que:

**$E_{Total}$** : Energía de todo el sistema (agua/saponina(Dioscina o Escina)/decano).

**$E_{surfactante\ solo}$** : Energía de una sola molécula de saponina. Este valor se obtiene de una simulación aparte donde una sola molécula de saponina (Dioscina o Escina) se deja en el vacío a la misma temperatura del sistema completo.

**$E_{agua/decano}$** : Energía del sistema formado por un volumen de agua y un volumen de decano.

**n**: Número de moléculas de saponina presentes en el sistema estudiado.

A continuación, para el cálculo de la Energía de Interacción o Binding Energy se utiliza la ecuación 3.3 escrita anteriormente.

$$BE = \frac{E_{Total} - (E_{saponinas} + E_{agua\ y\ decano})}{2 * A * N} * (10)^6$$

Dónde:

**BE**: Energía de Interacción o Binding Energy; [dyn/cm].

**$E_{Total}$** : Energía de todo el sistema, en este caso formado por agua, decano y saponinas.

**$E_{saponinas}$** : Energía del conjunto de moléculas de saponina (Dioscina o Escina) adsorbidas en la interfase. Al finalizar la simulación cada grupo de moléculas se analiza por separado para obtener los valores de energía que les corresponde como grupo. Las unidades de esta energía son [KJ/mol].

**$E_{agua\ y\ decano}$** : En este caso esta energía corresponde a la energía de las capas de decano y agua al final de la simulación, es decir la energía del sistema sin considerar las saponinas. Las unidades de energía son [KJ/mol].



$A$ : Área interfacial. La ecuación 3.3 considera dos áreas debido a que existen dos interfases en el sistema. Esta área se expresa en  $[m^2]$ .

$N$ : Número de Avogadro. Su valor es  $\left[6.02 (10)^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}\right]$ .

El factor  $(10)^6$  se utiliza para el cambio de unidades de  $\left[\frac{KJ}{m^2}\right]$  a  $\left[\frac{dyn}{cm}\right]$ .

#### **4.5 Metodología para el Cálculo del Área por Molécula, Ocupada por las Moléculas Adsorbidas en la Interfase**

El parámetro **área por molécula adsorbida en la interfase** se calcula para los sistemas constituidos por agua, saponina e hidrocarburo. La etapa de producción de estos sistemas se obtiene mediante una simulación con ensamble NPT de doce millones de pasos. Al finalizar esta simulación se registra el valor final de los lados de la caja de simulación, a lo largo del eje (x) y (y), para luego calcular el área total de la interfase formada. Al dividir el área de la interfase para el número de moléculas que la conforman se obtiene finalmente el valor de área por molécula adsorbida en la interfase. Esta definición corresponde a lo expuesto en la ecuación 3.3, que se anota a continuación.

$$a = \frac{L_x * L_y}{n} \quad \text{ecuación 3.3}$$

Dónde:

$L_x$ : Longitud de la caja de simulación a lo largo del eje (x).

$L_y$ : Longitud de la caja de simulación a lo largo del eje (y).

$n$ : Número de moléculas de saponina (Dioscina o Escina) presentes en la interfase.

# CAPÍTULO 5

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Resultados de tensión superficial teórica para los sistemas Dioscina/agua y Escina/agua

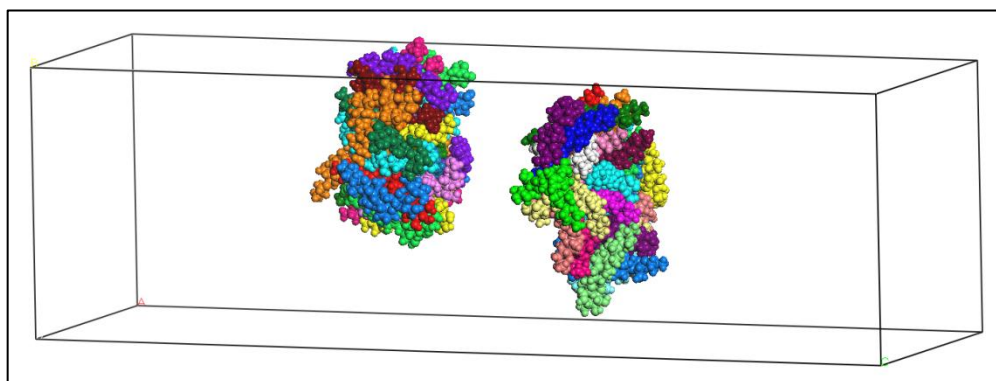
Se utiliza la ecuación 4.2 para calcular la tensión superficial de los sistemas Dioscina/agua y Escina/agua. Los sistemas construidos contienen 4816 moléculas de agua en un volumen constante, mientras que el número de moléculas de saponina colocadas a ambos lados de la capa de agua varía desde una sola molécula hasta treinta y seis moléculas tanto para la Dioscina como para la Escina.

A continuación se presentan los resultados del cálculo de tensión superficial para los sistemas Dioscina/agua.

**TABLA 1**  
**RESULTADOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL TEÓRICA PARA LOS SISTEMAS**  
**DIOSCINA/AGUA**

Moléculas en la interfase	$(P_N - P_L)$ (bar)	Lz (nm)	Tensión Superficial (dyn/cm)
1	29,95	40,00	60,68
3	29,80	40,00	60,37
8	29,94	40,00	60,67
15	30,72	40,00	62,24
20	32,45	40,00	65,75
22	29,86	40,00	60,49
24	29,55	40,00	59,87
30	33,94	40,00	68,77
36	35,89	40,00	72,70

Considerando que la tensión superficial del agua es 72,62 dyn/cm (27), los resultados reportados en la TABLA 1 dejan ver que las moléculas de Dioscina no logran una reducción considerable de este valor. La mínima tensión superficial se alcanza con un número de 24 moléculas de Dioscina en la superficie del agua. En seguida se presenta el arreglo de las moléculas de Dioscina para este caso.



**FIGURA 5. 1 CONFIGURACIÓN FINAL DE LAS MOLÉCULAS DE DIOSCINA EN EL SISTEMA AGUA/VACÍO CUANDO EXISTEN 24 MOLÉCULAS DE SAPONINA EN LA SUPERFICIE DEL AGUA**

Cuando se construye el sistema agua/Dioscina/vacío, las moléculas de Dioscina se colocan de modo que queden perpendiculares a la capa de agua. Al término de la simulación se observa como las moléculas de esta saponina se han agrupado para reducir el espacio vacío entre ellas y así cubrir de mejor manera la superficie del agua, tal como se aprecia en la Figura 5.1.

A continuación, la Tabla 2 presenta los valores de tensión superficial calculados con la respectiva concentración de Dioscina utilizada para obtener cada uno de ellos.

**TABLA 2**  
**RESULTADOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL Y CONCENTRACIÓN DE DIOSCINA**  
**UTILIZADA EN LOS SISTEMAS DIOSCINA/AGUA**

Moléculas en la Interfase	Concentración (C) [mol/L]	Tensión Superficial (dyn/cm)
1	0,02	60,68
3	0,07	60,37
8	0,17	60,67
15	0,28	62,24
20	0,36	65,75
22	0,39	60,49
<b>24</b>	<b>0,41</b>	<b>59,87</b>
30	0,48	68,77
36	0,55	72,70

Tal como se dijo antes, la tensión superficial mínima se alcanza cuando existen 24 moléculas de Dioscina en la superficie del agua, esto corresponde a una concentración de 0,41 M de Dioscina en agua. Una vez alcanzada la tensión superficial mínima, este valor debería permanecer constante aun cuando la concentración de Dioscina en el agua aumente; los valores mostrados en la Tabla 2 dejan ver que esto no sucede ya que a concentraciones superiores a 0,41 M, la tensión superficial se incrementa.

Se sabe que el valor mínimo de tensión superficial corresponde a la Concentración Micelar Crítica, que es aquella concentración a la cual las moléculas de surfactante dejan de adsorberse en la superficie y pasan a formar agregados micelares en el seno de la fase acuosa; esto puede comprobarse experimentalmente. Dado que las moléculas de surfactante pasan a formar parte del volumen de solvente ya no tienen ningún efecto sobre la superficie y por esta razón el valor de tensión superficial no disminuye, permaneciendo constante aun cuando la concentración de surfactante aumente.

En las simulaciones este efecto no ocurre o no puede verse con tanta facilidad ya que son necesarios tiempos de simulación sumamente largos para evidenciar como las moléculas de surfactante dejan de adsorberse en la superficie del agua para integrarse formando micelas. Lo que ocurre en las simulaciones es que una vez alcanzada la CMC, las moléculas de Dioscina siguen agregándose a la monocapa, engrosándola y esto provoca un incremento de la tensión superficial, tal como se reporta en la Tabla 2.

A continuación se incluyen los resultados de tensión superficial teórica calculada para los sistemas Escina/agua.

**TABLA 3**  
**RESULTADOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL TEÓRICA PARA LOS SISTEMAS ESCINA/AGUA**

Moléculas en la interfase	$(P_N - P_L)$ (bar)	Lz (nm)	Tensión Superficial (dyn/cm)
1	30,14	40,00	61,06
3	30,47	40,00	61,73
8	30,54	40,00	61,88
10	30,55	40,00	61,90
15	32,35	40,00	65,54
20	38,55	40,00	78,10
25	40,49	40,00	82,03
30	36,73	40,00	74,41
36	41,02	40,00	83,11

Los resultados reportados en la Tabla 3 muestran que el valor mínimo de tensión superficial que se alcanza en esta investigación corresponde al caso en el que se tiene una sola molécula de Escina en la superficie del agua. Esto es consistente con los resultados obtenidos experimentalmente por (28), en donde se muestra que concentraciones muy bajas de Escina (0,78 mM) consiguen una mayor reducción de la tensión superficial del agua.



TABLA 4

**COMPARACIÓN DE LOS VALORES DE TENSIÓN SUPERFICIAL CALCULADOS PARA EL SISTEMA ESCINA/AGUA CONTRA RESULTADOS EXPERIMENTALES**

Concentración molar (mol/L)	Tensión superficial Experimental (dyn/cm)	Tensión Superficial Calculada (dyn/cm)
0,00078	44,00	-
0,02	59,00	61,06

Seguido de esto, en la Tabla 5 se presentan los valores de concentración molar de Escina en agua, utilizados para realizar cada simulación junto con sus respectivos resultados de tensión superficial.

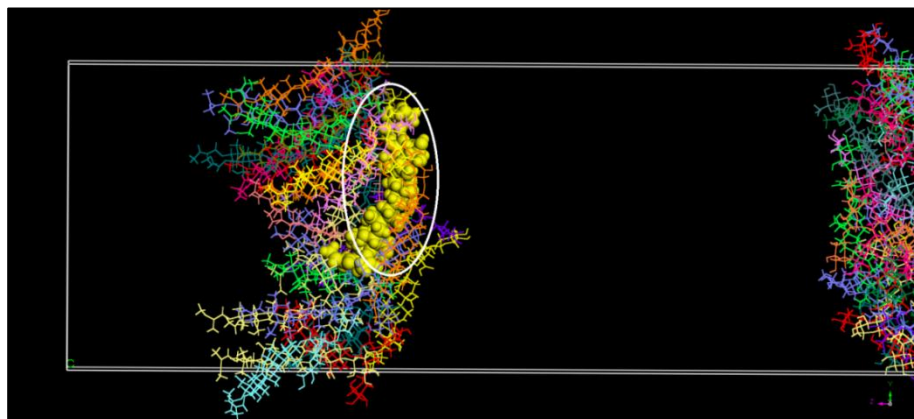
TABLA 5

**RESULTADOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL Y CONCENTRACIÓN DE ESCINA UTILIZADA EN LOS SISTEMAS ESCINA/AGUA**

Moléculas en la interfase	Concentración molar (mol/L)	Tensión Superficial (dyn/cm)
1	0,02	61,06
3	0,07	61,73
8	0,16	61,88
10	0,20	61,90
15	0,27	65,54
20	0,34	78,10
25	0,40	82,03
30	0,45	74,41
36	0,51	83,11

Al comparar las Tablas 4 y 5 puede notarse que las concentraciones escogidas para realizar las simulaciones de los sistemas Escina/agua son muy grandes y por este motivo no se obtuvo el verdadero valor de CMC correspondiente a esta saponina.

Al revisar la Tabla 3 puede verse que para los casos en los que se tienen pocas moléculas de Escina en la superficie del agua, los resultados de tensión superficial permanecen relativamente constantes, hasta que a partir del sistema con 20 moléculas en la superficie, la tensión superficial se incrementa considerablemente para luego disminuir y aumentar nuevamente. Esto se produce porque se ha superado la CMC y las moléculas de Escina ya no se adsorben en la superficie para formar una monocapa sino que solo se acumulan engrosándola, del mismo modo que sucede para el caso de la Dioscina. Para mostrar este efecto se presenta la figura que viene a continuación.



**FIGURA 5. 2 ARREGLO DE MOLÉCULAS DE ESCINA PARA EL CASO DONDE EXISTEN 25 MOLÉCULAS DE SAPONINA EN LA SUPERFICIE DEL AGUA**

En la Figura 5.2. la molécula coloreada de amarillo y encerrada en el óvalo se acumula a un lado de la monocapa, además su orientación es distinta a la del resto de moléculas presentes por lo que se concluye que ya no se está adsorbiendo en la monocapa.

Al contrario de lo observado para la Dioscina, se requieren concentraciones muy bajas de Escina para disminuir la tensión superficial del agua. En la Tabla 3 se observa que la tensión superficial de los sistemas Escina/agua se incrementa conforme asciende el número de moléculas de Escina en la superficie del agua.

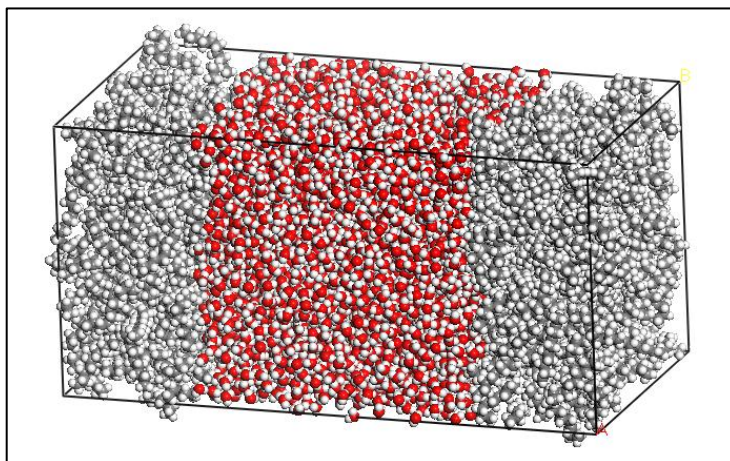
## **5.2 Resultado de Tensión Interfacial Teórica para el Sistema Agua/Hidrocarburo**

El hidrocarburo seleccionado para esta investigación es el Decano, por tratarse de un alcano de cadena lineal sin ramificaciones. Esto permite una reducción en los tiempos de simulación al no tratarse de una molécula extremadamente larga o complicada en su estructura.

Para simular la interfase formada por agua y decano se construye un sistema constituido por un volumen de agua ubicado en el centro de la caja de simulación y un volumen de decano a cada lado de la capa de agua. La capa de agua está conformada por 4816 moléculas de agua, mientras que cada capa de decano está conformada por 222 moléculas del hidrocarburo.

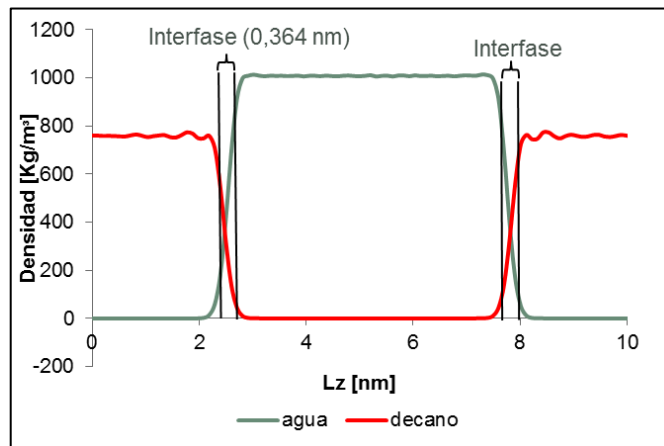
El sistema fue sometido a una minimización de energía, seguido de tres simulaciones consecutivas de Dinámica Molecular con ensamble NPT de 2, 4 y 6 millones de pasos de duración respectivamente.

La configuración final de las moléculas del sistema anteriormente mencionado, se presenta en la siguiente imagen.



**FIGURA 5. 3 CONFIGURACIÓN FINAL DEL SISTEMA DECANO/AGUA**

Se presenta también el perfil de densidades correspondiente al sistema decano/agua en ausencia de surfactante. En la Figura 5.4 puede verse que el ancho de la interfase entre el agua y el decano es muy pequeño (0,364 nm) debido a la baja miscibilidad que existe entre estos dos líquidos. El ancho de la interfase se determina de acuerdo con el criterio “90 – 90”, que indica que la interfase inicia donde la densidad del primer fluido en el perfil de densidades es un 90% de su densidad real y termina donde la densidad del segundo fluido en el perfil de densidades alcanza así mismo el 90% de su densidad real.



**FIGURA 5. 4 PERFIL DE DENSIDADES CORRESPONDIENTE AL SISTEMA DECANO/AGUA**

Al final de la simulación se calculó la tensión interfacial del sistema, resultado que se presenta a continuación.

**TABLA 6**

**RESULTADO DE TENSIÓN INTERFACIAL CALCULADA PARA EL SISTEMA DECANO/AGUA**

Lx (nm)	Ly (nm)	Lz (nm)	$(P_N - P_L)$ (bar)	Tensión Interfacial (dyn/cm)
5,20	5,20	10,4	107,20	56,47

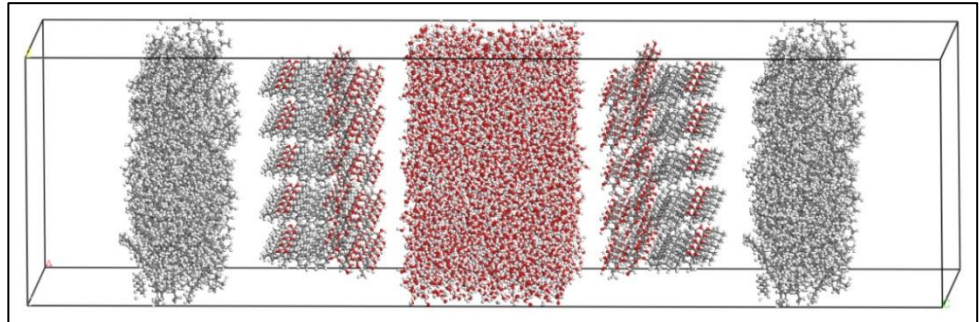
El valor de tensión interfacial calculado se compara con el valor experimental reportado para el sistema decano/agua. El error correspondiente se presente en la Tabla 7, a continuación:

**TABLA 7**  
**COMPARACIÓN ENTRE VALORES DE TENSIÓN INTERFACIAL CALCULADA Y EXPERIMENTAL PARA EL SISTEMA DECANO/AGUA**

Tensión Interfacial Calculada (dyn/cm)	Tensión Interfacial Experimental (dyn/cm)	Error Calculado (%)
56,47	51,72 (29)	9,18

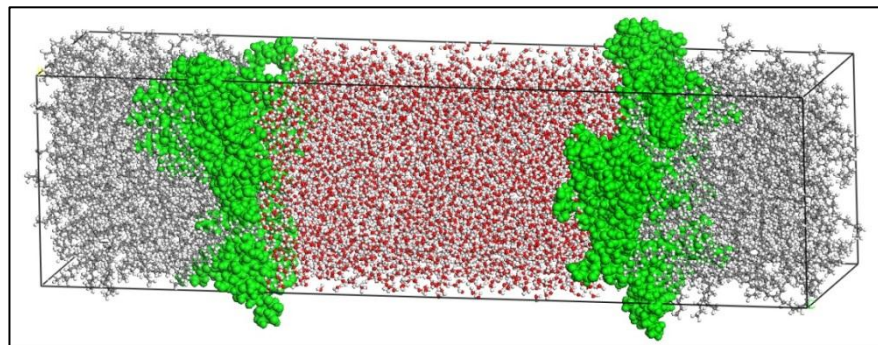
### **5.3 Resultados de Tensión Interfacial Teórica, Energía de Interacción Teórica y Área por Molécula para los Sistemas Agua/Dioscina/Hidrocarburo.**

Para el cálculo de la tensión interfacial se construyen sistemas conformados por un volumen de agua en el centro de la caja de simulación, y un volumen de decano a cada lado de la capa de agua. En cada una de las dos interfases agua/decano se coloca una capa de moléculas de Dioscina cuyo número de moléculas varía en el siguiente orden: 20, 24, 30 y 36 moléculas. La posición de las moléculas de Dioscina es perpendicular a la cara lateral de la capa de agua, tal como se muestra en Figura 5.5.



**FIGURA 5. 5 SISTEMA DECANO/DIOSCINA/AGUA CUANDO EXISTEN 24 MOLÉCULAS DE SAPONINA EN CADA INTERFASE**

Luego de la simulación de producción la configuración final del sistema se observa de la siguiente manera.



**FIGURA 5. 6 CONFIGURACIÓN FINAL DEL SISTEMA DECANO/DIOSCINA/AGUA CON 24 MOLÉCULAS DE SAPONINA EN CADA INTERFASE**

En la Figura 5.6 puede verse como las moléculas de Dioscina en cada interfase sirven como un anclaje entre las moléculas de agua y decano, evitando así la repulsión entre ambas fases. Esta es precisamente la función de un surfactante, lograr una mayor adhesión entre dos fases que antes se repelían entre ellas.

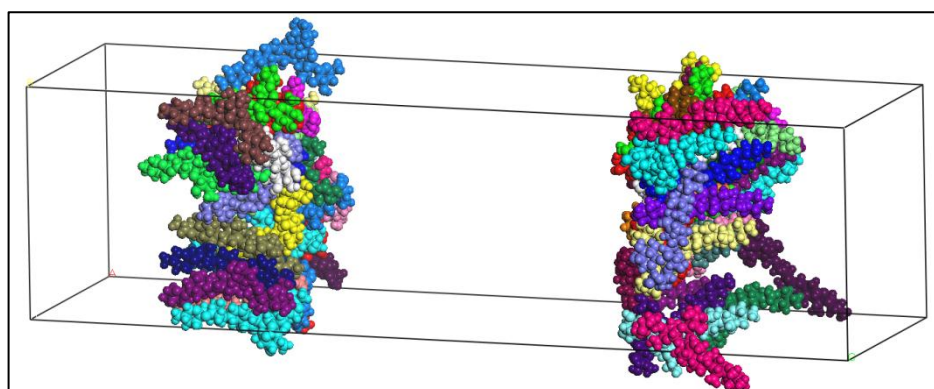


Los resultados de tensión interfacial para los sistemas decano/Dioscina/agua se tabulan en la Tabla 8.

**TABLA 8**  
**RESULTADOS DE TENSIÓN INTERFACIAL PARA LOS SISTEMAS**  
**DECANO/DIOSCINA/AGUA**

Moléculas en la interfase	Lz (nm)	$(P_N - P_L)$ (bar)	Tensión Interfacial (dyn/cm)
20	16,33	54,45	45,04
24	16,48	44,67	37,29
30	16,71	2,70	2,28
36	16,93	3,15	2,70

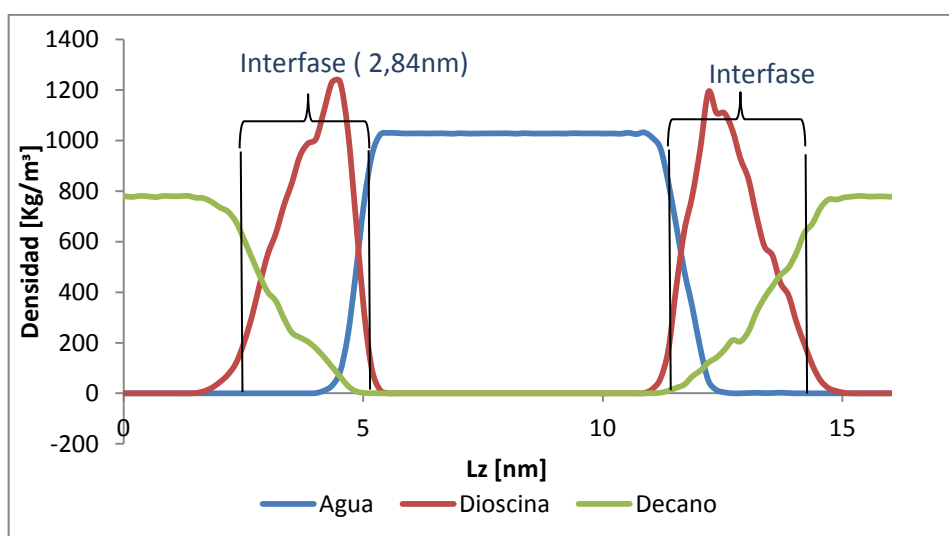
La mínima tensión interfacial entre el decano y el agua se alcanza cuando la monocapa de saponina contiene 30 moléculas de Dioscina.



**FIGURA 5. 7 CONFIGURACIÓN FINAL DE LAS MOLÉCULAS DE**  
**DIOSCINA EN LAS INTERFASES DEL SISTEMA DECANO/AGUA.**  
**MONOCAPA FORMADA POR 30 MOLÉCULAS DE DIOSCINA**

En la Figura 5.7 puede observarse como las moléculas de Dioscina se organizan para cubrir la mayor parte de la superficie del agua. La posición de las moléculas aún se mantiene casi perpendicular a la capa de agua, que no se incluye en esta figura.

A continuación se muestra el perfil de densidades obtenido para el sistema decano/Dioscina/agua con el que se obtiene el menor valor de tensión interfacial.



**FIGURA 5. 8 PERFIL DE DENSIDADES CORRESPONDIENTE AL SISTEMA DECANO/DIOSCINA/AGUA CUANDO SE TIENEN 30 MOLÉCULAS DE DIOSCINA EN CADA INTERFASE**

Comparando las Figuras 5.4 y 5.8 se nota claramente como el ancho de la interfase crece gracias a la presencia de las moléculas de Dioscina en ella. El incremento del ancho de la interfase refleja la acción surfactante que ejercen las moléculas de Dioscina, ya que al adsorberse en la interfase del agua y decano logran una mayor dispersión entre ambas fases.

Después de esto se reportan los resultados de la Energía de Formación de la Interfase (EFI) para los sistemas decano/Dioscina/agua seguido de los valores obtenidos para el parámetro Energía de Interacción o Binding Energy (BE).

**TABLA 9**  
**RESULTADOS DE ENERGÍA DE FORMACIÓN DE INTERFASE PARA LOS SISTEMAS DECANO/DIOSCINA/AGUA**

Moléculas en la interfase	Energía Total del sistema (KJ/mol)	Energía de una molécula de Dioscina (KJ/mol)	Energía del sistema Decano/Agua (KJ/mol)	EFI (J) $\times 10^{-17}$
20	-36713,50	950,69	-61656,40	-1,08
24	-31231,70	950,69	-61656,40	-1,26
30	-23186,10	950,69	-61656,40	-1,54
36	-15070,80	950,69	-61656,40	-1,81

Los valores negativos de EFI indican que no se debe realizar trabajo alguno para formar la monocapa, es decir que el proceso es totalmente espontáneo.

**TABLA 10**

**RESULTADOS DE ENERGÍA DE INTERACCIÓN O BINDING ENERGY CORRESPONDIENTES A LOS SISTEMAS DECANO/DIOSCINA/AGUA**

Moléculas en la interfase	Lx (nm)	Ly (nm)	Área interfacial (m <sup>2</sup> ) *10 <sup>-17</sup>	BE (dyn/cm)
20	4,45	4,45	1,98	-547,81
24	4,50	4,50	2,02	-625,04
30	4,56	4,56	2,07	-742,76
36	4,62	4,62	2,13	-851,95

Los resultados de Energía de Interacción reportados en la Tabla 10 muestran una tendencia decreciente sin alcanzar un valor mínimo. Dado que la mínima tensión interfacial ocurre cuando existen 30 moléculas de Dioscina en la monocapa, la energía de interacción correspondiente a este sistema debería ser el mínimo alcanzado. Sin embargo, se observa que al aumentar la concentración de Dioscina en el sistema la energía de interacción continúa disminuyendo. Esto puede deberse a que la energía cohesiva o de atracción entre las moléculas de Dioscina sea muy grande, y por lo tanto supere el valor de la energía de interacción cada vez que se incrementa el número de

moléculas presente. El parámetro Energía Cohesiva no se estudia en esta investigación pero conviene analizarlo en trabajos futuros para así terminar de comprender el mecanismo por el cual las moléculas de Dioscina se adsorben para reducir la tensión interfacial.

A continuación se incluye también una tabla con los resultados de Área por molécula adsorbida en las interfases de los sistemas decano/Dioscina/agua.

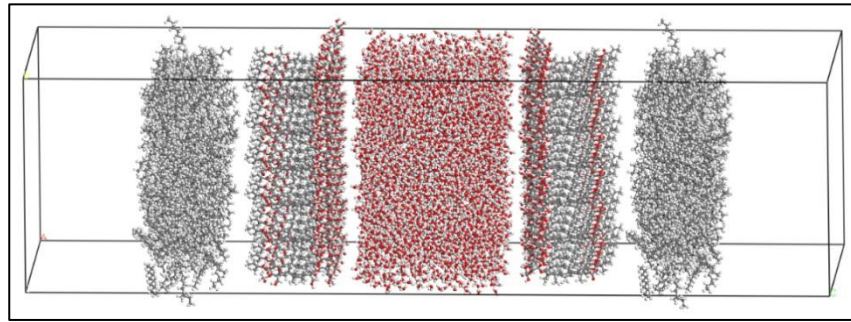
**TABLA 11**  
**RESULTADOS DE ÁREA POR MOLÉCULA PARA LOS SISTEMAS**  
**DECANO/DIOSCINA/AGUA**

Moléculas en la interfase	Área interfacial (nm <sup>2</sup> )	Área por molécula adsorbida (nm <sup>2</sup> )
20	19,84	0,99
24	20,21	0,84
30	20,77	0,69
36	21,32	0,59

Puesto que la tensión interfacial mínima se alcanza cuando se tienen 30 moléculas de Dioscina en la monocapa, el valor óptimo de área por molécula adsorbida debe ser  $0,69 \text{ nm}^2$ , aun cuando para el sistema que contiene 36 moléculas en la interfase el área por molécula adsorbida sea menor.

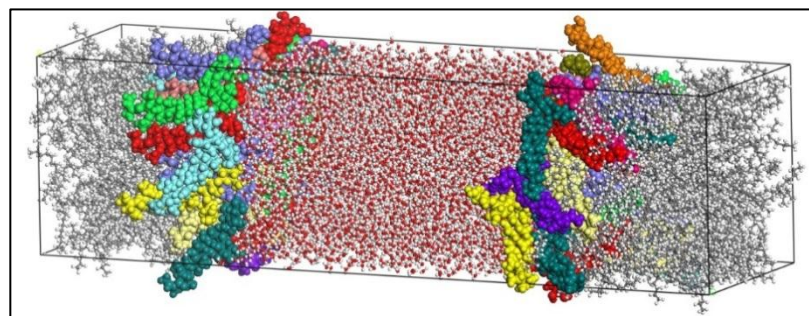
#### **5.4 Resultados de Tensión Interfacial Teórica, Energía de Interacción Teórica, y Área por Molécula para los Sistemas Agua/Escina/Hidrocarburo**

Los sistemas construidos están compuestos por un volumen de agua en el centro de la caja de simulación y dos capas de decano, una a cada lado de la capa de agua. En cada una de las interfases decano/agua se colocan arreglos de moléculas de Escina cuyo número varía en el siguiente orden: 20, 25, 30 y 36 moléculas. Las moléculas de Escina se colocan perpendicularmente a la capa de agua, tal como se aprecia en la Figura 5.9. La capa de agua contiene 4816 moléculas y cada capa de decano contiene 222 moléculas. El tamaño inicial de la caja de simulación es  $6\text{nm} \times 6\text{nm} \times 22\text{nm}$ .



**FIGURA 5. 9 CONFIGURACIÓN INICIAL DEL SISTEMA  
DECANO/ESCINA/AGUA CUANDO HAY 30 MOLÉCULAS DE SAPONINA  
EN CADA INTERFASE**

Al concluir la simulación el sistema luce diferente, las capas tienden a juntarse gracias al efecto de las moléculas de Escina presentes en las interfases. Inicialmente el agua y el decano son inmiscibles pero luego, a causa de la Escina ambas fases se adhieren, tal como se ve en la Figura 5.10.



**FIGURA 5. 10 CONFIGURACIÓN FINAL DEL SISTEMA  
DECANO/ESCINA/AGUA CON 30 MOLÉCULAS DE SAPONINA EN CADA  
INTERFASE**

Ahora se presentan los resultados de tensión interfacial calculada para los sistemas decano/Escina/agua.

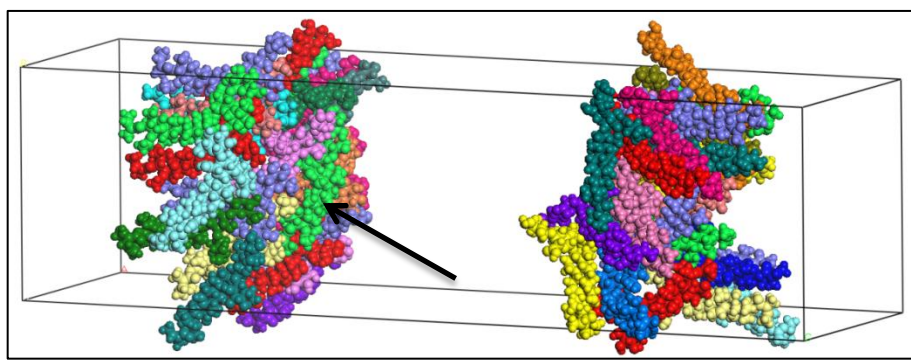
**TABLA 12**  
**RESULTADOS DE TENSIÓN INTERFACIAL PARA LOS SISTEMAS**  
**DECANO/ESCINA/AGUA**

Moléculas en la interfase	Lz (nm)	$(P_N - P_L)$ (bar)	Tensión Interfacial (dyn/cm)
20	16,52	42,99	35,96
25	16,75	1,77	1,50
30	16,99	2,18	1,88
36	19,48	-68,64	-67,72

El valor mínimo de tensión interfacial corresponde al sistema que cuenta con 25 moléculas de Escina en cada interfase. Esto significa que la Escina logra una mayor reducción de la tensión interfacial del sistema decano/agua con un menor número de moléculas de saponina en la interfase, si la comparamos con la Dioscina que alcanza su máxima reducción de este parámetro contando con 30 moléculas de saponina en la monocapa.



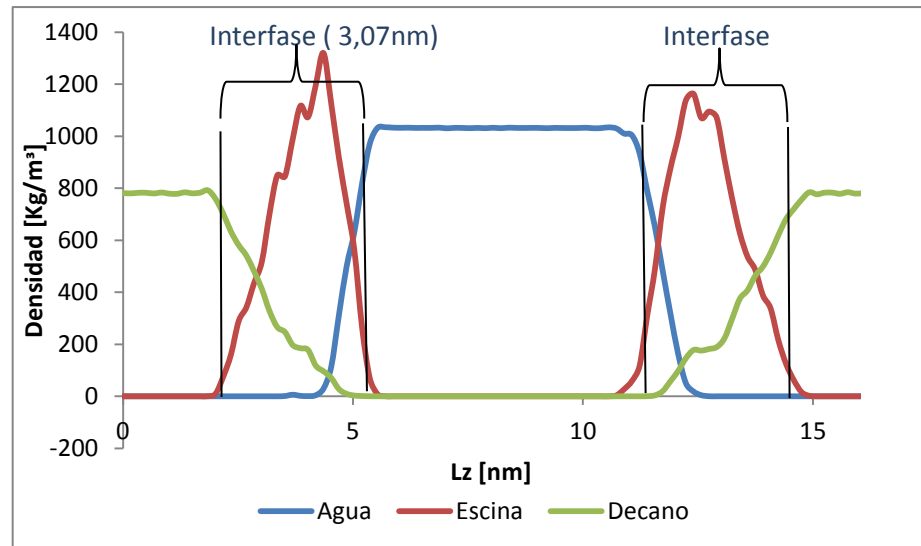
La mayor efectividad de la Escina para reducir la tensión interfacial puede explicarse por el hecho de que esta saponina presenta un mayor número de grupos hidroxilo (OH) en su estructura en comparación con la molécula de Dioscina. Una mayor cantidad de grupos (OH) favorece la formación de más puentes de hidrógeno, incrementando así la acción surfactante de la Escina.



**FIGURA 5. 11 CONFIGURACIÓN FINAL DE LAS MOLÉCULAS DE ESCINA EN LAS INTERFACES DEL SISTEMA DECANO/AGUA. MONOCAPAS FORMADAS POR 25 MOLÉCULAS DE ESCINA**

En la Figura 5.11 puede verse de qué forma se arreglan las moléculas de Escina para cubrir la interfase decano/agua. Inicialmente las moléculas fueron colocadas perpendiculares a la interfase. Al término de la simulación la mayor parte de las moléculas aún tratan de mantener esta posición, de modo que su parte hidrofílica se mantenga en contacto con la fase acuosa mientras su sección hidrofóbica opta por dirigirse hacia la fase del hidrocarburo.

En la Figura 5.12 se presenta el perfil de densidades obtenido para el sistema decano/Escina/agua con el cual se alcanza la menor tensión interfacial.



**FIGURA 5. 12 PERFIL DE DENSIDADES CORRESPONDIENTE AL SISTEMA DECANO/ESCINA/AGUA CON 25 MOLÉCULAS DE ESCINA EN LAS INTERFASES**

Al comparar las Figuras 5.8 y 5.12 se observa que cuando se emplea Escina como surfactante se produce un mayor incremento del ancho de la interfase entre las fases agua y decano, lo que refuerza la evidencia de que la Escina ejerce una acción surfactante más efectiva que la Dioscina.

A continuación se presentan los resultados de Energía de Formación de Interfase (EFI) y Energía de Interacción o Binding Energy (BE) para los sistemas decano/Escina/agua.

**TABLA 13**

**RESULTADOS DE ENERGÍA DE FORMACIÓN DE INTERFASE PARA LOS SISTEMAS DECANO/ESCINA/AGUA**

Moléculas en la interfase	Energía Total del sistema (KJ/mol)	Energía de una molécula de Escina (KJ/mol)	Energía del sistema Decano/Agua (KJ/mol)	EFI (J) $\times 10^{-17}$
20	-30358,4	1202,71	-61656,40	-1,39
25	-21795,4	1202,71	-61656,40	-1,68
30	-13103,9	1202,71	-61656,40	-1,96
36	-31,4459	1202,71	-61656,40	-2,07

**TABLA 14**

**RESULTADOS DE ENERGÍA DE INTERACCIÓN O BINDING ENERGY PARA LOS SISTEMAS DECANO/ESCINA/AGUA**

Moléculas en la interfase	Lx (nm)	Ly (nm)	Área interfacial (m <sup>2</sup> ) $\times 10^{-17}$	BE (dyn/cm)
20	4,50	4,50	2,02	-688,13
25	4,57	4,57	2,08	-806,65
30	4,63	4,63	2,14	-913,85
36	5,31	5,31	2,82	-734,79

El mínimo valor de tensión interfacial se obtiene para el sistema con 25 moléculas de Escina en la monocapa, por lo tanto se esperaría que el resultado mínimo de Energía de Interacción corresponda también a este sistema; pero tal como se reporta en la Tabla 14, para el sistema que contiene 30 moléculas de Escina en la monocapa se obtiene el mínimo resultado de Energía de Interacción.

Al revisar la Tabla 12 se puede ver que los resultados de tensión interfacial calculados para los sistemas con 25 y 30 moléculas de Escina en la monocapa son muy próximos entre ellos (1,50 y 1,88 dyn/cm respectivamente). Puesto que la energía de interacción mínima calculada no corresponde al sistema con 25 moléculas de Escina en la interfase, podría ser que el verdadero valor mínimo de tensión interfacial se obtenga para un sistema con un número entre 25 y 30 moléculas de Escina en la interfase. Lo anterior debe verificarse realizando simulaciones de sistemas decano/Escina/agua que contengan un número de moléculas de saponina que varíe desde 25 a 30, y calculando sus respectivos valores de tensión interfacial y energía de interacción.

A continuación se presentan los resultados del Área por molécula adsorbida en las interfases de los sistemas decano/Escina/agua.

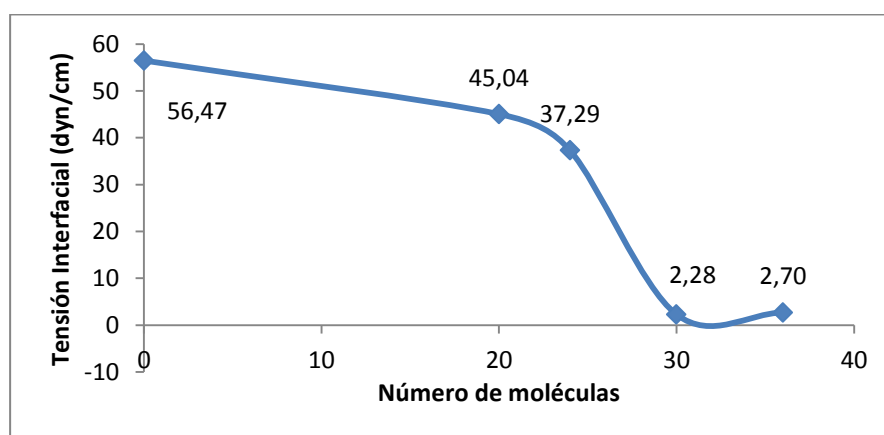
**TABLA 15**  
**RESULTADOS DE ÁREA POR MOLÉCULA ADSORBIDA CORRESPONDIENTES**  
**A LOS SISTEMAS DECANO/ESCINA/AGUA**

Moléculas en la interfase	Área Interfacial (nm <sup>2</sup> )	Área por molécula adsorbida (nm <sup>2</sup> )
20	20,29	1,01
25	20,88	0,84
30	21,46	0,72
36	28,22	0,78

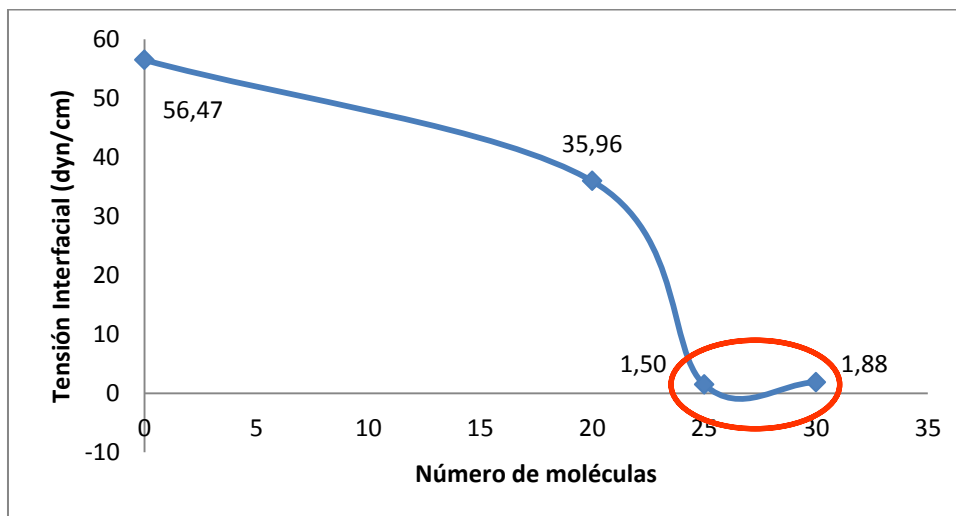
En esta investigación el valor mínimo de tensión interfacial de los sistemas decano/Escina/agua se obtiene cuando existen 25 moléculas de Escina en la interfase, por lo tanto el resultado óptimo de área por molécula debe ser 0,87 nm<sup>2</sup> que es el correspondiente a este sistema. Este resultado es consistente con el valor experimental reportado (0,89 nm<sup>2</sup>) (28).

## 5.5 Gráficas de Tensión Interfacial Teórica Vs. Número de Moléculas de Saponina Adsorbidas en el Interfase para los Sistemas Decano/Dioscina/Agua y Decano/Escina/Agua

En esta sección se presentan las curvas que relacionan los valores de tensión interfacial calculados para los sistemas decano/Dioscina/agua contra el número de moléculas adsorbidas en la interfase. Así mismo se presenta la curva obtenida para los sistemas decano/Escina/agua. Estas curvas se obtienen con la finalidad de tener una mejor visualización de la reducción de tensión interfacial lograda por cada saponina.



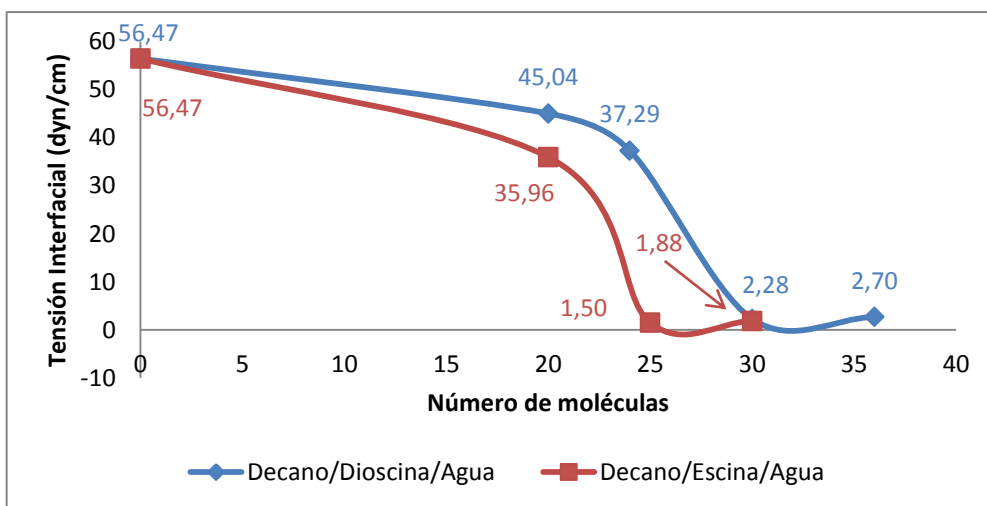
**FIGURA 5. 13 CURVA DE TENSIÓN INTERFACIAL VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE DE LOS SISTEMAS DECANO/DIOSCINA/AGUA**



**FIGURA 5. 14 CURVA DE TENSIÓN INTERFACIAL VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE DE LOS SISTEMAS DECANO/ESCINA/AGUA**

En la Figura 5.14 puede verse que el parámetro Tensión Interfacial alcanza un valor mínimo para un número de moléculas entre 25 y 30.

La gráfica siguiente presenta las dos curvas anteriores con el propósito de mostrar con claridad la diferencia que existe en el efecto de cada una de las saponinas.



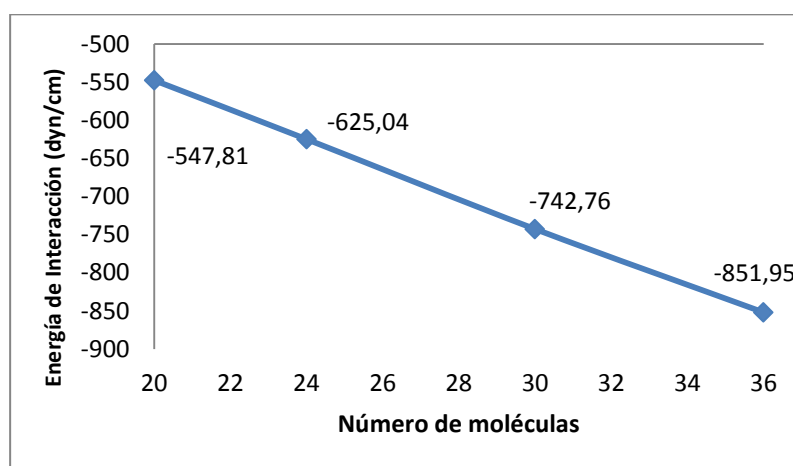
**FIGURA 5. 15 CURVAS DE TENSIÓN INTERFACIAL VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE**

La Figura 5.15 muestra claramente como la Escina logra un mayor decremento de la tensión interfacial del sistema decano /agua comparada con la Dioscina. Además puede observarse que esta saponina consigue un valor mínimo de tensión interfacial con un menor número de moléculas en la interfase que la Dioscina.



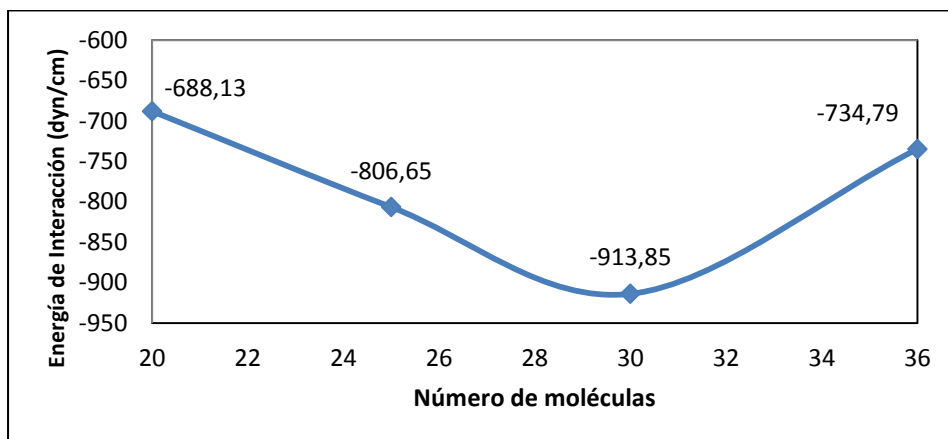
## 5.6 Gráficas de Energía de Interacción Teórica Vs. Número de Moléculas de Saponina Adsorbidas en la Interfase de los Sistemas Decano/Dioscina/Agua y Decano/Escina/Agua

Primero se presenta la curva obtenida para los sistemas decano/Dioscina/agua.

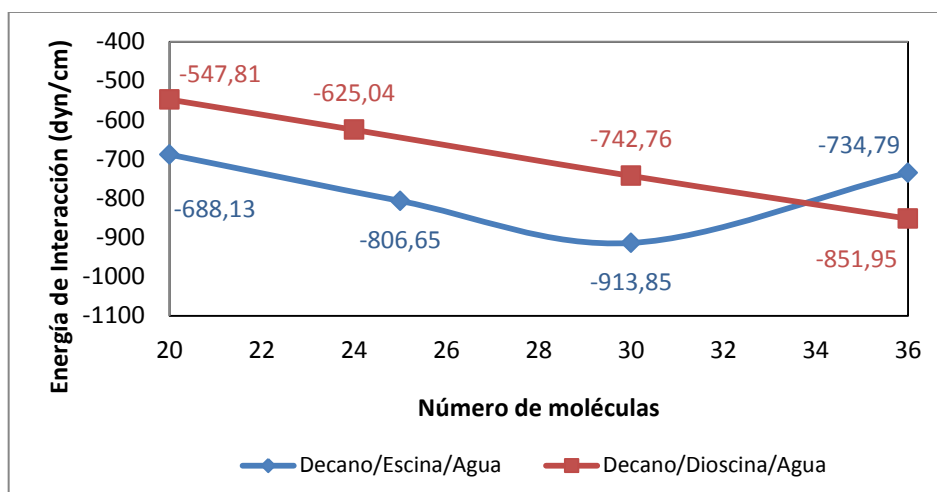


**FIGURA 5. 16 CURVA DE ENERGÍA DE INTERACCIÓN VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE DE LOS SISTEMAS DECANO/DIOSCINA/AGUA**

A continuación se presenta la curva correspondiente a los sistemas decano/Escina/agua.



**FIGURA 5. 17 CURVA DE ENERGÍA DE INTERACCIÓN VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE DE LOS SISTEMAS DECANO/ESCINA/AGUA**

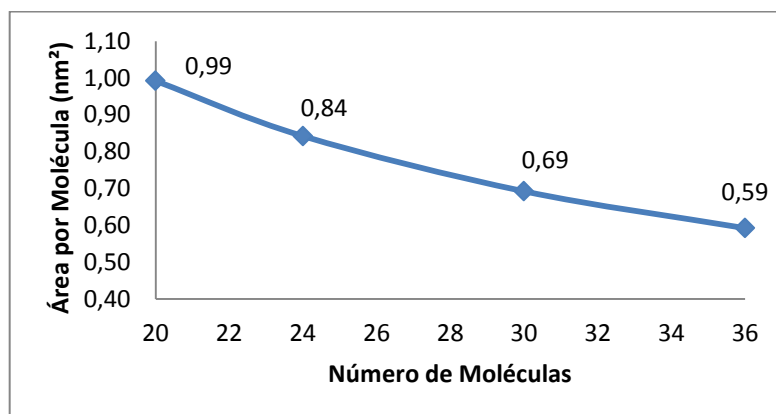


**FIGURA 5. 18 CURVAS DE ENERGÍA DE INTERACCIÓN VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE**

La Figura 5.18 muestra que para los sistemas en los que está presente la Escina, la energía de interacción o Binding Energy es menor comparada con los valores obtenidos para los sistemas que contienen Dioscina. Un menor gasto energético para la adhesión de las fases decano/Escina/agua demuestra que esta saponina tiene un mayor efecto surfactante que la Dioscina.

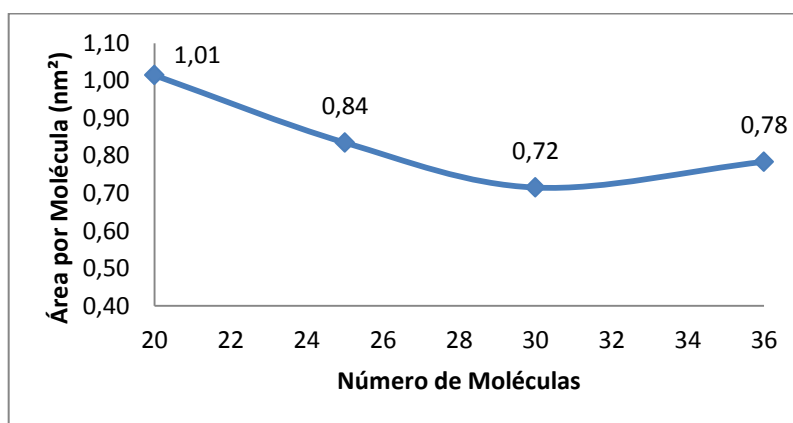
#### **5.7 Gráficas de Área por Molécula Vs. Número de Moléculas de Saponina Adsorbidas en la Interfase para los Sistemas Decano/Dioscina/Agua y Decano/Escina/Agua**

La Figura 5.19 corresponde a la curva obtenida para los sistemas decano/Dioscina/agua. En esta curva se observa como el área que ocupa cada molécula de Dioscina en la interfase se va reduciendo conforme se incrementa el número de moléculas en la monocapa.



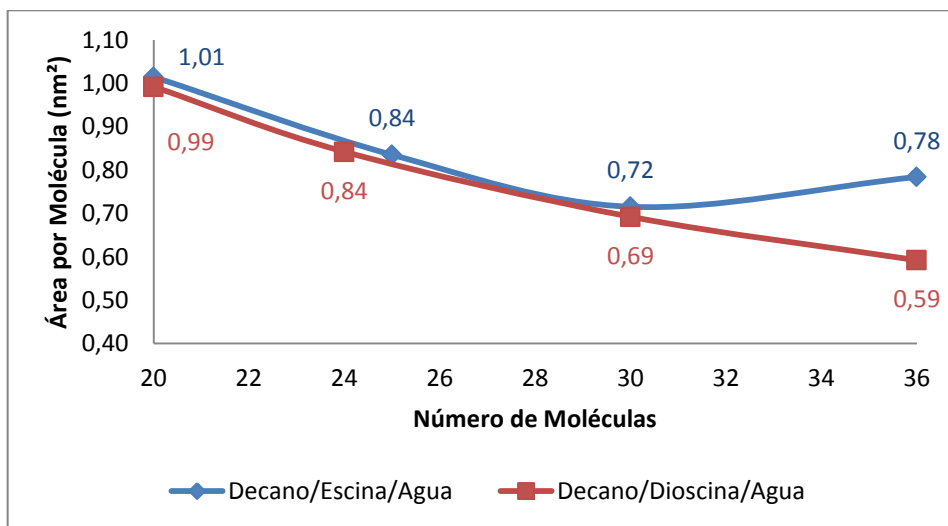
**FIGURA 5. 19 CURVA DE ÁREA POR MOLÉCULA VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE DE LOS SISTEMAS DECANO/DIOSCINA/AGUA**

A continuación se incluye la misma curva pero correspondiente a los sistemas decano/Escina/agua.



**FIGURA 5. 20 CURVA DE ÁREA POR MOLÉCULA VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE DE LOS SISTEMAS DECANO/ESCINA/AGUA**

Para efectos de comparación se presenta también la gráfica que combina las dos últimas curvas mostradas.



**FIGURA 5. 21 CURVA DE ÁREA POR MOLÉCULA VS. NÚMERO DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS EN LA INTERFASE**

Dado que la molécula de Escina tiene un área transversal mayor que la de la molécula de Dioscina, el área de una molécula de Escina adsorbida en la interfase es mayor al área de una molécula de Dioscina que se adsorbe en la misma interfase (decano/agua) y que mantiene una orientación similar; tanto la Escina como la Dioscina permanecen orientadas casi perpendicularmente a la interfase decano/agua. La Figura 5.21 muestra como el área por molécula adsorbida es mayor para el caso de los sistemas que contienen

Escina, en comparación con los sistemas que contienen Dioscina. Además, esta figura también deja ver que en el caso de los sistemas decano/Escina/agua el parámetro área por molécula alcanza un valor mínimo, es decir que ya no pueden adsorberse más moléculas de esta saponina en la interfase. En cambio para los sistemas decano/Dioscina/agua al no alcanzarse un valor mínimo en la curva, puede concluirse que aún pueden adsorberse más moléculas de esta saponina en la interfase.

# CAPÍTULO 6

## 6. OBSERVACIÓN Y ANÁLISIS

### 6.1 Observaciones

- Los resultados de la Tabla 2 en la sección de Resultados muestran que la saponina Dioscina no logra reducir considerablemente la tensión superficial del agua (72,62 dyn/cm) (27). La reducción lograda fue del 17,56% empleando una concentración de Dioscina igual a 0,41 M. En el caso de la saponina Escina se logra una reducción de esta tensión superficial (15,92%) aproximadamente igual a la alcanzada con la Dioscina, pero utilizando una concentración mucho menor, apenas 0,02 M.

- La Tabla 2 muestra el resultado de tensión superficial mínima obtenida para el sistema Dioscina/agua con 24 moléculas de Dioscina en la superficie del agua. Este valor corresponde a la CMC y a mayor concentración de esta saponina, la tensión superficial se espera sea constante; esto no ocurre ya que cuando se emplean 30 y 36 moléculas de Dioscina en la monocapa, la tensión sigue aumentando.
- La Tabla 3 indica que la menor tensión superficial alcanzada con la saponina Escina se logra cuando se cuenta con apenas una molécula en la superficie del agua. Este resultado es extraño ya que se necesita de varias moléculas para formar una monocapa que cubra la superficie y así reducir la tensión superficial del agua.
- La Tabla 6 presenta el valor de tensión interfacial calculado para el sistema decano/agua. En la Tabla 7 se compara este valor con el resultado experimental reportado en la bibliografía obteniéndose un error igual al 9,18%. Dado que el error es menor al 10% se considera como una buena predicción de tensión interfacial.



- La Figura 5.5 en la sección de Resultados muestra el esquema de un sistema decano/Dioscina/agua antes de iniciar la simulación. Luego se tiene la Figura 5.6 que presenta el mismo sistema pero en su configuración final. Se observa como los espacios vacíos entre fases que se dejaron al construir la caja de simulación se han reducido por completo.
- En las Figuras 5.7 y 5.11 puede verse como las moléculas tanto de Dioscina y Escina permanecen en una orientación casi perpendicular cuando forman la monocapa entre la interfase decano/agua.
- Los resultados de Energía de Interacción para los sistemas decano/Dioscina/agua presentados en la Tabla 10 muestran una tendencia decreciente sin llegar a un valor mínimo. Este parámetro debería alcanzar un mínimo para el sistema con 30 moléculas de Dioscina en la monocapa.
- Tal como se aprecia en las Tablas 8 y 12, la saponina Escina logra una mayor reducción de la tensión interfacial del sistema decano/agua

comparada con la Dioscina, además de que esta reducción la consigue a una menor concentración.

- La Tabla 14 presenta las Energías de Interacción calculadas para los sistemas decano/Escina/agua. En ella se observa que este parámetro alcanza su valor mínimo para el sistema con 30 moléculas de Escina en la monocapa. Dado que la tensión interfacial mínima para estos sistemas se alcanza cuando existen 25 moléculas de Escina en la monocapa se esperaría que la energía de interacción mínima corresponda también a este sistema.

## **6.2 Discusión y Análisis de Resultados**

- Que la saponina Escina logre reducir la tensión superficial del agua a un valor similar al alcanzado con la Dioscina pero utilizando una concentración mucho menor se justifica por el hecho de que la molécula de Escina cuenta con un mayor número de grupos hidroxilo (OH) en su estructura. Esto permite una mayor formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de Escina y el agua en comparación con la cantidad formada en el caso de la Dioscina; el resultado de lo antes expuesto es una mayor acción surfactante.

- Una vez alcanzada la CMC para la Dioscina en los sistemas Dioscina/agua se ve que a mayor concentración de la saponina, la tensión continúa creciendo. Esto se debe a que se requieren tiempos de simulación sumamente largos para permitir que las moléculas de Dioscina que no se han adsorbido en la monocapa pasen al solvente y se agreguen como micelas. Con los tiempos de simulación utilizados en esta investigación las moléculas de saponina solo alcanzan a adherirse en la monocapa sin adsorberse realmente y produciendo un ensanchamiento de la misma que resulta en una mayor Tensión Interfacial que la alcanzada con la CMC.
- Que se haya obtenido un valor de tensión superficial mínima para el sistema Escina/agua con apenas una molécula de saponina en la superficie del solvente es una clara evidencia de un error en la planeación del experimento. Para esta saponina las concentraciones necesarias para reducir la tensión superficial del agua son muy pequeñas, su CMC es de apenas 0,00078 M (28). Las concentraciones de Escina utilizadas son demasiado altas y esto conlleva a que no se haya obtenido el verdadero valor de tensión interfacial mínima.

- Existe consistencia entre el resultado de tensión interfacial calculado para el sistema decano/agua y el resultado experimental reportado. Esto demuestra que la simulación por Dinámica Molecular es efectiva para recrear este tipo de interfases.
- Al construir los sistemas decano/Dioscina/agua y decano/Escina/agua es necesario dejar cierto espacio vacío entre las fases para evitar la repulsión intermolecular y poder incluir el número de moléculas deseado. Una vez terminada las simulaciones estos espacios se reducen por completo; esto sucede gracias a que durante las simulaciones realizadas con ensamble NPT el volumen de cada sistema se reajusta manteniendo el valor de presión total constante. Así se consigue que cada una de las fases incluidas en el sistema alcance su densidad correcta.
- La orientación que buscan las moléculas de Dioscina y Escina respectivamente al formar la monocapa en la interfase decano/agua es casi perpendicular porque al ser moléculas anfifílicas buscan que su extremo hidrofílico esté siempre en contacto con la fase acuosa mientras su parte hidrofóbica se dirige hacia la fase oleosa.

- Para los sistemas decano/Dioscina/agua el parámetro Energía de Interacción siempre decrece sin llegar a un valor mínimo. Esto puede deberse a que la energía de Cohesión entre las moléculas de Dioscina sea muy grande y supere por mucho a la energía de interacción cada que su número aumente, pero no puede afirmarse a ciencia cierta porque la energía cohesiva no se considera para este trabajo.
- Una vez más se evidencia que la saponina Escina es más efectiva que la Dioscina como surfactante. Esto se justifica por el hecho de que la Escina cuenta con un mayor número de grupos (OH) disponibles para la formación de puentes de hidrógeno.
- En los sistemas decano/Escina/agua se obtienen valores de tensión interfacial muy cercanos 1,50 dyn/cm y 1,88 dyn/cm para los sistemas con 25 y 30 moléculas de Escina respectivamente. El valor de energía de interacción mínimo calculado corresponde al sistema con 30 moléculas de Escina en la monocapa. Dado que los parámetros energía de interacción y tensión interfacial no coinciden en sus valores mínimos para un mismo sistema, es de esperarse que exista una concentración entre 25 y 30 moléculas de Escina en la monocapa que

alcance una mayor reducción de la tensión interfacial del sistema decano/agua.

# CAPÍTULO 7

## 7. NOTAS FINALES

### 7.1 Conclusiones

- El valor de tensión interfacial calculado (56,47 dyn/cm) para el sistema decano/agua es bastante próximo al valor experimental reportado (51,72 dyn/cm) (29). Dado que el error obtenido fue menor al 10% se concluye que la simulación por Dinámica Molecular logra recrear de manera efectiva la interfase entre los fluidos agua y decano.

- El valor de tensión superficial mínima calculada para el sistema Dioscina/agua es 59,87 dyn/cm que corresponde al sistema que contiene 24 moléculas de Dioscina en la superficie del agua.
- El valor de tensión superficial mínima calculada para el sistema Escina/agua es 61,06 dyn/cm que corresponde al sistema con 1 molécula de Escina en la superficie. No se obtiene el valor real de tensión superficial mínima debido a que las concentraciones de Escina utilizadas son muy altos.
- El valor mínimo de tensión interfacial para los sistemas decano/Dioscina/agua es 2,28 dyn/cm que se obtiene cuando existen 30 moléculas de Dioscina en la monocapa. Esta saponina consigue una reducción de la tensión interfacial del sistema decano/agua igual a 96,86%.
- El valor mínimo de tensión interfacial calculado para los sistemas decano/Escina/agua es 1,50 dyn/cm que corresponde al sistema construido con 25 moléculas de Escina en la monocapa. Esta



saponina logra una reducción de la tensión interfacial del sistema decano/agua de 97,93%.

- Los valores calculados de Energía de Interacción para los sistemas decano/Escina/agua son menores a los obtenidos para los sistemas decano/Dioscina/agua; esto demuestra que desde el punto de vista energético el proceso de adsorción para las moléculas de Escina es más favorable que para las moléculas de Dioscina, resultando en una mayor efectividad como surfactante.
- El valor óptimo de área por molécula adsorbida para los sistemas decano/Dioscina/agua es igual a  $0,69 \text{ nm}^2$ .
- El valor óptimo de área por molécula adsorbida para los sistemas decano/Escina/agua es igual a  $0,87 \text{ nm}^2$ .

## 7.2 Recomendaciones

- Realizar nuevamente las simulaciones de los sistemas Escina/agua utilizando concentraciones de Escina entre 0,02 M y 0,0006 M. Para lograrlo es necesario que se construya un sistema con un volumen de agua mayor al empleado en este trabajo.
- Considerar la energía cohesiva entre las moléculas de Dioscina para los sistemas decano/Dioscina/agua. Se necesita conocer si esta energía tiene un efecto considerable sobre el proceso de adsorción de las moléculas de Dioscina en la interfase decano/agua.

## 7.3 Trabajos a futuro

- Repetir las simulaciones de los sistemas decano/Dioscina/agua y decano/Escina/agua combinando cada saponina con sal o algún alcohol para determinar si se pueden lograr una reducción de la tensión interfacial aun mayor a la obtenida en esta investigación.

- Realizar nuevas simulaciones para sistemas decano/Escina/agua que contengan entre 25 y 30 moléculas de Escina en la monocapa, esto para determinar si aún se puede lograr una mayor reducción interfacial entre el decano y el agua.
- Realizar simulaciones fijando valores de presión y temperatura propios de un pozo petrolero para acercar los resultados a la realidad de un proceso de extracción de crudo.

## GLOSARIO

**Acilado.-** Estado de una molécula luego del proceso químico de acilación, por el cual se le agrega un grupo acilo (R-CO-).

**Esteroidal.-** Molécula que contiene un esteroide, que es un compuesto orgánico que consta de cuatro anillos fusionados, tres de ellos formados por 6 átomos de carbono y uno formado por 5 átomos de carbono.

**Glicósido.-** Compuesto químico formado por un grupo azúcar y un grupo no sacárido denominado aglicona.

**Secretar.-** Proceso de producir y liberar una sustancia. Segregar.

**Triterpenos.-** Corresponde a los terpenos de 30 carbonos, que se generan por la unión cabeza con cabeza de dos cadenas que cuentan con 15 átomos de carbono en cada una de ellas.

## **ANEXOS**

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Schramm, Laurier L.** *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Cambridge : Cambridge University Press, 2000. 0 521 64067 9 .
2. **Rosen, Milton J.** *Surfactants and Interfacial Phenomena*. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2004. 0-471-47818-0.
3. **Salager, Jean- Louis.** Cuaderno FIRP S300-A. *Surfactantes Tipos y Usos*. Universidad de Los Andes, Merida, Venezuela : s.n., 2002.
4. **Abdallah, Wael, y otros, y otros.** www.slb.com. [En línea] 2007. [Citado el: 21 de 12 de 2014.]  
  
[https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield\\_review/spanish07/aut07/p44\\_61.pdf](https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish07/aut07/p44_61.pdf).
5. *Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing.* **Kingsley, Urum y Turgay, Pekdemir.** s.l. : Elsevier Ltd. , 2004, Chemosphere, págs. 1139-1150. 10.1016/j.chemosphere.2004.07.048.
6. **Hostettmann, K. y Marston, A.** *Chemistry and Pharmacology of Natural Products: Saponins*. Cambridge : Cambridge University Press, 1995.
7. *A green and efficient protocol for industrial-scale preparation of dioscin from Dioscorea nipponica Makino by two-step macroporous resin column chromatography.* **Lianhong, Yin, y otros, y otros.** 2010, Chemical Engineering Journal, págs. 281-289.
8. *Dioscin, a natural steroid saponin, shows remarkable protective effect against acetaminophen-induced damage in vitro and in vivo.* **Xiaoming, Zhao, y otros, y otros.** 2012, Toxicology Letters, págs. 69-80.
9. *Anti-inflammatory studies of yam (Dioscorea esculenta) extract on wistar rats.* **Olayemi, J.O. y Ajaiyeoba, E. O.** 2007, Vol. 6.

10. **Sabina, Adolfo.** Globedia. [En línea] 24 de 04 de 2012. [Citado el: 30 de 03 de 2015.] <http://ec.globedia.com/usos-tradicionales-plantas-genero-dioscorea>.
11. *Aescin: Pharmacology, pharmacokinetics and therapeutic profile.* **Sirtori, Cesare R.** 3, 2001, Pharmacological Research, Vol. 44, págs. 183-193.
12. **U.S. Pharmacopeial Convention.** www.usp.org. [En línea] 02 de 06 de 2010. [Citado el: 20 de 02 de 2015.]  
<http://www.usp.org/pdf/EN/referenceStandards/msds/1249202.pdf>.
13. **Helmenstine, Anne Marie.** about education. [En línea] 28 de 08 de 2014. [Citado el: 21 de 02 de 2015.]  
<http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---A/Angelic-Acid.htm#step-heading>.
14. *Preparation, Purification and Regioselective Functionalization of Protoescigenin-The Main Aglycone of Escin Complex.* **Gruza, Mariuz M., y otros, y otros.** 15 de 04 de 2013, Molecules, págs. 4389-4402. 10.3390.
15. *Introduction to Molecular Dynamics Simulation.* **Allen, Michael P.** Jülich : s.n., 2004, Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins, Vol. 23, págs. 1-28. 3-00-012641-4.
16. **Stote, R., y otros, y otros.** Molecular Dynamics Simulations CHARMM. [En línea] 26 de 10 de 1999. [Citado el: 26 de 03 de 2015.] [http://www.ch.embnet.org/MD\\_tutorial/pages/MD.Part1.html](http://www.ch.embnet.org/MD_tutorial/pages/MD.Part1.html).
17. *Molecular Dynamics Simulations of Oil Solubilization in Surfactant Solutions.* **Karaborni, S., y otros, y otros.** 5, Amsterdam : ACS Publications, 05 de 1993, Langmuir, Vol. 9, págs. 1175-1178. 10.1021/la00029a004.
18. **Rapaport, D. C.** *The Art of Molecular Dynamics Simulation.* Cambridge : Cambridge University Press, 2004. 0 521 82568 7.
19. *Hemolytic mechanism of dioscin proposed by molecular dynamics simulations.* **Lin, F. y Wang, R.** 1, Shanghai : Springer-Verlag 2009, 2010, Journal of Molecular Modeling, Vol. 16, págs. 107-118. 10.1007/s00894-009-0523-0.

20. *Atomic Model and Micelle Dynamics of QS-21 Saponin*. **Pedebos, C., y otros, y otros**. 2014, *Molecules*, Vol. 19, págs. 3744-3760. 10.3390/molecules19033744.
21. *A New Type of Surfactant for Enhanced Oil Recovery*. **Pordel Shahri, M., Shadizadeh, S. R. y Jamialahmadi, M.** 6, Abadan : Taylor & Francis, 02 de 02 de 2012, *Petroleum Science and Technology*, Vol. 30, págs. 585-593. 10.1080/10916466.2010.489093.
22. *Molecular Dynamics Study of a Surfactant-Mediated Decane-Water Interface Effect of Molecular Architecture of Alkyl Benzene Sulfonate*. **Jang, S. otros, y otros**. 32, s.l. : ACS Publications, 07 de 10 de 2004, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, págs. 12130-12140. 10.1021/jp048773n.
23. MBendi: Information Services. [En línea] 2015. [Citado el: 07 de 04 de 2015.] <http://www.mbendi.com/indy/oilg/ogds/sa/ec/index.htm>.
24. Automated Topology Builder. *ATB*. [En línea] 2.1. <http://compbio.biosci.uq.edu.au/atb/>.
25. **Apol, Emile, y otros, y otros**. GROMACS. [En línea] 15 de 12 de 2014. <http://www.gromacs.org/Documentation/Manual>.
26. *Molecular Dynamics Simulations of DPPC/CTAB Monolayers at the Air/Water Interface*. **Liu, Bin, Hoopes, Matthew I. y Karttunen, Mikko**. 40, Waterloo : ACS Publications, 15 de 09 de 2014, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 118, págs. 11723-11737. 10.1021/jp5050892.
27. *International Tables of the Surface Tension of Water*. **Vargaftik, N. B., Volkov, B. N. y Voljak, L. D.** 3, Moscow : J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 12. 0047-2689/83/030817-04.
28. *Characterization of Aescin as a Biosurfactant for Environmental Remediation*. **Pekdemir, Turgay, Ishigami, Yutaka y Uchiyama, Hiroo**. 3, s.l. : AOCS Press, 07 de 1999, *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 2, págs. 337 - 341. S1097.
29. **Zeppieri, S., Rodriguez, J. y de Ramos, A.** 2001, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 46, pág. 1086.