

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la
Producción.

"Estudio de Sinergismo entre Surfactantes Iónicos y No-Iónicos:
Dinámica Mesoscópica de Sulfonatos de Alquilbenceno Sódico
y Alcohol Lauril Polioxietileno (9) Éter en la Interfase
Hidrocarburo/Agua. "

TRABAJO FINAL DE GRADUACIÓN

Tesis de Grado

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO MECÁNICO

Presentada por:

José Alejandro Martiz Chalen

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2015



AGRADECIMIENTO

Al Ph.D. Yosslen Aray por su gran dedicación y entrega en pos de mi desarrollo humano, académico y profesional.

A mis compañeros y profesores del laboratorio de simulaciones de ESPOL (SIMULAB). Ricardo y Samantha por la ayuda aportada al desarrollo de mi tesis de grado.

Al cuerpo docente de la ESPOL por mi formación académica.

DEDICATORIA

A Dios, por el milagro de la vida.

A mis padres, Cecilia y Alejandro por enseñarme el valor de la familia, la honestidad y el cuanto enaltece al hombre el trabajo duro.

A mi eterna compañera Dominique, ejemplo de excelencia y bondad.

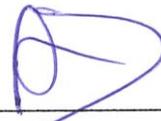
A mis familiares por el cariño y el apoyo hacia todos mis objetivos personales.

A mis amigos por brindarme los mejores momentos a través de mi vida universitaria

TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN



M.Sc. Jorge Duque R.
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE



Ph.D. Yosslen Aray P.
DIRECTOR DEL TFG

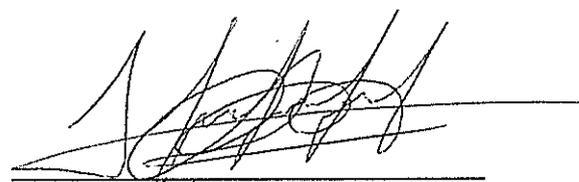


Ing. Mauricio Cornejo M.
VOCAL

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)



José Alejandro Martiz Chalen

RESUMEN

En la recuperación mejorada por métodos químicos se reducen las tensiones interfaciales agua/hidrocarburo y como consecuencia se reducen también las fuerzas capilares que mantienen al crudo en el sustrato; esto se logra mediante el uso de agentes químicos tales como: surfactantes, electrolitos, polímeros solubles, etc. Entender la naturaleza de la interfase agua/crudo y el efecto del surfactante sobre ella es fundamental. Se propone con el presente tema de tesis caracterizar y cuantificar de ser posible, la capacidad de exhibir sinergismo para la reducción de la tensión interfacial, entre un grupo de surfactantes iónicos (sulfonatos de alquilbenceno sódico_ABS-X) y un surfactante no iónico (lauril alcohol polioxietileno (9) éter_LAP-9), esto con el objetivo de promover los estudios en el campo de la recuperación mejorada de crudo por medio del uso de surfactantes.

Mediante el uso de la simulación computacional a escala mesoscópica (Dissipative Particle Dynamics, DPD) se simula el comportamiento micelar del surfactante en agua pura, hasta hallar la concentración de formación de la monocapa del surfactante, que logre la menor tensión interfacial, para luego simular el comportamiento interfacial de los sistemas agua/surfactante/hidrocarburo para una serie de alcanos que van desde el

C_6H_{14} (Hexano) hasta el $C_{14}H_{30}$ (Tetradecano) y verificar la existencia de sinergismo mediante el descenso de la tensión interfacial. Parte fundamental del presente trabajo de tesis, es la reducción de los sistemas moleculares a sistemas mesoscópicos. Dentro de esto, resulta clave la estimación de las interacciones entre estas partículas mesoscópicas 'beads'. Para calcular la más importante de estas, utilizamos la metodología planteada por Groot y Warren(28) basada en la teoría de Flory-Huggins.

Finalmente se construyen y analizan las curvas de tensión interfacial en función de los diferentes alcanos y los perfiles de densidad de los sistemas más representativos. El sinergismo es reportado para el uso de todas las mezclas de surfactantes iónico y no iónico con excepción del sistema ABS-6_LAP-9, el cual demostró un comportamiento antagónico para toda la serie de alcanos utilizados para el desarrollo del presente trabajo de tesis. El máximo sinergismo se obtiene con la mezcla ABS-7_LAP-9, logrando un descenso de la tensión interfacial máximo de 44%, sugiriéndolo como el mejor sistema, entre los reportado para el presente trabajo de tesis. Los sistemas ABS-6_LAP-9 y ABS-8_LAP-9 son los que logran el mayor cambio en el balance hidrofílico lipofílico de la mezcla, produciéndose para el segundo caso un sinergismo para los alcanos de cadena más corta y antagonismo para los alcanos de cadena más larga.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN.....	ii
ÍNDICE GENERAL	iv
ABREVIATURAS	vi
SIMBOLOGÍA.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
ÍNDICE DE PLANOS	xvii
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1	
1. INFORMACIÓN GENERAL	4
1.1 Recuperación Mejorada de Crudo (RMC).....	4
1.2 Anfífilos Tensoactivos o Surfactantes	6
1.3 Termodinámica de Adsorción de Interfase.....	10
1.4 Fenómenos Interfaciales.....	16
1.5 Mezcla de Surfactantes	23
1.6 Química Computacional.....	25

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA	33
2.1 Validación del Método.....	34
2.2 Especies	39
2.3 Detalles de Simulación	46
2.4 Cálculo de Parámetros de Solubilidad	48
2.5 Cálculo de la Concentración Micelar Crítica.....	50
2.6 Perfil de Densidades.....	52
2.7 Cálculo de la Tensión Interfacial	53

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS	59
3.1 Parámetros de Solubilidad.....	59
3.2 Monocapa de Surfactante en la Interfase Agua/Aire	59
3.3 Influencia del Surfactante en la Interfase Agua/Hidrocarburo.	72
3.4 Curva de barrido de alcanos.....	90
3.5 Sinergismo.....	107

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	124
---	-----

APÉNDICES

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
HLB	Balance Hidrofílico-Lipofílico
DPD	Dinámica de Partículas Disipativas
RMC	Recuperación Mejorada de Crudo
ABS-#	Sulfonato de Alquilbenceno Sódico con '#' carbonos en cada grupo alquílico
LAP-9	Alcohol Lauril Polioxietileno (9) éter
COMPASS	Condensed-phase Optimized Molecular Potencial for Atomistic Simulation Studies
NVT	Ensamble Canónico (Número de partículas, volumen y temperatura constante)
CMC	Concentración Micelar Crítica
DM	Dinámica Molecular
DFT	Teoría Funcional de Densidad
CED	Densidad de Energía Cohesiva
MS	Materials Studio
NPT	Ensamble con número de partículas, volumen y temperatura constante
ASC	Curva de Barrido de Alcanos
CG	Graneado grueso

SIMBOLOGÍA

N_2	Nitrógeno molecular
CO_2	Dióxido de carbono
k_b	Constante de Boltzman
γ	Tensión interfacial
NaO_3S	Sulfonato de sodio
C_6H_{13}	Hexil
$C_{12}H_{25}$	Dodecil
w	Trabajo
P	Presión
V	Volumen
A	Área
μ	Potencial Químico
n	Número de elementos presentes en el sistema
T	Temperatura absoluta
S	Entropía
δ	Parámetro de solubilidad
Γ_i	Concentración Superficial
C_i	Concentración Global
a_i	Área por molécula en la interfase
N_a	Número de Avogadro

N	Unidad de Fuerza (Newton)
CH ₂	Monómero Básico de Hidrocarburo
O/W	Formación de Micelas de Aceite en Agua
W/O	Formación de Micelas de Agua en Aceite
G	Energía Libre de Gibbs
N/m	Unidad de Tensión Interfacial
E _d	Energía de Vaporización de Dispersión
E _p	Energía de Vaporización Polar
E _H	Energía de Vaporización de Puente de Hidrógeno
χ_{12}	Parámetro de Interacción de Flory-Huggins
<i>H</i>	Entalpía

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Esquema de pozos en estrella. Un pozo inyector en el centro y cuatro pozos productores alrededor(25).	4
Figura 1. 2. Esquema del proceso de recuperación mejorada con surfactante y polímero (25).	6
Figura 1. 3. Estructura de un surfactante	7
Figura 1. 4. Tipos de surfactante (22)	7
Figura 1. 5. Estructura química del sulfonato de alquilbenceno sódico (ABS-6) (26)	8
Figura 1. 6. Estructura química del Alcohol Lauril Polioxietileno (9) éter (LAP-9) (26)	9
Figura 1. 7. Modelo de interfase de Gibbs (19)	10
Figura 1. 8. Gráfica de tensión interfacial vs concentración del soluto (18)	14
Figura 1. 9. Molécula de surfactante solvatada en agua mostrando ordenamiento de las moléculas alrededor del grupo lipofílico. (27)	16
Figura 1. 10. Estructuras Micelares (27)	17
Figura 1. 11. Formación Típica de la Concentración Micelar Crítica de Agentes Tensoactivos (21)	18
Figura 1. 12. Estructura de Micela Esférica (22)	19
Figura 1. 13. Cambio de Propiedades Físicas en la CMC (27)	19
Figura 1. 14. Acción de las Fuerzas Presentes en (a) El Interior de la Fase (b) en el Área Interfacial	21

Figura 1. 15. Proceso de Intercambio entre Micelas (27)	22
Figura 1. 16. Curva de Tensión Interfacial vs. Concentración para Mezcla de Surfactantes con Sinergismo	23
Figura 1. 17. Escalas de las Diferentes Técnicas de Simulación y Diseño Computacional	25
Figura 2. 1. Molécula de Benceno	35
Figura 2. 2. Gráfica de Optimización de Geometría	36
Figura 2. 3. Caja de Simulación de Benceno	36
Figura 2. 4. Modelo del Bead de Etano	40
Figura 2. 5. Modelo (a) Atomístico Graneado y (b)	40
Figura 2. 6. Modelo (a) Atomístico Graneado y (b) Mesoscópico del Tetradecano	41
Figura 2. 7. Modelo de Agua Optimizado	41
Figura 2. 8. Modelo del Bead de Agua	42
Figura 2. 9. Modelo (a) Atomístico Graneado y (b) Mesoscópico del ABS-6	44
Figura 2. 10. Modelo (a) Atomístico Graneado y (b) Mesoscópico del ABS-9	44
Figura 2. 11. Modelo (arriba) Atomístico Graneado y (abajo) Mesoscópico del LAP-9	45
Figura 2. 12. Estado Final de una Simulación DPD	46
Figura 2. 13. Caja de Simulación Minimizada	49

Figura 2. 14. Plantilla de Configuración del Módulo Forcite	50
Figura 3. 1. Micela Inversa Producto de un Sistema Cargado de 1980 Moléculas de Agua y 260 Moléculas de Surfactantes.	61
Figura 3. 2. Esquema Periódico de la Figura 3.1	62
Figura 3. 3. Transición Micela Inversa-Bicapa. Sistema Cargado de 2772 moléculas de agua y 231 Moléculas de surfactantes.	62
Figura 3. 4. Bicapa de ABS-6 formada por 4734 moléculas de agua y 158 moléculas de surfactante	63
Figura 3. 5. Transición Bicapa-Rod formada por 6003 Moléculas de Agua y 111 Moléculas de Surfactante.	64
Figura 3. 6. Rod formado por 6210 Moléculas de Agua y 104 Moléculas de Surfactante	65
Figura 3. 7. Micela Esférica Formada por 7164 moléculas de agua y 68 Moléculas de Surfactante	66
Figura 3. 8. Estado final de Simulación con 2000 Pasos DPD de un Sistema (a) Sin Carga, (b) Con Carga	68
Figura 3. 9. Micela Inversa Formada por 2564 moléculas de agua y 143 Moléculas de Surfactante (LAP-9)	71
Figura 3. 10. Bicapas formadas por (a) 3105 moléculas de agua y 131 Moléculas de Surfactante y por (b) 5715 moléculas de agua y 73 Moléculas de Surfactante.	72

Figura 3. 11. Curva de IFT vs. Concentración de ABS-6	74
Figura 3. 12. Estado final del Sistema SA6/H(1)	75
Figura 3. 13. Estado final del Sistema SA6/H(2)	76
Figura 3. 14. Perfil de Presiones para sistema SA6/H(2)	76
Figura 3. 15. Estado final del Sistema SA6/H(3)	77
Figura 3. 16. Perfil de Presiones para sistema SA6/H(3)	77
Figura 3. 17. Perfil de Densidades para sistema SA6/H(3)	78
Figura 3. 18. Estado final del Sistema SA6/H(4)	79
Figura 3. 19. Perfil de Presiones para sistema SA6/H(4)	79
Figura 3. 20. Perfil de Densidades para sistema SA6/H(4)	80
Figura 3. 21. Curva de IFT vs. Concentración de ABS-7	81
Figura 3. 22. Estado final del Sistema SA7/H(1)	82
Figura 3. 23. Perfil de Presiones para sistema SA7/H(1)	82
Figura 3. 24. Estado final del sistema SA7/H(3)	83
Figura 3. 25. Curva de IFT vs. Concentración de ABS-8	84
Figura 3. 26. Estado final del sistema SA8/H(3)	85
Figura 3. 27. Curva de IFT vs. Concentración de ABS-9	86
Figura 3. 28. Estado Final del Sistema SA9/H(4)	87
Figura 3. 29. Curva de IFT vs. Concentración de LAP-9	88
Figura 3. 30. Estado Final del Sistema LA9/H(3)	90
Figura 3. 31. Estado final de las simulaciones para los sistemas Agua/Hidrocarburo	91

Figura 3. 32. ASC para sistema Agua/Hidrocarburo	92
Figura 3. 33. Perfil de Densidades para sistema Agua/octano	94
Figura 3. 34. ASC para sistema Agua/ABS-6/Hidrocarburo	95
Figura 3. 35. ASC para sistema Agua/ABS-7/Hidrocarburo	97
Figura 3. 36. ASC para sistema Agua/ABS-8/Hidrocarburo	99
Figura 3. 37. ASC para sistema Agua/ABS-9/Hidrocarburo	100
Figura 3. 38. ASC para los Surfactantes Aniónicos Realizada por medio de Simulación DPD	102
Figura 3. 39. ASC para los Surfactantes Aniónicos realizada experimentalmente(26)	103
Figura 3. 40. ASC para sistema Agua/LAP-9/Hidrocarburo	106
Figura 3. 41. Estado Final de la Simulación del Sistema Agua/ABS-6_LAP-9/Hexano	108
Figura 3. 42. Perfil de Densidades para Sistema Agua/ABS-6_LAP-9/Hexano	108
Figura 3. 43. Estado Final de la Simulación del Sistema Agua/ABS-6_LAP-9/Decano	109
Figura 3. 44. Perfil de Densidades para Sistema Agua/ABS-6_LAP-9/Decano	110
Figura 3. 45. Estado Final de la Simulación del Sistema Agua/ABS-7_LAP-9/Octano	111

Figura 3. 46. Perfil de Densidades para Sistema Agua/ABS-7_LAP-9/Octano	111
Figura 3. 47. Esquema de Enlace entre las Moléculas de los Surfactantes No iónico y iónico en la Interfase.	112
Figura 3. 48. ASC para ABS-6 y ABS-6_LAP-9	114
Figura 3. 49. ASC para ABS-7 y ABS-7_LAP-9	116
Figura 3. 50. ASC para ABS-8 y ABS-8_LAP-9	118
Figura 3. 51. ASC para ABS-9 y ABS-9_LAP-9	120
Figura 3. 52. Resultados Experimentales. ASC para Mezcla de Surfactantes (ABS-6, ABS-9) _LAP-9	122
Figura 4. 1. ASC para los Sistemas que Exhiben Sinergismo, Surfactantes Puros y Alcanos	127
Figura 4. 2. Simulación con interfase longitudinal al eje Z	132
Figura 4. 3. Perfil de presiones longitudinal al eje Z	132
Figura 4. 4. Perfil de Densidades longitudinal al eje Z	133
Figura 4. 5. Estado inicial de las simulaciones	134
Figura 4. 6. Perfiles de Presiones para Sistemas formados de manera Aleatoria y con la Interfase Formada	135

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Tabla de Parámetros de Simulación Molecular	37
Tabla 2 Tabla de Resultados	38
Tabla 3 Error en la Densidad	38
Tabla 4 Sistemas Agua- Alcanos	56
Tabla 5 Sulfonato de Alquilbenceno Sódico	57
Tabla 6 Alcohol Lauril Polioxietileno (9) Éter	58
Tabla 7 Colores asignados a los beads en las simulaciones DPD	59
Tabla 8 Barrido de Concentraciones con ABS-6	60
Tabla 9 Barrido de Concentraciones con ABS-6, para sistemas cargados y sin carga.	67
Tabla 10 Barrido de Concentraciones con LAP-9	70
Tabla 11 Tensiones Interfaciales con ABS-6	74
Tabla 12 Tensiones Interfaciales con ABS-7	81
Tabla 13 Tensiones Interfaciales con ABS-8.	84
Tabla 14 Tensiones Interfaciales con ABS-9	86
Tabla 15 Tensiones Interfaciales con LAP-9	88
Tabla 16 Tensiones Interfaciales Agua/Hidrocarburo	92
Tabla 17 Cálculo de error entre metodología experimental y DPD	93
Tabla 18 Tensiones Interfaciales Agua/ABS-6/Hidrocarburo	95
Tabla 19 Tensiones Interfaciales Agua/ABS-7/Hidrocarburo	97
Tabla 20 Tensiones Interfaciales Agua/ABS-8/Hidrocarburo	98

Tabla 21 Tensiones Interfaciales Agua/ABS-9/Hidrocarburo	100
Tabla 22 Tensiones Interfaciales Agua/LAP-9/Hidrocarburo	105
Tabla 23 Proporción Para Simular la Mezcla de Surfactantes	107
Tabla 24 Tensiones Interfaciales para sistema	114
Tabla 25 Tensiones Interfaciales para sistema Agua/ABS-7_LAP-9/Hidrocarburo	116
Tabla 26 Tensiones Interfaciales para sistema Agua/ABS-8_LAP-9/Hidrocarburo	118
Tabla 27 Tensiones Interfaciales para sistema Agua/ABS-9_LAP-9/Hidrocarburo	120
Tabla 28 Cálculo de error entre metodología experimental y DPD	128

ÍNDICE DE PLANOS

INTRODUCCIÓN

Una vez que un yacimiento de crudo ha disminuido sensiblemente la producción, debido al decaimiento de la presión de fondo de pozo, se hace necesaria la utilización de algún método asistido que supla la energía necesaria para el desplazamiento del fluido en la roca. La segunda etapa de la explotación consiste en la inyección de un fluido con un costo menor al del crudo, como son: agua, N_2 y CO_2 , con el fin de aumentar la presión del fondo del pozo y mantener un flujo permanente de producción. Cuando dicho método se vuelve poco rentable, se hace necesario entrar a lo que se conoce como recuperación mejorada de hidrocarburo. Entre los procedimientos de RMC más utilizados se pueden citar la utilización de solventes miscibles con el crudo y la obtención de baja tensión interfacial con soluciones de surfactantes o soluciones alcalinas (1).

En el capítulo 1, se revisa el estado del arte de la recuperación mejorada de crudo, los métodos más utilizados en la actualidad y la justificación para la aplicación de cada uno de ellos. Se describe la naturaleza de los Anfífilos tensoactivos, específicamente los surfactantes, estudiando la formación de micelas, las estructuras micelares y la termodinámica de adsorción en la

interfase. Se explica mediante fenómenos interfaciales el mecanismo por el cual los surfactantes actúan y logran reducir la tensión interfacial. Se estudia el comportamiento sinérgico o antagónico que produce la mezcla de surfactantes de acuerdo al tipo de surfactante contenido y el balance lipofílico-hidrofílico (HLB) que presentan individualmente. Finalmente se introducen los métodos de simulación computacional como un camino viable para el análisis de los fenómenos interfaciales y el sinergismo.

El Capítulo 2 hace referencia a la metodología que se usa para las simulaciones, realizando una validación de los métodos aplicados, analizando las especies a utilizar tanto para la simulación atomística de los parámetros de solubilidad, como en la dinámica disipativa de partículas (DPD) en la simulación mesoscópica.

En el Capítulo 3, se detallan los resultados obtenidos de las diferentes simulaciones. Se reportan los parámetros de solubilidad, los cuales son el resultado de cálculos atomísticos de cada grupo (beads o perlas DPD) que conforma el surfactante. Un punto importante que se trata en este Capítulo

es la interacción del surfactante con el agua, de esta forma se estudia la estructura micelar formada, el efecto de la carga sobre la formación del agregado micelar y la concentración a la cual se forma la monocapa de surfactante. Del mismo modo se reporta la influencia del surfactante en la interfase hidrocarburo/agua mediante la saturación de la monocapa. Finalmente se estudia el sinergismo entre los surfactantes con una proporción 1:1 y se analizan posibles cambios en la interfase, producto del uso de mezcla de los mismos. Para poder observar el comportamiento de los sistemas en diferentes tipos de hidrocarburos, se utiliza la curva de barrido de alcanos para analizar las tensiones interfaciales de estos sistemas con la serie de alcanos más comunes en la composición del crudo. A esto se le conoce simplemente como curva de barrido de alcano.

Finalmente en el Capítulo 4, se hace una comparación de los resultados y métodos, con aquellos reportados en la literatura, así como también se analizan algunos gráficos, tendencias y simulaciones para las conclusiones del trabajo de tesis. Se aportan también recomendaciones para trabajos de simulación futuros respecto a estudios interfaciales, formación de estructuras micelares, sinergismo, etc.

CAPÍTULO 1.

1. INFORMACIÓN GENERAL

1.1 Recuperación Mejorada de Crudo (RMC)

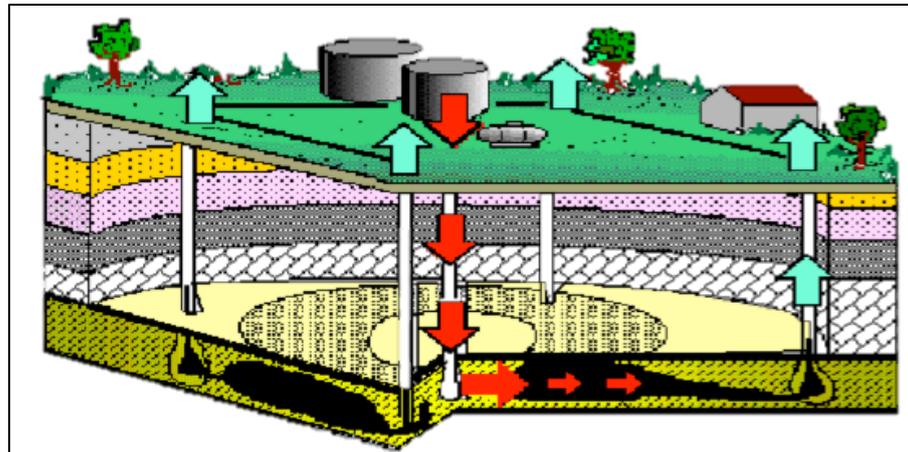


FIGURA 1. 1. ESQUEMA DE POZOS EN ESTRELLA. UN POZO INYECTOR EN EL CENTRO Y CUATRO POZOS PRODUCTORES ALREDEDOR(25).

A medida que el crudo se extrae del yacimiento, los métodos de recuperación primaria y secundaria se vuelven inefectivos o poco rentables, debido a la presencia de fuerzas capilares. Otro factor que disminuye la eficiencia de los dos primeros métodos de recuperación es la escala del yacimiento. Existen ciertas zonas en las cuales el fluido inyectado no penetra, por la baja permeabilidad o a la existencia de caminos preferenciales.

La recuperación mejorada tiene como objetivo aumentar la eficiencia del desplazamiento del crudo mediante: la reducción de las fuerzas capilares, la eliminación de los caminos preferenciales y el cambio de las propiedades fisicoquímicas del medio. También se puede mejorar la eficiencia del barrido, reduciendo la viscosidad del crudo o aumentando la del agua con polímeros hidrosolubles y taponamiento de los caminos preferenciales.

Entre los métodos más utilizados en recuperación mejorada se encuentran la inyección de soluciones con surfactantes ya que muestran ventajas como: baja tensión interfacial, buen manejo de la tasa de reposición de la solución y del avance.

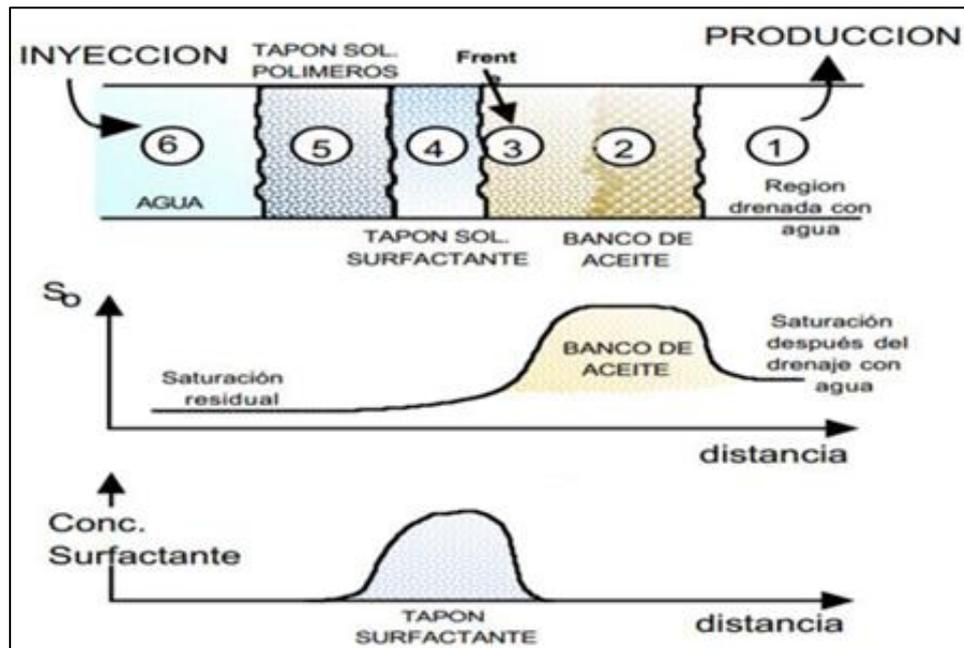


FIGURA 1. 2. ESQUEMA DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN MEJORADA CON SURFACTANTE Y POLÍMERO (25).

1.2 Anfífilos Tensoactivos o Surfactantes

Los surfactantes son moléculas anfífilas, lo que significa que se componen de dos grupos que se comportan de maneras opuestas. Su propiedad más notable radica en que muestran tendencia a adsorberse en la interfase, que no es más que el límite entre dos fases inmiscibles como resultado de su estructura química.

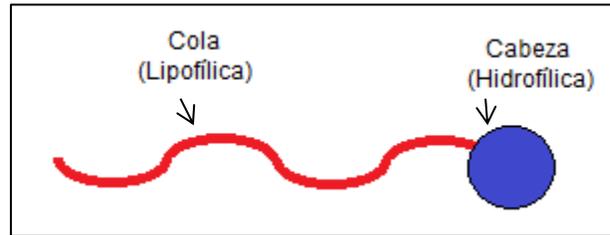


FIGURA 1. 3. ESTRUCTURA DE UN SURFACTANTE

Los surfactante están compuestos por una cabeza con afinidad polar y una cola con afinidad apolar (ver fig. 1.3). La cabeza es soluble en agua por lo que se denomina hidrofílica, mientras que la cola es insolubles en agua y se describe como hidrofóbica o lipofílica. El grupo hidrofílico comúnmente contiene: azufre, fosforo, bromo, oxígeno o nitrógeno, dentro de los grupos funcionales; alcoholes, ésteres, sulfatos, aminas, etc. El grupo lipofílico está compuesto de un hidrocarburo o fluorocarbono de cadena lineal o ramificada que contiene generalmente entre 8 y 20 átomos de carbono.

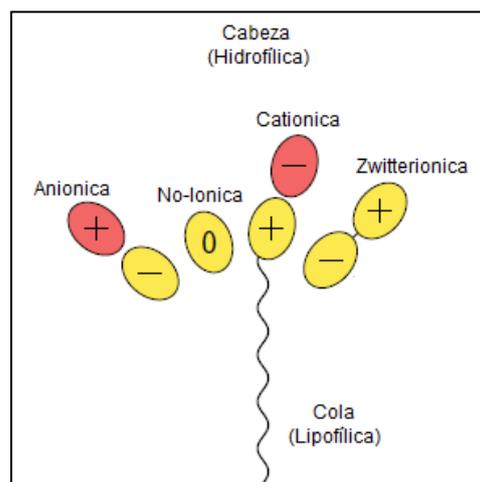


FIGURA 1. 4. TIPOS DE SURFACTANTE (22)

Los surfactantes se clasifican de acuerdo a las características iónicas de su grupo hidrofílico (ver fig. 1.4). En el presente trabajo de tesis se utiliza un grupo de surfactantes aniónicos y un único surfactante no iónico, con el fin de observar su comportamiento individual, compararlo con el comportamiento de la mezcla de ambos y poder concluir un comportamiento sinérgico o antagónico.

Los surfactantes aniónicos se caracterizan por tener su grupo hidrofílico con carga negativa, equilibrado por un ión que puede ser un metal alcalino o un ion amonio cargado positivamente, atado por interacción electrostática a la cabeza del surfactante. Las clases más comunes son; carboxilatos, sulfatos, sulfonatos y fosfatos. Específicamente el sulfonato de alquilbenceno sódico (ver fig. 1.5) tiene la ventaja de producir baja tensión interfacial. Los surfactantes aniónicos representan el mayor porcentaje de surfactantes producidos en el mundo.

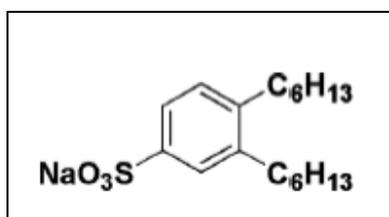
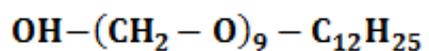


FIGURA 1. 5. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL SULFONATO DE ALQUILBENCENO SÓDICO (ABS-6) (26)

Los surfactantes no-lónicos representan el segundo grupo de mayor importancia con una producción total de alrededor del 37%. Se caracterizan por no ionizarse al entrar en contacto con soluciones acuosas y tienen múltiples aplicaciones como agentes espumantes, humectantes y emulsionantes. Su estructura consta de un grupo fenol, alcohol o amida en su parte hidrofílica. Una de sus principales ventajas se da por su baja sensibilidad a los electrolitos, lo que los hace compatibles y permite usarlos con otros surfactantes en aplicaciones complejas como el sinergismo. La Figura 1.6 muestra la estructura molecular del surfactante no iónico usado en el presente trabajo de tesis.



**FIGURA 1. 6. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL ALCOHOL LAURIL
POLIOXIETILENO (9) ÉTER (LAP-9) (26)**

1.3 Termodinámica de Adsorción de Interfase

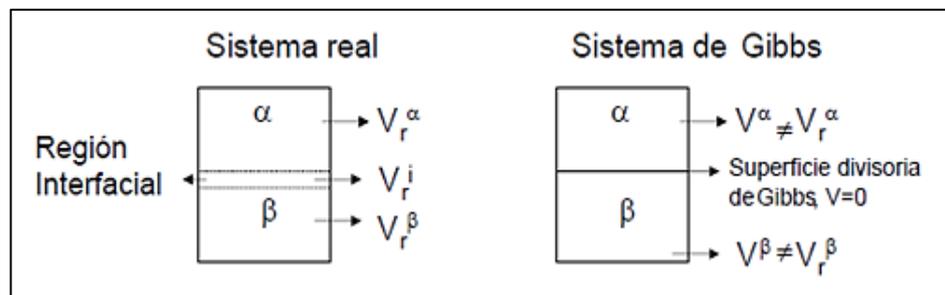


FIGURA 1. 7. MODELO DE INTERFASE DE GIBBS (19)

Para un sistema con capacidad de transferencia de partículas, formado por i componentes, δ fases y termodinámicamente reversible, se tiene que:

$$dw = -PdV + \gamma dA + \sum_{\delta} \sum_i \mu_i^{\delta} dn_i^{\delta} \quad (1)$$

Donde las variables son: trabajo (w), presión (P), volumen (V), tensión interfacial (γ), área (A), el potencial químico (μ) y el número de elementos presentes en el sistema (n). Esta ecuación solo se satisface si, tanto las presiones como el potencial químico de las fases son iguales. $P = P^\alpha = P^\beta$; $\mu = \mu^\alpha = \mu^\beta$.

$$dU - TdS = -PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2)$$

Suponiendo una interfase plana, se sabe que esta ecuación satisface cada una de las fases y las únicas variables universales del sistema son; la presión y el potencial químico. Llevando este estudio a la interfase, considerándola con un volumen nulo según el modelo de Gibbs, se tiene:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (3)$$

Integrando la ecuación para un proceso en el cual el sistema parte de un estado inicial 0 hacia el estado final 1 y asumiendo que en dicho estado todas las propiedades extensivas (U, S, A, n_i) se anulan:

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (4)$$

Considerando el diferencial total de la expresión anterior:

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (5)$$

Las ecuaciones 4 y 5 se satisfacen solo sí:

$$S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \text{ Ecuacion de Superficies} \quad (6)$$

Esto nos indica que los cambios de tensión interfacial, temperatura y composición química no son independientes y deben obedecer esta ecuación.

Se sabe de la ecuación de superficies que los cambios de temperatura, tensión interfacial y potencial químico están relacionados. Entonces, se puede determinar el cambio que se produce en la tensión interfacial al variar la composición química del sistema o la temperatura. Sin embargo se puede simplificar a una sola variable suponiendo un proceso isotérmico ($dT=0$).

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i ; \text{Isoterma de Adsorción de Gibbs} \quad (7)$$

Donde $\Gamma_i = n_i^{\sigma}/A$ representa la concentración superficial del componente i. Para el presente caso se define como la concentración por unidad de área en la interfase (ver fig. 1.7). La ecuación relaciona, como el cambio de la concentración interfacial con el potencial químico de los componentes, provoca cambios en la tensión interfacial. Esto es fundamental para todos los procesos de adsorción donde se forme una monocapa en equilibrio entre fases inmiscibles.

La concentración superficial de solutos tensoactivos (Γ_1) idealizada por Gibbs puede ser considerada igual a la concentración real de la superficie, sin que exista un error significativo. Por lo tanto la concentración de agentes tensoactivos en la interfase puede ser determinada a partir de los datos de tensión interfacial, mediante el

uso de la ecuación de Gibbs con algunas modificaciones. Ejemplo, para diluir una solución de un surfactante en un ambiente que no contenga ningún otro agente sólido la concentración superficial (Γ_1) se obtiene como:

$$\Gamma_1 = -\frac{1}{4,606RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log C_1} \right)_T \quad (8)$$

(Γ_1) También puede ser determinada de la pendiente de la gráfica de la tensión interfacial (γ) en función del logaritmo de la concentración (C_1) en un proceso isotérmico.

Por otro lado el área por molécula en la interfase (a_1^S) provee información acerca del grado de empaquetamiento y la orientación de las moléculas del surfactante en la monocapa y se obtiene de la concentración superficial en exceso, con la siguiente relación.

$$a_1^S = \frac{10^{16}}{N_a \Gamma_1} \quad (9)$$

Donde Γ_1 está en mol/cm² y N_a es el número de Avogadro.

De acuerdo a la isoterma de adsorción de Gibbs y los datos de concentración en la interfase, el cambio en la tensión interfacial se da en función de la adsorción de un soluto en la interfase, la misma que puede ser positiva o negativa. Para solventes como el agua, se puede observar dos comportamientos para la gráfica de tensión interfacial vs. Concentración del soluto.

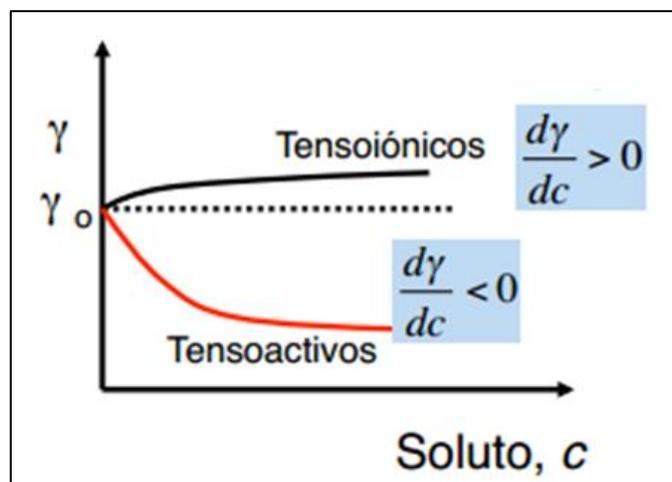


FIGURA 1. 8. GRÁFICA DE TENSIÓN INTERFACIAL VS CONCENTRACIÓN DEL SOLUTO (18)

Las sustancias tensoiónicas son aquellas que no tienen tendencia a adsorberse en la interfase, sino más bien tienen afinidad únicamente por una de las dos fases lo que provoca que aumente su tensión interfacial con el aumento de la concentración (ver fig. 1.8). Un ejemplo podrían ser las sales inorgánicas formando enlaces ion-dipolo o sustancias orgánicas como la fructosa que forman enlaces covalentes.

Por otro lado las sustancias tensoactivas son aquellas que tienden a adsorberse en la interfase, debido a que son parcialmente solubles en el agua. Por ejemplo. Las sustancias orgánicas polares débiles, producen una disminución de tensión interfacial con el aumento de la concentración. Para este estudio nos centraremos en aquellos que presentan una estructura polar (hidrofílica) y apolar (hidrofóbica) a la vez como es el caso de los surfactantes.

La formación de micelas en los surfactantes es considerado como un proceso espontáneo y termodinámicamente estable. Debido al aumento de la entropía (S) producido por el agua, al interactuar con la parte hidrofóbica del surfactante, se da lugar a la interacción entre las colas del surfactante, las mismas que se agrupan hasta eliminar dicha interacción. Caso contrario a lo que ocurre cuando una única molécula de surfactante es solvatada con agua, dicho de otra forma disuelto a una concentración mucho menor.

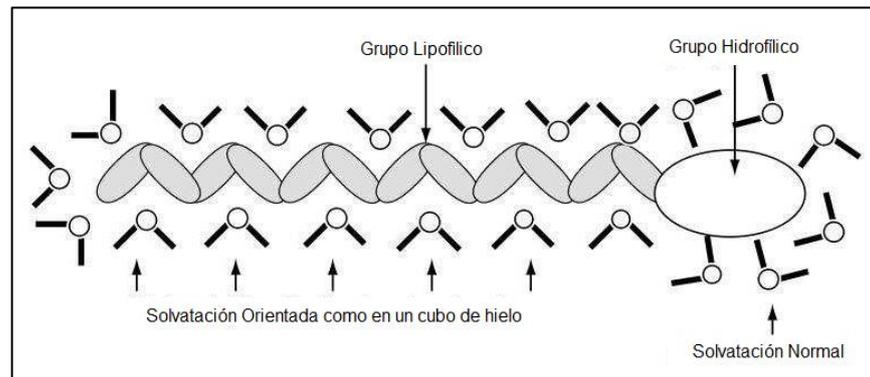


FIGURA 1. 9. MOLÉCULA DE SURFACTANTE SOLVATADA EN AGUA MOSTRANDO ORDENAMIENTO DE LAS MOLÉCULAS ALREDEDOR DEL GRUPO LIPOFÍLICO. (27)

Los surfactantes permiten que su parte polar interaccione fuertemente con las moléculas de agua, mientras que la parte apolar, debido a que perturba la interacción de puente de hidrógeno, queda fuera de la fase acuosa para minimizar la energía del sistema.

1.4 Fenómenos Interfaciales

La característica más importante que tienen los materiales tensoactivos es su capacidad de ser adsorbido en la interfase. Para el desarrollo del presente trabajo de tesis también es necesario saber el mecanismo de agrupamiento y formación de las diferentes estructuras de surfactantes en solución acuosa, conocidas como micelas.

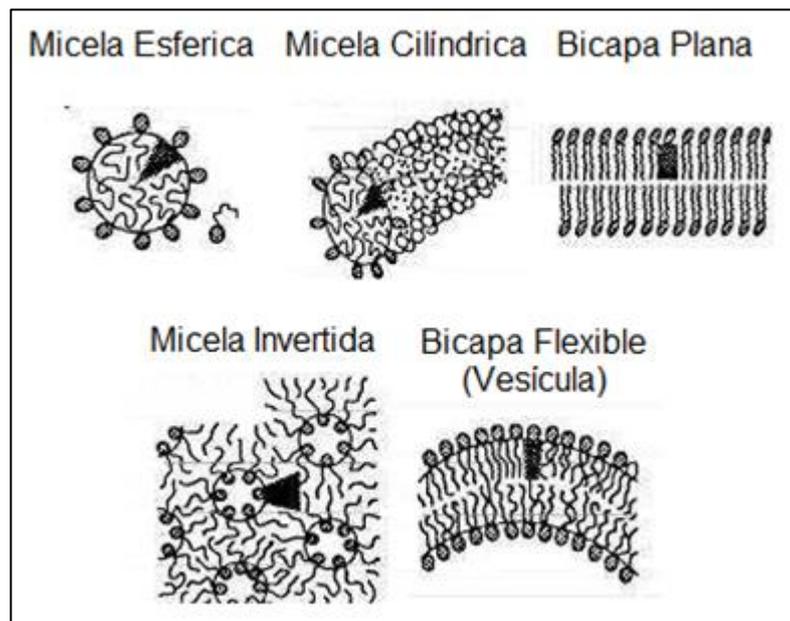


FIGURA 1. 10. ESTRUCTURAS MICELARES (27)

Fenómenos interfaciales como la detergencia y Solubilización dependen de la existencia de este tipo de estructuras en solución, pero también involucra otros fenómenos interfaciales como los cambios de superficie o la reducción de tensión interfacial que no dependen directamente de las micelas.

Cuando las moléculas de surfactante entran en contacto con un medio acuosa se disuelven individualmente y debido a su estructura tensoactiva tienden a adsorberse en la superficie, reduciendo así la energía libre del sistema y logrando la disminución de la tensión superficial a medida que aumenta la concentración del surfactante.

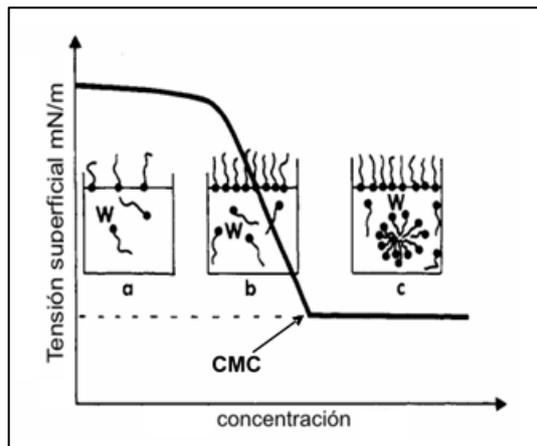


FIGURA 1. 11. FORMACIÓN TÍPICA DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA DE AGENTES TENSOACTIVOS (21)

Sin embargo a una cierta concentración el valor de la tensión se torna constante, lo que significa que la interfase ha alcanzado su valor de saturación y no hay más sitio de adsorción en la misma, dicha concentración es conocida como concentración micelar crítica (CMC) (ver fig. 1.11). La mayoría de los agregados que se logran luego de la CMC son micelas esféricas que agrupan los grupos apolares de los surfactantes en el núcleo de la micela y las cabezas sea cual sea la naturaleza del surfactante se agrupan hacia la fase acuosa (Ver fig. 1.12).

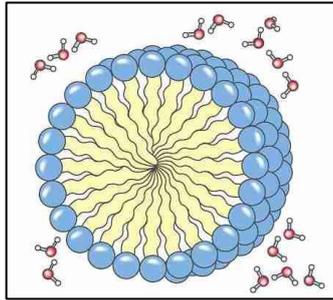


FIGURA 1. 12. ESTRUCTURA DE MICELA ESFÉRICA (22)

La tensión superficial no es la única propiedad que cambia con el aumento de la concentración y que toma un comportamiento diferente una vez alcanzada su saturación superficial en la CMC (Ver fig. 1.13).

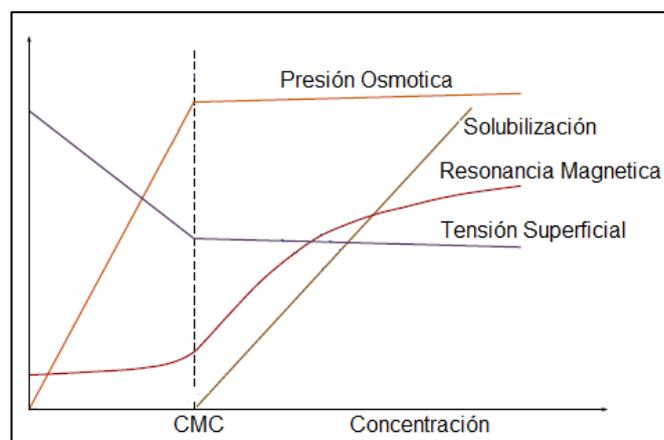


FIGURA 1. 13. CAMBIO DE PROPIEDADES FÍSICAS EN LA CMC (27)

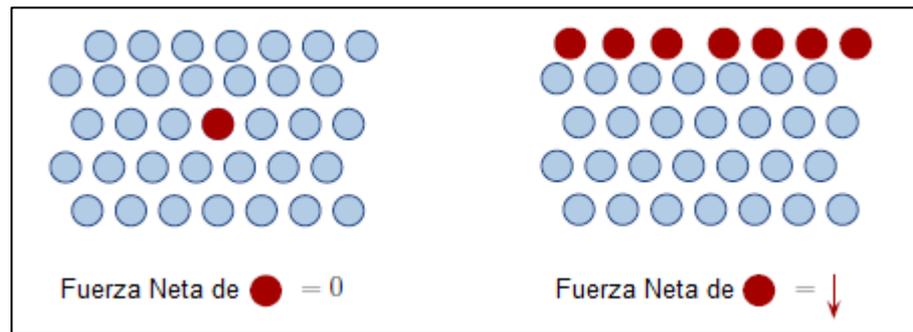
La CMC tiene un valor único para cada surfactante específico, sin embargo este valor depende de las condiciones a las que sea sometido por ejemplo la temperatura o la presencia de electrolitos en el medio acuoso.

El HLB es una característica del surfactante. Se basa en una metodología experimental, la misma que atribuye un número para representar la capacidad que tiene el surfactante para formar micelas estables y si estas micelas son de agua en aceite (W/O) o de aceite en agua (O/W).

El HLB se determina experimentalmente con dos surfactantes de referencia: el ácido oleico (altamente lipofílico) y el oleato de potasio (altamente hidrofílico), para los cuales los números de HLB fueron fijados arbitrariamente en valores de 1 y 20 respectivamente. Se determina el HLB de un surfactante como una regla lineal basada en la fracción molar de la mezcla de los surfactantes de referencia.

$$HLB_S = X_1HLB_{AO} + X_2HLB_{OP} \quad (10)$$

La tensión interfacial se define como el cambio del trabajo o energía libre debido a una contracción del área de la superficie. Esto se produce debido a que las moléculas encuentran su equilibrio en el interior de su fase, por el contrario las moléculas en la interfase están desequilibradas por una fuerza que es normal y proporcional en magnitud a la superficie interfacial. Esta contracción producto de la fuerza es la que da origen a la tensión interfacial.



(a)

(b)

FIGURA 1. 14. ACCIÓN DE LAS FUERZAS PRESENTES EN (a) EL INTERIOR DE LA FASE (b) EN EL ÁREA INTERFACIAL

Debido a que cualquier líquido tiende a reducir su superficie bajo la acción de una fuerza, con el fin de encontrar su equilibrio, cualquier intento de aumentar el área requiere que se realice un trabajo sobre la misma.

$$\gamma = \frac{dw}{dA} = \frac{dG}{dA}; p, T \text{ const.} \quad (11)$$

Termodinámicamente, γ (tensión interfacial) puede ser expresada como la entalpía asociada al cambio de área en un proceso isotérmico e isobárico conocida también como la energía libre de Gibbs. Los tensoactivos, debido a que tienden a adsorberse en la interfase, aumentan enormemente el área de la misma provocando una disminución de la tensión interfacial.

La teoría más acertada acerca de la formación micelar se basa en: el estudio de las geometrías micelares, el mecanismo de agregación e interacción y el espacio ocupado por los grupos hidrofílicos y lipofílicos de las moléculas de surfactante.

Las micelas no son estructuras estáticas; las moléculas de surfactante contenidas en las micelas pueden moverse libremente por la superficie o intercambiarse con las moléculas de otras micelas, agrupando cada vez más monómeros (Ver fig. 1.15).

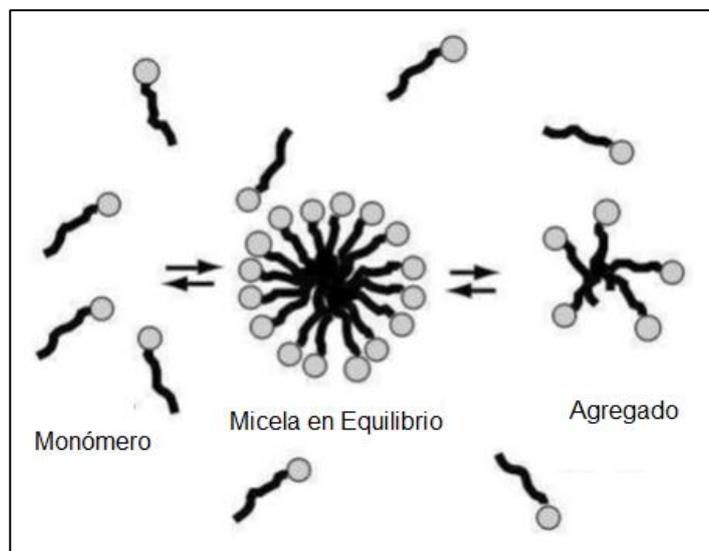


FIGURA 1. 15. PROCESO DE INTERCAMBIO ENTRE MICELAS (27)

1.5 Mezcla de Surfactantes

Se ha demostrado para varias aplicaciones industriales que el uso de una mezcla de surfactante puede producir resultados mejores que los reportados por el uso individual de los mismos; esto se conoce como sinergismo.

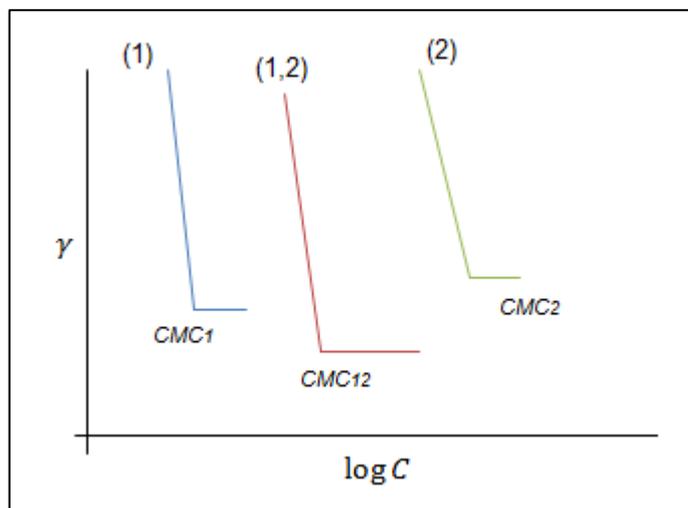


FIGURA 1. 16. CURVA DE TENSIÓN INTERFACIAL VS. CONCENTRACIÓN PARA MEZCLA DE SURFACTANTES CON SINERGISMO

La existencia de relaciones sinérgicas entre ciertos tipos de surfactantes ha sido conocida y utilizada en la industria. Sin embargo, la investigación acerca de sinergismo en términos cuantitativos surge recientemente con la capacidad de estudiar las interacciones entre las moléculas de los tensoactivos.

Cuando se mezclan surfactantes del mismo tipo de carga, las propiedades globales se determinan por dos factores, el surfactante que tiene mayor capacidad superficial activa y aquel que tenga mayor proporción en la mezcla. Por otro lado, si se mezclan surfactantes de diferentes tipos de carga por ejemplo uno catiónico y uno no iónico, existe la posibilidad de que esta mezcla exhiba una conducta sinérgica o antagónica.

Es bien conocido que las interacciones entre las moléculas de surfactante son principalmente electrostáticas. La fuerza de dicha interacción cuando se utiliza mezcla de surfactantes decrece en el siguiente orden, de acuerdo al tipo de surfactantes presentes en la mezcla: catiónico-Aniónico > Aniónico-anfótero > iónico-no iónico > no iónico-no iónico.

1.6 Química Computacional

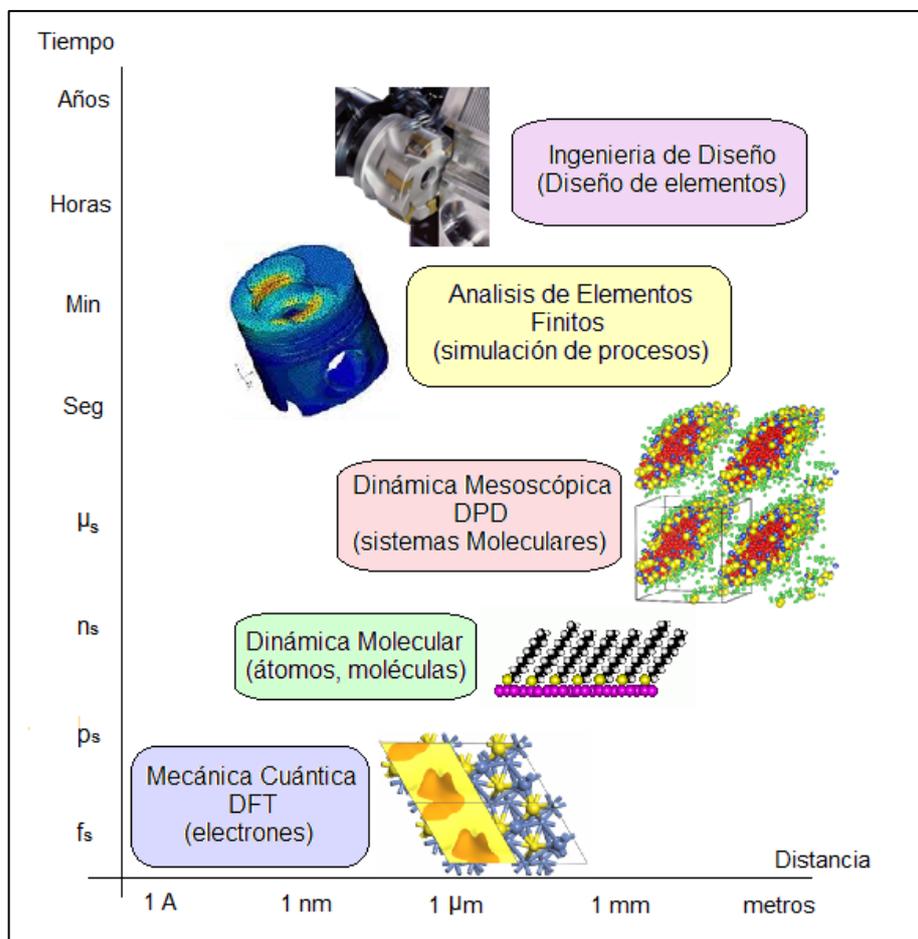


FIGURA 1. 17. ESCALAS DE LAS DIFERENTES TÉCNICAS DE SIMULACIÓN Y DISEÑO COMPUTACIONAL

La dinámica molecular es uno de los mejores métodos de simulación computacional para sistemas atómicos y moleculares. La DM se basa en la resolución de las ecuaciones del movimiento de Newton, donde las contribuciones de la fuerza ocasionada por efectos de corto y de largo alcance, se representa con aproximaciones conocidos como potenciales o campos de fuerza.

Existen muchos campos de fuerza, cuya principal diferencia radica en la formas de calcular la energía resultante del sistema, esto debido a términos y funciones matemáticas que mejoran la parametrización de la ecuación de energía.

De acuerdo al origen de los datos utilizados para la parametrización, los campos de fuerza pueden tener procedencia experimental o de fundamentos mecanocuánticos de primeros principios, como el DFT. Para el desarrollo del presente trabajo de tesis se utiliza el potencial COMPASS, el cual es considerado un potencial híbrido debido a la naturaleza de sus datos para la parametrización, permitiendo una alta precisión en la predicción de propiedades estructurales, vibracionales, termofísicas, etc. La expresión matemática utilizada por el potencial COMPASS, para el cálculo de la energía total del sistema, es la siguiente.

$$\begin{aligned}
E_{\text{total}} = & \sum_b [k_2(b - b_0)^2 + k_3(b - b_0)^3 + k_4(b - b_0)^4] + \\
& \sum_{\theta} [k_2(\theta - \theta_0)^2 + k_3(\theta - \theta_0)^3 + k_4(\theta - \theta_0)^4] + \\
& \sum_{\varphi} [k_1(1 - \cos \varphi) + k_2(1 - \cos 2\varphi) + k_3(1 - \cos 3\varphi)] + \\
& \sum_x k_2 x^2 + \sum_{b,b'} k(b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{b,\theta} k(b - b_0)(\theta - \theta_0) + \\
& \sum_{b,\varphi} (b - b_0)(k_1 \cos \varphi + k_2 \cos 2\varphi + k_3 \cos 3\varphi) + \\
& \sum_{\theta,\varphi} (\theta - \theta_0)(k_1 \cos \varphi + k_2 \cos 2\varphi + k_3 \cos 3\varphi) + \\
& \sum_{\theta,\theta'} k(\theta' - \theta'_0)(\theta - \theta_0) + \\
& \sum_{\theta,\theta',\varphi} k(\theta' - \theta'_0)(\theta - \theta_0) \cos \varphi + \\
& \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \tag{12}
\end{aligned}$$

La energía total se compone de las sumatoria de los términos de interacción enlazante y los no enlazante. Los términos enlazantes representan; las coordenadas internas de enlace (b), el ángulo de enlace (θ), el ángulo de torsión (φ), ángulos fuera de plano (x) y los términos de acoplamiento cruzado, estos últimos son muy importantes

para el estudio de espectros vibracionales. Los dos últimos términos contienen las interacciones que representan los términos no enlazante de tipo electrostática, van der Waals y de Coulomb, indispensable para el cálculo de interacciones entre átomos que no están contenidos en la misma molécula.

Pese a sus numerosas ventajas la dinámica molecular clásica es una técnica computacionalmente muy costosa, por lo que de no disponer de recursos computacionales, no se recomienda para sistemas con tiempos de simulaciones mayores a 50 ns o que contengan más de 3000 átomos. Sin embargo existen técnicas que permiten simplificar los sistemas como el graneado grueso (CG) Y la dinámica disipativa de partículas (DPD), logrando una buena precisión en los resultados y disminuyendo los tiempos de simulación.

La Dinámica disipativa de partículas (DPD) es una técnica de dinámica mesoscópica que permite la simulación de fluidos complejos. La DPD tiene la ventaja de poder representar una molécula como un conjunto de esferas suaves 'beads', donde cada una represente a un determinado conjunto de átomos, logrando así reducir las variables en

el sistema. Inicialmente se expresa la fuerza total de cada perla como la sumatoria de: una fuerza conservativa que actúa como repulsión suave, una fuerza disipativa proporcional a la velocidad relativa de la perla y una fuerza aleatoria necesaria para la termalización del sistema.

$$F_T = \sum_{j \neq i} F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^S \quad (13)$$

Se sabe que en ausencia de la fuerza conservativa, la amplitud de las fuerzas aleatorias (F_{ij}^S) y disipativa (F_{ij}^D) satisfacen una cierta relación de fluctuación-disipación.

$$F_{ij}^D = -\gamma \omega^D(r_{ij})(\hat{r}_{ij} \cdot v_{ij})\hat{r}_{ij}, \quad (14)$$

$$F_{ij}^S = \sigma \omega^S(r_{ij}) \zeta_{ij} \hat{r}_{ij} \quad (15)$$

Con la condición de:

$$\sigma = 2\gamma k_b T \quad (16)$$

Donde σ y γ son parámetros que determinan la interacción entre las fuerzas aleatorias y disipativas, v_{ij} es la diferencia entre las velocidades de las partículas 'i' y 'j', r_{ij} es la distancia entre las partículas 'i' y 'j', ζ es el término de la gaussiana de White-Noise, k_b es

la constante de Boltzman y T es la temperatura. Entonces, dado que ω^D y ω^S cumplen la siguiente igualdad.

$$\omega^D(r) = [\omega^S(r)]^2 \quad (17)$$

Esto nos permite asegurar el equilibrio termodinámico, lo que equivale a una simulación con las fuerzas aleatorias y estocásticas calculadas con ensamblaje canónico NVT.

La contribución más importante en DPD es la relación que tienen las interacciones repulsivas entre los beads y los parámetros de Flory-Huggins (χ) de los grupos atómicos a los cuales estos beads representan. Los valores de χ son calculados mediante los parámetros de solubilidad y estos a su vez con la densidad de energía cohesiva, la misma que puede ser obtenida mediante simulación atomística o por vía experimental.

Finalmente, Grood y Warren (28) establecen que; para minimizar el error en simulaciones DPD es importante que todos los beads que se involucren en la simulación tengan aproximadamente el mismo

volumen y que dicho volumen en promedio sea lo menor posible, para asegurar la interacción entre el mayor número de beads.

La CED se define como la energía de interacción por unidad de volumen y es una medida de la fuerza de atracción mutua entre las moléculas del sistema. Es un concepto ampliamente utilizado en química de polímeros e hidrocarburos debido a la cohesión intermolecular de los monómeros que lo conforman y al interés de conocer el parámetro de solubilidad (δ) de los mismos.

$$CED = \frac{E}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V} \quad (18)$$

Donde V es el volumen molar y E es la energía de vaporización que se descompone en tres componentes; (E_D) la energía de vaporización de dispersión, (E_P) polar y (E_H) de puente de hidrógeno.

El parámetro de solubilidad (δ) permite predecir la relación de solubilidad entre líquidos y se determina a partir de la energía de vaporización de las moléculas. Termodinámicamente, los parámetros de solubilidad de dos elementos que se mezclan, satisfacen los valores de energía libre menor o igual a cero, asegurando una

interacción espontánea hasta llegar al equilibrio. Los valores de energía libre se definen como la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva.

$$\delta = CED^{1/2} \quad (19)$$

De la ecuación 19, se tiene que:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (20)$$

Donde δ_D^2 , δ_P^2 y δ_H^2 representan el aporte de las interacciones por dispersión, polar y de puente de hidrógeno respectivamente. Por otro lado, el parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ) da una medida de interacción entre dos moléculas, a diferencia de la densidad de energía cohesiva, esta toma la energía libre global del sistema, considerando únicamente las contribuciones de entalpía de la mezcla (ΔH_{mix}) y la entropía de la mezcla (ΔS_{mix}).

$$\chi = \frac{V}{KT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (21)$$

Donde V es el volumen, K la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta del sistema y δ representa los parámetros de solubilidad de la moléculas entre las cuales se quiere cuantificar la interacción. Se sabe que entre mayor sea el valor de χ , la mezcla es menos ideal.

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se detallan los justificativos para la utilización de cada uno de los métodos y los parámetros seleccionados que nos lleven a las mejores predicciones de la tensión interfacial. También se describen los métodos de análisis para los resultados obtenidos y para establecer de qué forma, parámetros como la carga del surfactante afectan a los resultados como el perfil de densidad, la estructura micelar formada y la tensión interfacial.

2.1 Validación del Método

La química computacional juega un papel fundamental en la química moderna, permitiendo desarrollar investigaciones a múltiples escalas. Por ejemplo, por medio de simulación uno puede obtener las propiedades estructurales de un sólido como: posición de los átomos, energías absolutas, espectros vibracionales y demás propiedades que permitan determinar características macroscópicas de los mismos como: resistencia mecánica, dureza, reactividad, etc.

Si bien la metodología computacional ha sido desarrollada al punto de reproducir resultados experimentales con alta precisión, el éxito de una simulación está en seleccionar adecuadamente la técnica y las condiciones para realizar las respectivas simulaciones. Para mostrar el poder predictivo de la dinámica molecular atomística, a continuación se muestra con la ayuda del software Material Studio 6.0, el cálculo de la densidad del benceno, un compuesto químico aromático muy utilizado que tiene por fórmula C_6H_6 (ver fig. 2.1).

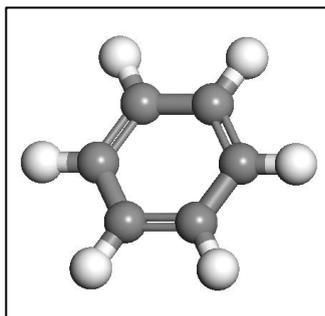


FIGURA 2. 1. MOLÉCULA DE BENCENO

Inicialmente se construye la geometría de la molécula utilizando el diseñador gráfico del Material Studio. En la figura 2.1 se muestra la geometría resultante. Luego se optimiza esta geometría utilizando el programa FORCITE, con el campo de fuerza COMPASS. Este proceso modifica la longitud de los enlaces, ángulos, etc. Con el fin de obtener la geometría con mínima energía, la misma que corresponde a la geometría más estable de la molécula. Para optimizar la geometría Forcite utiliza el método de Newton truncado, el mismo que resuelve un conjunto de ecuaciones lineales de forma aproximada, asegurándose que la precisión aumente conforme el gradiente decrece y se aproxima al mínimo.

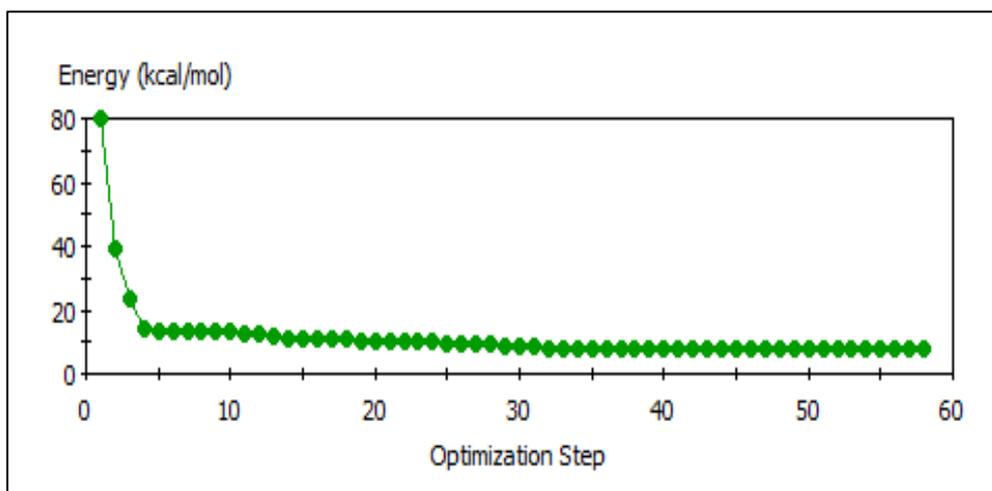


FIGURA 2. 2. GRÁFICA DE OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍA

A continuación se construye una caja de simulación con 100 moléculas de benceno, una densidad establecida por defecto de 1g/cm^3 , utilizando el mismo campo de fuerza (Ver fig. 2.3).

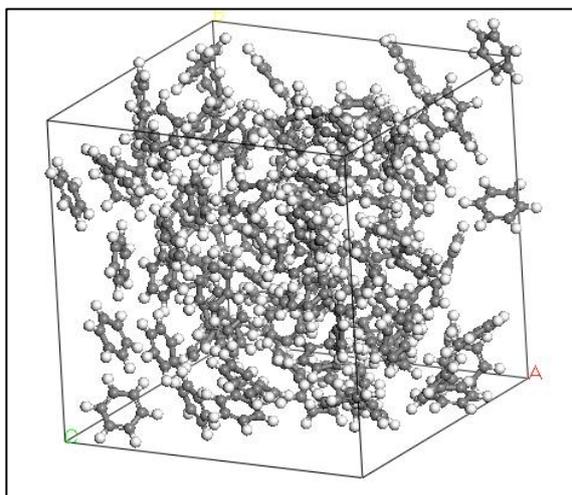


FIGURA 2. 3. CAJA DE SIMULACIÓN DE BENCENO

Se realiza una dinámica de un millón de pasos con ensamblaje canónico NVT, a temperatura ambiente, utilizando el termostato Berendsen y un factor de decaimiento de 0,01. Esta primera dinámica termaliza al sistema, esto es, lo coloca a la temperatura deseada. Luego se realiza una dinámica de un millón de pasos más, pero con ensamblaje NPT (ver Tabla 1) utilizando el baróstato de Berendsen con un factor de decaimiento de 0,1, obteniendo finalmente una tabla de resultados con la densidad predicha (Tabla 2). La Dinámica tipo NPT optimiza el volumen del sistema y produce la densidad correcta.

TABLA 1

TABLA DE PARÁMETROS DE SIMULACIÓN MOLECULAR

---- Dynamics parameters ----	
Ensemble	: NPT
Temperature	: 298.00 K
Control method	: Berendsen
Decay constant	: 0.0100000 ps
Pressure	: 0.00010 GPa
Control method	: Berendsen
Decay constant	: 0.1000000 ps
Time step	: 1.00 fs
Number of steps	: 1000000
Duration	: 1000 ps
---- Energy parameters ----	
Forcefield	: COMPASS
Electrostatic terms:	
Summation method	: Ewald
Accuracy	: 0.0001 kcal/mol
Buffer width	: 0.5 A
van der waals terms:	
Summation method	: Atom based
Truncation method	: Cubic spline
Cutoff distance	: 15.5 A
Spline width	: 1 A
Buffer width	: 0.5 A

TABLA 2
TABLA DE RESULTADOS

---- Dynamics summary ----				
(kcal/mol)	Initial	Final	Average	Std. Dev.
Tot. energy	1932.769	2002.264	2015.980	15.082
Pot. ener	863.430	963.619	951.484	19.439
Kin. energy	1069.339	1038.644	1064.495	11.742
Tot. enthalpy	2847.964	2089.157	2017.739	54.335
Temperature	299.342	290.749	297.986	3.287
Pressure(GPa)	0.490	0.041	0.001	0.024
Volume (A^3)	12971.136	14829.932	14898.859	146.579
Density (g/cm^3)	1.000	0.875	0.871	0.009

Comparando los resultados obtenidos mediante simulación y experimentalmente, se tiene que:

TABLA 3
ERROR EN LA DENSIDAD

Simulación	Experimental	Error
0,875 g/cm ³	0,8789 g/cm ³ (20 °C)	0,4%

Como se puede observar, seleccionando adecuadamente los criterios de la simulación, se logra minimizar el error, hasta un valor despreciable (0,4%). Esta sensibilidad y nivel de precisión da la validez y confiabilidad para utilizar la simulación computacional en el presente trabajo de tesis.

2.2 Especies

Para el diseño de los modelos mesoscópicos se toma como referencia el trabajo desarrollado por Rob Groot(9), en el cual se desarrolla una metodología de simulación mesoscópica con hidrocarburos. Esta investigación concluye que los mejores resultados de las simulaciones ocurren en los sistemas con partículas mesoscópicas pequeñas y compuestas por un número par de átomos de carbono, siendo el etilo la mejor opción para la conformación de dichas mesomoléculas.

Por otro lado, Groot y Warren(28) establecen entre los criterios para la simulación mesoscópica, basados en los parámetros de Flory-Huggins que, se obtienen los mejores resultados de tensión interfacial para los sistemas que tienen beads con volúmenes similares.

Debido a los aspectos antes mencionados, todas las mesomoléculas son constituidas por beads con un volumen similar al del etano (Ver Fig. 2.4).

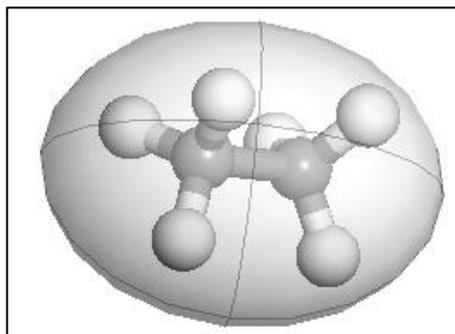


FIGURA 2. 4. MODELO DEL BEAD DE ETANO

Para los modelos de hidrocarburo, se escogen algunos de los alcanos más comunes del crudo, los mismos van desde el Hexano (C_6H_{14}) hasta el Tetradecano ($C_{14}H_{30}$). Estos modelos permiten realizar la curva de barrido de alcanos, con el fin de caracterizar el efecto interfacial del surfactante y la posibilidad de que este exhiba un comportamiento sinérgico.

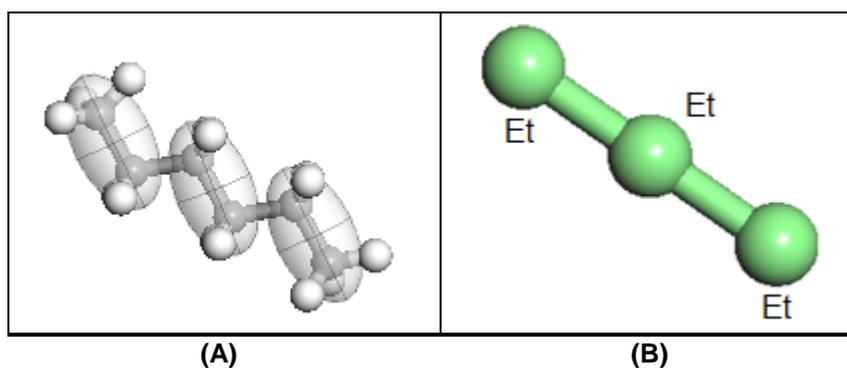


FIGURA 2. 5. MODELO (A) ATOMÍSTICO GRANEADO Y (B) MESOSCÓPICO DEL HEXANO

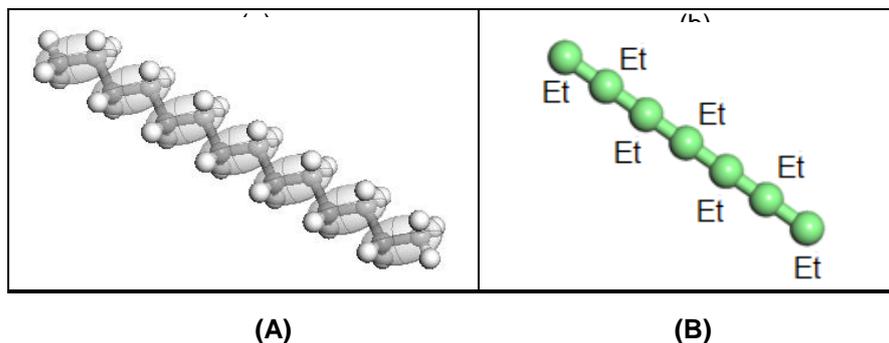


FIGURA 2. 6. MODELO (A) ATOMÍSTICO GRANEADO Y (B) MESOSCÓPICO DEL TETRADECANO

El modelo de agua se construye del mismo modo que el benceno en la sección 2.1, para la validación del método. La molécula producto del proceso de optimización se muestra en la figura 2.7.

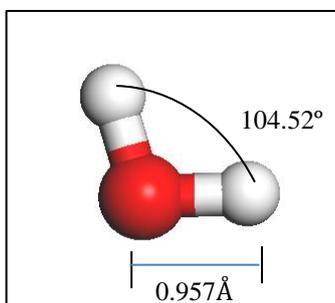


FIGURA 2. 7. MODELO DE AGUA OPTIMIZADO

Para la simulación mesoscópica, debido al pequeño volumen de la molécula de agua ($\approx 30\text{Å}$), se agrupan tres moléculas para formar un bead de agua, como se observa en la figura 2.8. Las interacciones

están dadas por los parámetros de interacción a_{ij} descritos en el trabajo de Maiti y McGrother (14) para el método DPD.

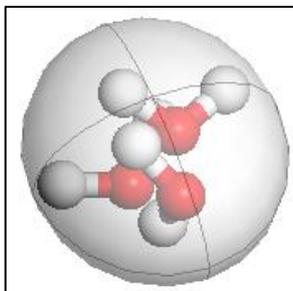


FIGURA 2. 8. MODELO DEL BEAD DE AGUA

En la sección 1.5 de la presente tesis de grado se hace referencia a las características que deben cumplir los surfactantes para exhibir una conducta sinérgica, esto respecto a trabajos previos en sinergismo tanto experimentales como computacionales.

De acuerdo a la referencia de un trabajo experimental (26) publicado en “The Journal of Dispersion Science and Technology”, se tomó como surfactante aniónico al sulfonato de alquilbenceno sódico y como no iónico al alcohol lauril polioxietileno (9) éter. Para el cálculo de los parámetros de solubilidad las moléculas de surfactante se separaron en grupos, los mismos que se detallan tanto molecularmente, como de manera mesoscópica en las figuras 2.9, 2.10 y 2.11 respectivamente.

El sulfonato de alquibenceno sódico que se ha seleccionado es un surfactante aniónico que consta de doble cadena alquílica, compuesto de igual número de átomos, presenta como ventajas: una alta capacidad para reducir la tensión interfacial y versatilidad para trabajar en un amplio rango de alcanos, debido a que puede variar la longitud de su cadena alquílica.

Para utilizar la dinámica mesoscópica como mecanismo de simulación se asignan subgrupos a las moléculas de surfactante, para posteriormente poder calcular sus parámetros de solubilidad. En el caso de las moléculas de ABS, su parte hidrofílica se subdivide en los grupos: sodio (Na), sulfonato (S), anillo bencénico (R) y la parte lipofílica está formada por grupos etilo (Et) y propilo (Pr), los mismos que permiten que se utilice cadenas alquílicas que tengan seis (Ver fig. 2.9), siete, ocho y nueve (Ver fig. 2.10) carbonos.

Los grupos lipofílicos de los surfactantes aniónicos con números impares contiene también beads de propilo, esto debido a la necesidad de mantener constante el número de beads en las simulaciones.

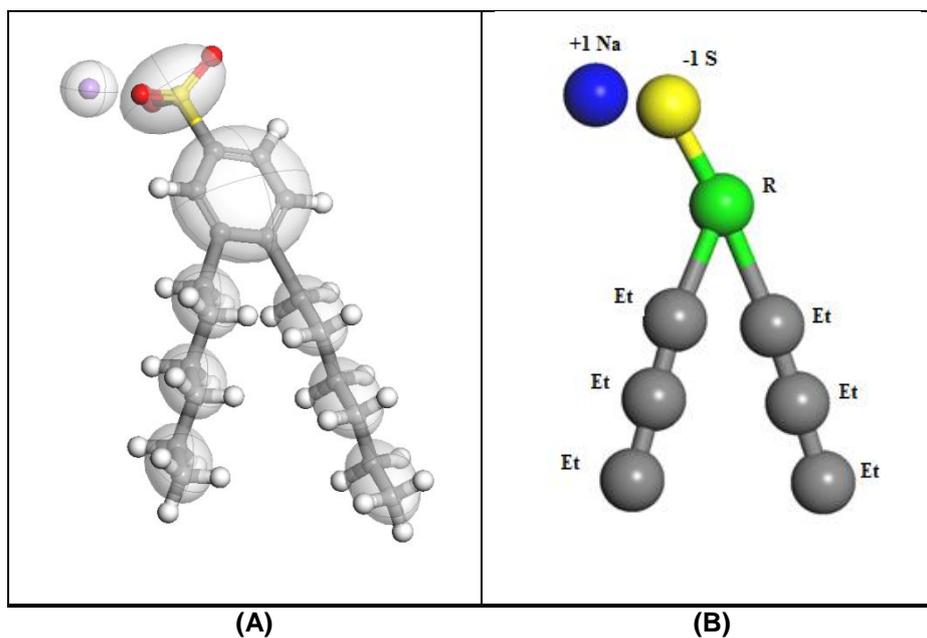


FIGURA 2. 9. MODELO (A) ATOMÍSTICO GRANEADO Y (B) MESOSCÓPICO DEL ABS-6

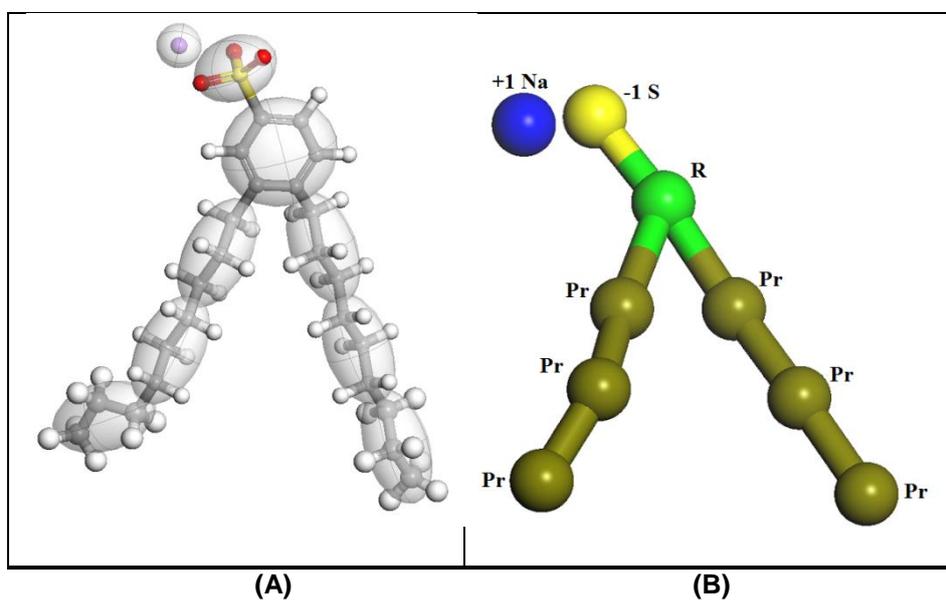


FIGURA 2. 10. MODELO (A) ATOMÍSTICO GRANEADO Y (B) MESOSCÓPICO DEL ABS-9

El alcohol lauril polioxietileno (9) éter, cuya estructura molecular y mesoscópica se observa en la figura 2.11. Es un surfactante no iónico que pertenece a la categoría de alcoholes lineales etoxilados. Debido a que no produce iones en soluciones acuosas, tiene una baja sensibilidad a los electrolitos, es muy utilizado para formulaciones complejas y puede ser utilizado en ambientes salinos.

Para la simulación DPD el alcohol lauril polioxietileno (9) éter se divide su parte hidrofílica en: un grupo hidroxilo característico de los alcoholes y una cadena de cinco beads que contienen los grupos éter. La parte lipofílica contiene un único grupo propilo (Pr) y cuatro grupos etilo (Et).

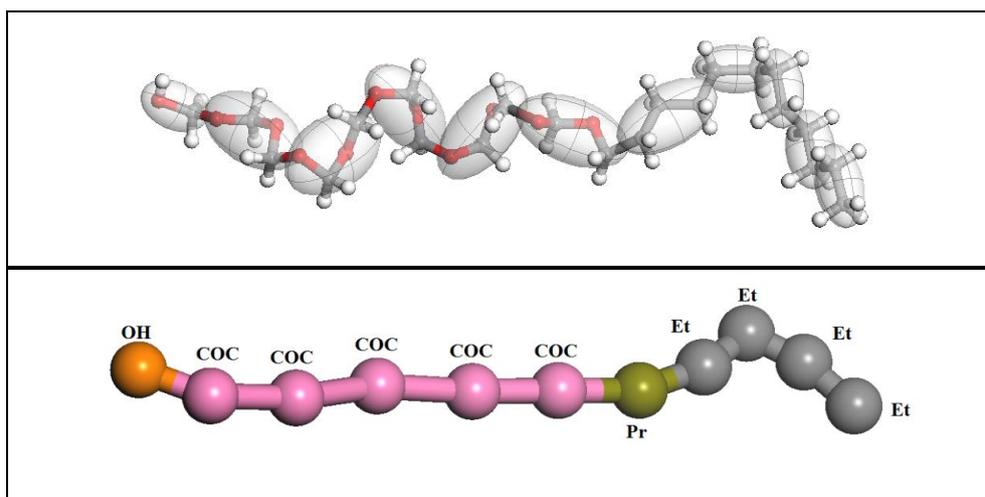


FIGURA 2. 11. MODELO (ARRIBA) ATOMÍSTICO GRANEADO Y (ABAJO) MESOSCÓPICO DEL LAP-9

2.3 Detalles de Simulación

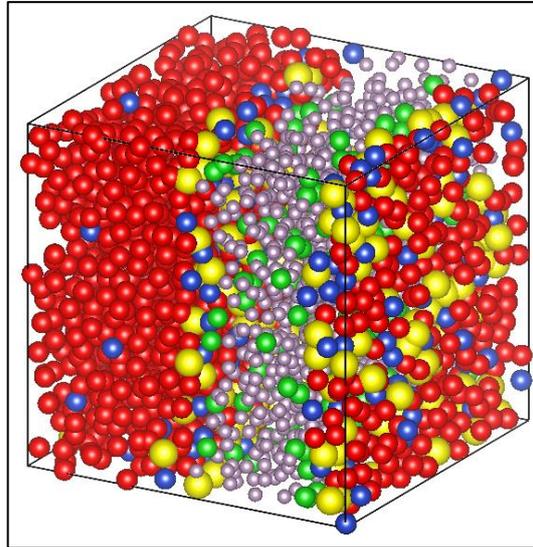


FIGURA 2. 12. ESTADO FINAL DE UNA SIMULACIÓN DPD

La dinámica disipativa de partículas se crea como un método de simulación mesoscópica de fluidos (Ver fig. 2.12), cuya variable es la interacción hidrodinámica entre las partículas (a_{ij}). Groot y Warren establecieron con su investigación, la dependencia que tiene ' a_{ij} ' con el parámetro de Flory-Huggins χ_{ij} , el mismo que a su vez depende de los parámetros de solubilidad de las especies que interaccionan.

$$\chi_{ij} = \frac{\hat{v}_{SOL}(\delta_i - \delta_j)^2}{RT} \quad (22)$$

Mediante simulación de dinámica molecular se obtienen: los parámetros de solubilidad y el volumen total de la caja de simulación, la temperatura es un dato de entrada y R es la constante universal de los gases. Una vez hallado los parámetros de Flory-Huggins se convierten a parámetros de interacción DPD.

$$a_{ij} = \frac{\chi_{ij}}{0,286} + 25 \leftrightarrow \rho = 3 \quad (23)$$

Los valores de 'a' son ingresados en el archivo de 'FIELD' del software DI-Meso, el cual además contiene el valor de; carga, masa, nombre y número de elementos de cada uno de los beads. Los parámetros de control de la simulación se presentan en el archivo 'CONTROL'.

El archivo control contiene, en unidades DPD las siguientes variables; el volumen de la caja de simulación(10x10x15), la temperatura del sistema en unidades DPD, el cut-off mínimo para la interacción electrostática (3.0), el intervalo para la toma de datos (1000), el número de pasos de simulación (1000000), el número de pasos para equilibrar el sistema (50000), el número total de configuraciones que construyen la trayectoria (1000), el tipo de simulación (nvt mdvv), entre otros factores.

2.4 Cálculo de Parámetros de Solubilidad

El cálculo de los parámetros de solubilidad y los volúmenes de los beads, se realiza mediante simulaciones de dinámica molecular, aplicada a cada una de los fragmentos que representan un beads DPD. Para esto se utiliza el módulo Forsite que se encuentra cargado en el software Material Studio (MS). El campo de fuerza con el que se realizan todos los procesos de dinámica molecular es COMPASS, las interacciones electrostáticas se resuelven por el método de las sumas de edwald y las interacciones de van der Walls se toman basadas en los átomos. De ser necesario para las simulaciones con ensamble NVT y NPT se utilizaron el termostato y el baróstato de Berendsen

Para obtener los parámetros de solubilidad y el volumen de los beads, se deben seguir una serie de pasos, los cuales se dividen entre: aquellos que involucran una sola molécula y aquellos que involucran un conjunto de moléculas en una caja de simulación. Inicialmente, se construye el modelo molecular que representa el bead, se realiza una optimización de geometría, para luego crear una caja de simulación, siguiendo el método de Theodorou y Suter, el mismo que está cargado al módulo Amorphous cell (1) del MS.

Una vez obtenida la caja de simulación, esta contiene un grupo de moléculas previamente definido. Dicha caja de simulación vuelve a optimizarse, dejándola en su posición de mínima energía, la misma que se muestra en la figura 2.12. Se procede a realizar una termalización NVT a la temperatura de 297K y una densidad que debe ser establecida, durante por lo menos 500000 pasos de simulación.

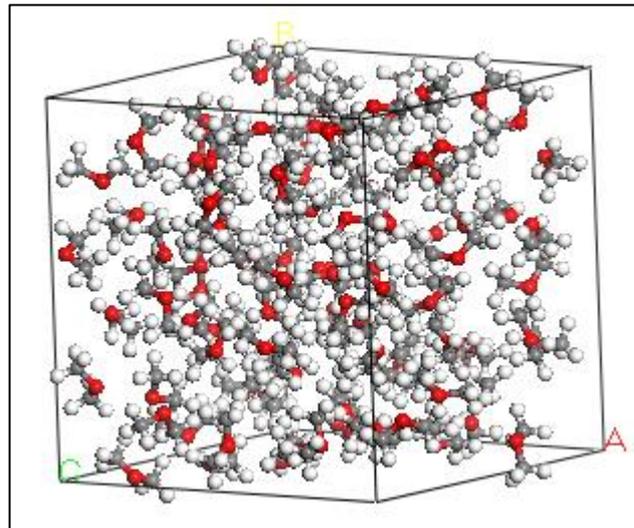


FIGURA 2. 13. CAJA DE SIMULACIÓN MINIMIZADA

Finalmente para poder obtener las propiedades de los respectivos grupos, se necesita realizar una dinámica NPT (Ver fig. 2.13) con una temperatura de 297K y una presión de 0.0001Gpa, seleccionando la opción para determinar la densidad de energía cohesiva CED.

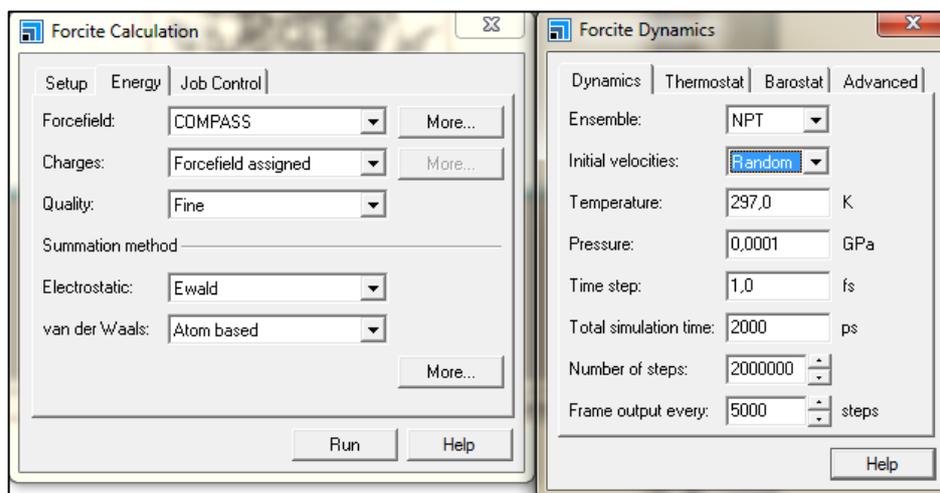


FIGURA 2. 14. PLANTILLA DE CONFIGURACIÓN DEL MÓDULO FORCITE

2.5 Cálculo de la Concentración Micelar Crítica

Es bien conocido que una vez que se supera la CMC, se producen dos efectos, primero la tensión interfacial alcanza un valor constante, debido a la saturación de la interfase y segundo la concentración de surfactante en exceso encuentra equilibrio en el interior de una de las dos fases, formando micelas.

Para poder ubicar la CMC, se parte de un sistema que únicamente contenga agua y se aumenta gradualmente la concentración de surfactante, hasta formar el primer agregado micelar. En los sistemas mesoscópicos, debido a que se debe mantener constante el número

de beads del sistema, se aumentan el número de beads que conforman al surfactante, disminuyendo el número de beads de agua.

Debido al tamaño de los sistemas no es posible hallar la concentración micelar crítica. Sin embargo, para establecer un punto de partida enfocado al estudio del surfactante en la interfase agua/hidrocarburo, se calcula en la concentración de formación de la interfase en los sistemas con agua y surfactante. Cada estructura micelar obtenida, es tabulada para predecir en trabajos futuros el comportamiento del surfactante.

Debido a la capacidad del software de poner el sistema cargado o neutro, se estudia de qué manera la interacción electrostática entre los grupos cargados del surfactante afecta la interfase y la dinámica de micelización.

2.6 Perfil de Densidades

Para construir el perfil de densidades, se elaboró una rutina que lee el archivo de trayectoria, el cual corre una rutina que contabiliza el número de partículas de cada bead, para cada configuración contenida en un intervalo de volumen definido del sistema.

$$\Delta V = L_x L_y \Delta z \quad (24)$$

Donde las L representan la longitud de los ejes X, Y y Δz es una función de una variable de entrada n, que representa el número de divisiones que debe tener la caja de simulación en el eje z. luego para esta configuración se calcula la densidad, mediante la expresión.

$$\rho(i) = \frac{N(i)}{\Delta V} \quad (25)$$

Finalmente para obtener el perfil de densidades, se promedia las configuraciones de todas las trayectorias.

Para estudiar la tensión interfacial por métodos computacionales se vuelve imprescindible conocer el perfil de densidad. Se sabe que la disminución de la tensión interfacial por medio de surfactantes aumenta el tamaño de la interfase, este valor puede ser cuantificado a partir del perfil de densidades.

Por otra parte, obtener el perfil de densidad por medio de simulaciones ayuda a describir de una manera detallada el comportamiento de cada una de las fases, por ejemplo. La solubilidad del grupo hidrofílico del surfactante en la fase acuosa.

2.7 Cálculo de la Tensión Interfacial

Los resultados obtenidos a partir de las simulaciones DPD se encuentran en unidades adimensionales. El trabajo presentado por Maiti y McGrother(14) muestra las conversiones de unidades DPD a unidades reales, entre estas la tensión interfacial. La IFT es calculada con el barrido de las presiones locales tanto normales, como tangenciales en el eje que atraviesa la región interfacial.

$$\gamma_{real} = \int \left\{ P_{xx}(x) - \frac{1}{2} [P_{yy}(x) + P_{zz}(x)] \right\} dx \quad (26)$$

Mientras que en unidades DPD.

$$\gamma_{DPD} = \int \left\{ \bar{P}_{xx}(\bar{x}) - \frac{1}{2} [\bar{P}_{yy}(\bar{x}) + \bar{P}_{zz}(\bar{x})] \right\} d\bar{x} \quad (27)$$

Para volver dimensional la presión se tiene que:

$$P = \frac{kT}{R_c^3} \bar{P} \quad (28)$$

Donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta y R_c el rango de interacción entre bead y bead (cut-off), que se calcula de la relación entre la densidad DPD y el volumen por bead.

$$R_c = (\bar{\rho}V_b)^{1/3} \quad (29)$$

Finalmente de las ecuaciones 26, 27, 28 y 29 se llega a la relación entre las tensiones interfaciales adimensionales y las reales.

$$\gamma_{real} = \frac{kT}{R_c^2} \gamma_{DPD} \quad (30)$$

Un punto importante a considerar en el desarrollo del presente trabajo de tesis es el efecto que tiene la carga en la parte hidrofílica del surfactante. Si bien las cargas están balanceadas, se puede ver un cambio considerable en las estructuras micelares formadas, la cinética de la micelización, la CMC y la tensión interfacial. Cambios que irán siendo reportados y evaluados en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS

3.1 Parámetros de Solubilidad

Todos los sistemas se construyen con un total de nueve beads cuyas propiedades, calculadas mediante simulaciones atomísticas de Dinámica Molecular tipo NPT, son reportadas en las Tablas 4, 5 y 6. En estas tablas, los beads se han separado en grupos para cada tipo de sistemas.

TABLA 4
SISTEMAS AGUA- ALCANOS

	Agua	Alcano (etilo)
Bead	W	O
Parámetro de Solubilidad [MPa ^{-1/2}]	47,90	14,10
Densidad [g/cm ³]	1,000	0,511
Volumen por bead (A ³)	89,70	96,02
Peso molecular (g/mol)	54,00	30,00

Partiendo de los parámetros de solubilidad y el volumen se determinan los parámetros de Flory-Huggins y de allí se determinan los parámetros de interacción 'a_{ij}' necesarios para las simulaciones mesoscópicas tipo DPD. El volumen de una molécula de agua es de 29.9 A³, pero como se ve en la sección 2.2, el modelo del bead de agua se diseñó con tres moléculas, de esta manera se lograr un volumen más homogéneo entre todos los beads. A continuación se muestran del mismo modo, los resultados de la simulación con dinámica molecular NPT para los surfactantes.

TABLA 5
SULFONATO DE ALQUILBENCENO SÓDICO

	Sodio*	sulfonato	Benceno	Etilo	Propilo
Bead	Na	S	R	Et	Pr
Parámetros de Solubilidad [MPa ^{-1/2}]	44,00	44,00	18,8	14,10	14,23
Densidad [g/cm ³]	x	1,716	0,877	0,511	0,578
Volumen por bead (A ³)	x	78,28	148,49	96,02	126,67
peso M. (g/mol)	x	80,00	78,00	30,00	44,00

Cuando las moléculas del surfactante entran en contacto con la fase acuosa se ionizan, separándose el átomo de sodio como catión y la cabeza hidrofílica del surfactante queda cargada negativamente. Debido a que el sodio se encuentra como ion en la fase acuosa. sus propiedades no pueden ser calculadas mediante dinámica molecular, sin embargo un trabajo publicado por Rob Groot(8), demostrado mediante experimentación, sugiere que, siempre que un ión y un contra ión se encuentren dentro de la misma fase, ambos tienen el mismo parámetro de solubilidad.

Adicionalmente, se hace necesario crear otro grupo etilo similar al que componen las cadenas de alcanos, con el fin de poder diferenciarlos en la simulación y de esta manera poder observar en el perfil de densidad la difusión de la parte lipofílica del surfactante en el hidrocarburo. También, debido a la existencia de números impares de carbonos en la parte lipofílica de algunos surfactantes es necesario crear un grupo propilo. Finalmente los resultados de la simulación NPT del surfactante no iónico se muestran en la tabla 6

TABLA 6
ALCOHOL LAURIL POLIOXIETILENO (9) ÉTER

	Metanol	Éter	Etilo	Propilo
Bed	OH	COC	Et	Pr
Parámetro de Solubilidad [MPa ^{-1/2}]	29,70	18,82	14,10	14,23
Densidad [g/cm ³]	0,792	0,778	0,511	0,578
Volumen por bead (A ³)	67,60	98,34	96,02	126,67
peso M. (g/mol)	32,00	46,00	30,00	44,00

Para el cálculo de los parámetros de Flory-Huggins, se utiliza como volumen el promedio de todos los volúmenes de los beads (122.50 A³). La tabla con los parámetros de Flory-Huggins y los parámetros hidrodinámicos (a_{ij}) se encuentran en la sección de apéndices.

3.2 Monocapa de Surfactante en la Interfase Agua/Aire

En esta sección se estudia el mecanismo de agregación del surfactante en la fase acuosa, con el fin de determinar la concentración de formación de la interfase y caracterizar su conducta micelar. Con fines gráficos, se le asigna un color a cada uno de los beads. Este código de colores es reportado en la Tabla 7.

TABLA 7
COLORES ASIGNADOS A LOS BEADS EN LAS SIMULACIONES DPD

Bead	Color
agua	Rojo
Etilo de Alcano	Morado
Etilo de Surfactante	Gris
Propilo de Surfactante	Verde Oscuro
Anillo Bencénico	Verde
Sulfonato	Amarillo
Sodio	Azul
Metanol	Naranja
Éter	Rosa

Todos los surfactantes Aniónicos del presente trabajo de tesis pertenecen a la misma familia por lo que producen las mismas estructuras micelares, pero debido a la longitud del grupo alquilo dichas estructuras aparecen a diferentes concentraciones. Las condiciones de las simulaciones son iguales para todos los sistemas.

En la Tabla 8 se reportan los resultados obtenidos para el barrido de concentraciones con el surfactante ABS-6. Cualitativamente los resultados para los otros surfactantes son similares y por esta razón solo discutiremos el surfactante ABS_6.

TABLA 8
BARRIDO DE CONCENTRACIONES CON ABS-6

Moléculas de agua	Moléculas Surfactante	Concentración Molar (M)	Estructura Micelar
1980	260	7.30	micela inversa
2772	231	4.63	transición micela inversa-bicapa
4734	158	1.85	bicapa
6003	111	1.03	transición bicapa-rod
6210	104	0.93	rod
7029	73	0.58	rod
7164	68	0.53	micela esférica
7704	48	0.35	micela esférica

La primera estructura reportada es la micela inversa (Ver fig. 3.1), la cual se forma con la más alta concentración de surfactante 7.30 M. Las moléculas de surfactante encierran a las moléculas de agua, las mismas que han sido retiradas para observar la interacción electrostática entre el ion sodio y el grupo Sulfonato.

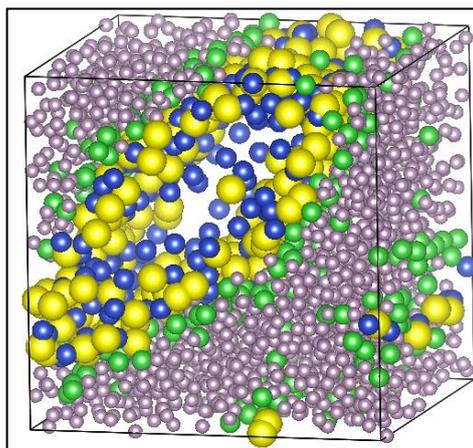


FIGURA 3. 1. MICELA INVERSA PRODUCTO DE UN SISTEMA CARGADO DE 1980 MOLÉCULAS DE AGUA Y 260 MOLÉCULAS DE SURFACTANTES.

Las micelas inversas ovoideas de la figura 3.1 y 3.2 son la misma, pero la figura 3.2 muestra el sistema de forma periódica permitiendo observar la conducta lamelar de las moléculas de surfactante y el orden adecuado que tienen los beads que conforman las moléculas.

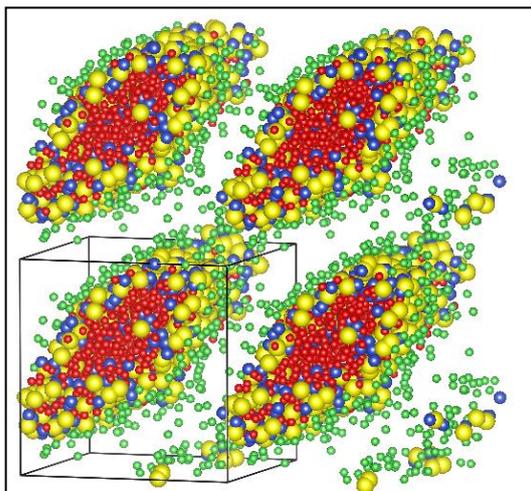


FIGURA 3. 2. ESQUEMA PERIÓDICO DE LA FIGURA 3.1

Existen intervalos de concentración que producen zonas de transición entre las estructuras. Un ejemplo de esto es la estructura de transición micela inversa-bicapa de la figura 3.3 producida a una concentración de 4.63M, en la que se observa una deformación de la micela, buscando una nueva estructura, termodinámicamente más estable.

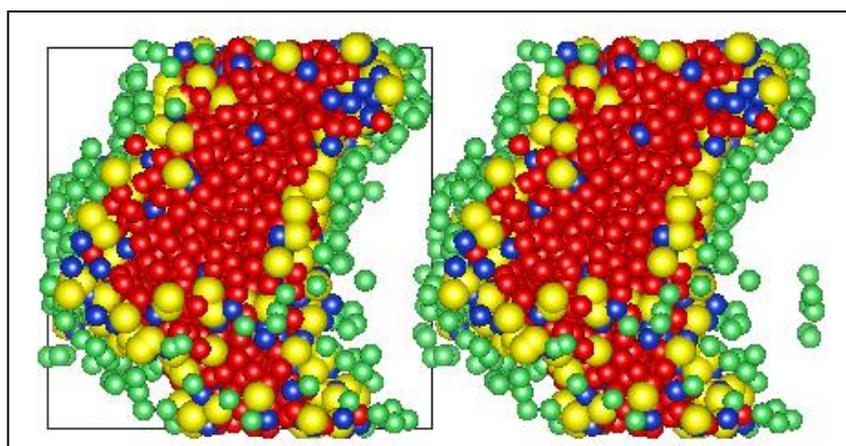


FIGURA 3. 3. TRANSICIÓN MICELA INVERSA-BICAPA. SISTEMA CARGADO DE 2772 MOLÉCULAS DE AGUA Y 231 MOLÉCULAS DE SURFACTANTES.

A una concentración de 1.85M, se forma la estructura micelar de mayor interés para la disminución de la tensión interfacial. La bicapa (Ver fig. 3.4) es producto de una simulación mesoscópica que carece de vacío, motivo por el cual la estructura encuentra estabilidad cuando los grupos lipofílicos del surfactante interactúan entre sí, aislándose de la fase acuosa.

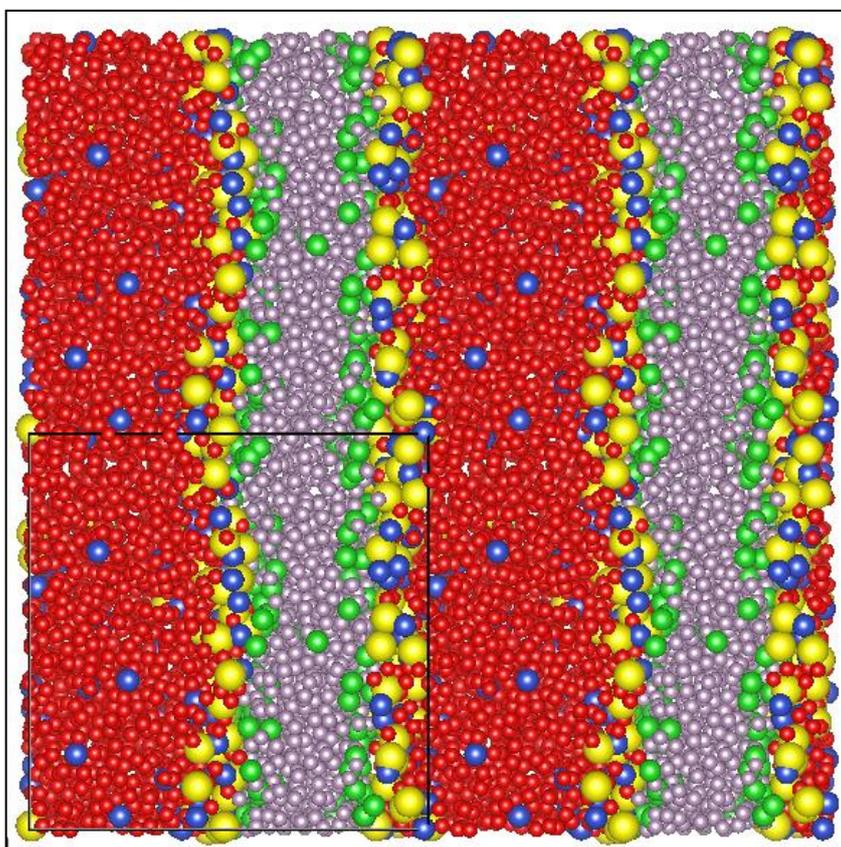


FIGURA 3. 4. BICAPA DE ABS-6 FORMADA POR 4734 MOLÉCULAS DE AGUA Y 158 MOLÉCULAS DE SURFACTANTE

Para una concentración de 1.03M, el surfactante presente en el agua no es suficiente para mantener la bicapa formada, la misma busca adoptar una geometría más estable y es cuando entra en la transición bicapa-rod (Ver fig. 3.5).

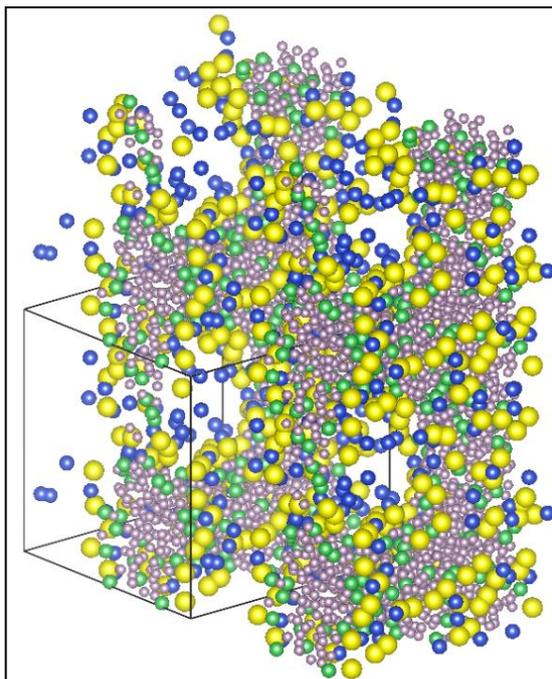


FIGURA 3. 5. TRANSICIÓN BICAPA-ROD FORMADA POR 6003 MOLÉCULAS DE AGUA Y 111 MOLÉCULAS DE SURFACTANTE.

Finalmente, para las concentraciones más bajas estudiadas en el presente trabajo de tesis (0.93-0,35) M, se forman rods (Ver fig. 3.6) y micelas esféricas (Ver fig. 3.7) respectivamente.

El rod es una estructura micelar longitudinal que en pequeños sistemas, debido a las características periódicas de la caja de simulación, parece recta y de longitud infinita. Para esta estructura la concentración es tan baja que la monocapa inicial se deforma hacia su interior, envolviendo las partes lipofílicas del surfactante.

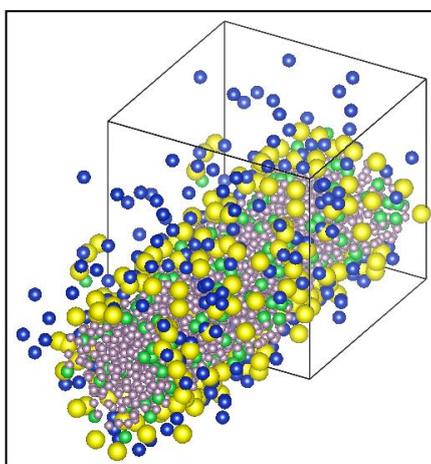


FIGURA 3. 6. ROD FORMADO POR 6210 MOLÉCULAS DE AGUA Y 104 MOLÉCULAS DE SURFACTANTE

La estructura micelar más pequeña que se puede encontrar es la micela esférica. Esta encuentra estabilidad cuando todos los grupos lipofílicos se agrupan en el centro de la esfera y quedan aislados de la fase acuosa por una pared formada por las partes hidrofílicas de las moléculas del surfactante.

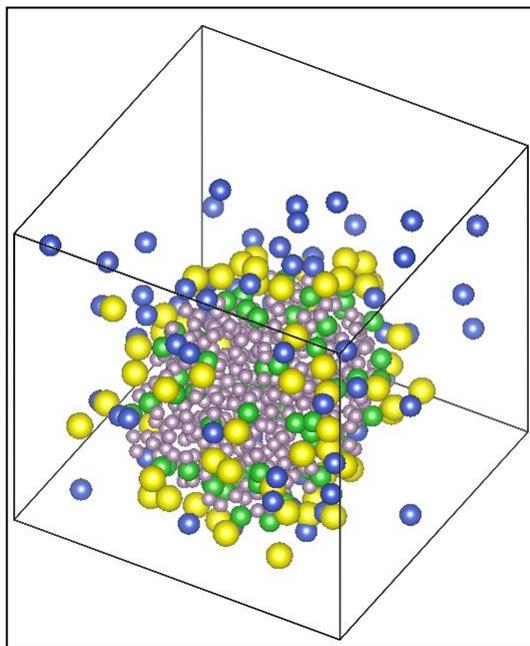


FIGURA 3. 7. MICELA ESFÉRICA FORMADA POR 7164 MOLÉCULAS DE AGUA Y 68 MOLÉCULAS DE SURFACTANTE

El software DL-Meso tiene como característica poder asignar o no carga a un bead, esto nos permite analizar de que forma la interacción electrostática afecta los resultados anteriormente presentados. Cabe recalcar que es indispensable el uso de la carga en el surfactante iónico, con el fin de representar de manera real las características del surfactante, motivo por el cual solo se acotaran estos resultados en esta sección con fines pedagógicos. El barrido de concentraciones se observa en la tabla 9.

TABLA 9
BARRIDO DE CONCENTRACIONES CON ABS-6, PARA SISTEMAS CARGADOS
Y SIN CARGA.

Concentración Molar (M)	Estructura con Carga	Estructura sin Carga
7,30	micela inversa	-----
4,63	transición micela inversa-bicapa	micela inversa
1,85	bicapa (lamelar)	bicapa (lamelar)
1,03	transición bicapa-rod	transición bicapa-rod
0,93	rod	transición bicapa-rod
0,58	rod	rod
0,53	micela esférica	rod
0,35	micela esférica	micela esférica

En los sistemas agua/Surfactante iónico, se puede apreciar un desfase entre las geometrías micelares formadas vs. Las concentraciones a las cuales se forman, para sistemas cargados y sin carga; esto es debido a la ausencia de actividad repulsiva entre los grupos hidrofílicos en los sistemas sin carga. También se observa que los sistemas sin carga logran una estabilidad en tiempos de simulación muy cortos. Un ejemplo de esto se ve en la figura 3.8, la cual es resultado de un sistema compuesto por 6759 moléculas de agua y 83 moléculas de surfactante, luego de 2000 pasos de simulación DPD.

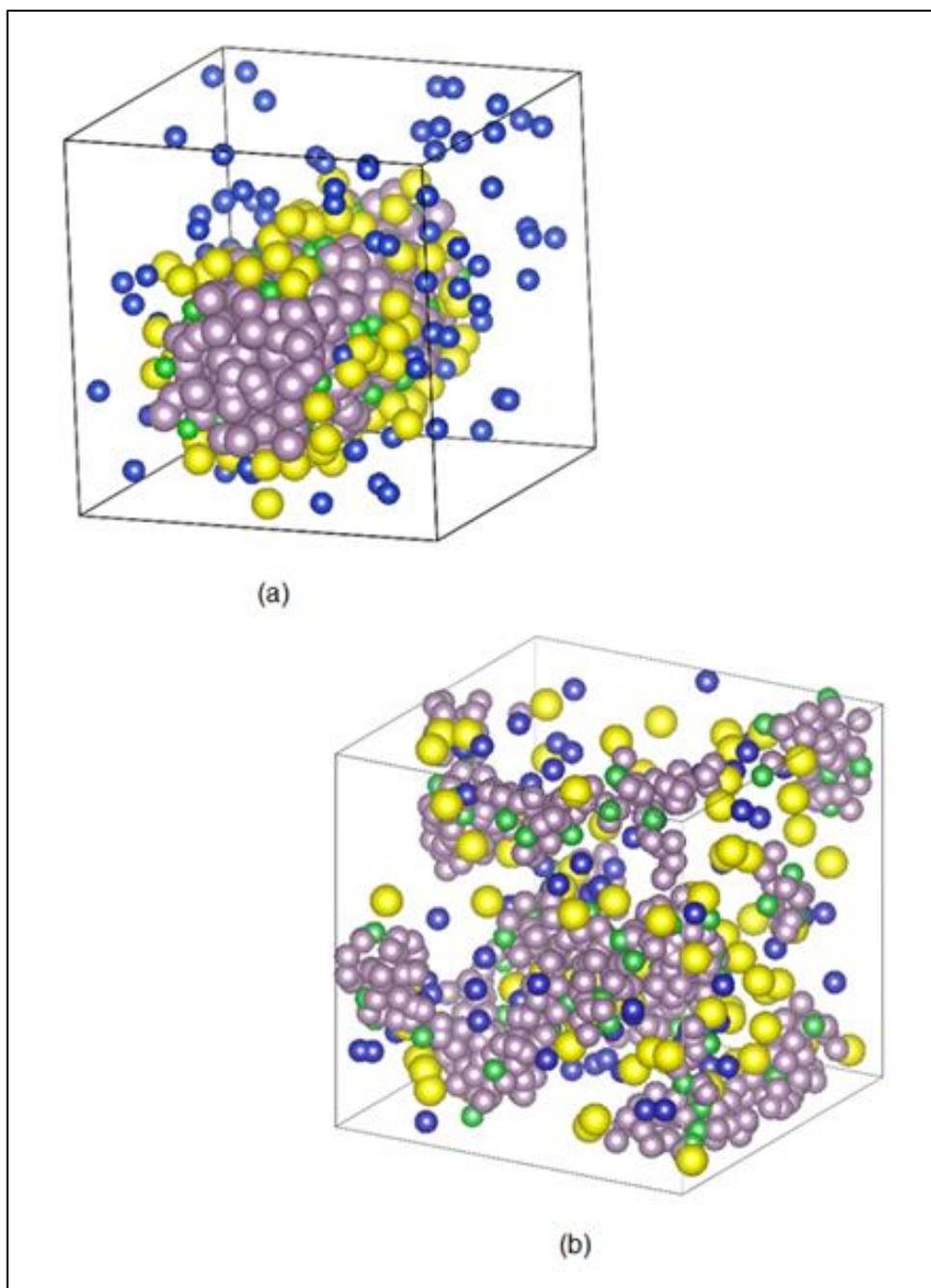


FIGURA 3. 8. ESTADO FINAL DE SIMULACIÓN CON 2000 PASOS DPD DE UN SISTEMA (A) SIN CARGA, (B) CON CARGA

Se observa que en el sistema en ausencia de cargas, las moléculas del surfactante coalescen debido a la carencia de actividad repulsiva inmediatamente iniciada la simulación. Los iones de sodio quedan repartidos de manera homogénea en todo el volumen de la caja de simulación. Mientras que, en los sistemas cargados, una vez formados pequeños agregados micelares que aíslan del agua la parte lipofílica del surfactante, estas no coalescen debido a la presencia de actividad repulsiva entre ellas, también se observa la cercanía que tiene el ion sodio respecto a la cabeza hidrofílica, debido a que presentan cargas opuestas.

Los surfactantes no iónicos no se ven afectados por el efecto de carga, producto de la no ionización de sus moléculas al entrar en contacto con una fase acuosa. Debido a que las estructuras micelares son idénticas a las presentadas por los surfactantes iónicos, se presentan únicamente aquellas que ameritan una observación.

TABLA 10
BARRIDO DE CONCENTRACIONES CON LAP-9

Moléculas de agua	Moléculas de Surfactante	Concentración Molar (M)	Estructura Micelar
2565	143	3,10	micela inversa
3105	131	2,34	bicapa
5715	73	0,71	bicapa
5940	68	0,64	transición bicapa-rod
6165	63	0,57	rod
7065	43	0,34	rod
7290	38	0,29	micela esférica

En la Tabla 10 se puede observar que la micela inversa producida a partir del surfactante no iónico se forma a una concentración de 3.1M, concentración 57% más baja que la reportada con el surfactante iónico para la misma estructura; esto debido a la magnitud de la molécula del surfactante y a la ausencia de efecto electrostático debido a la carga neutra.

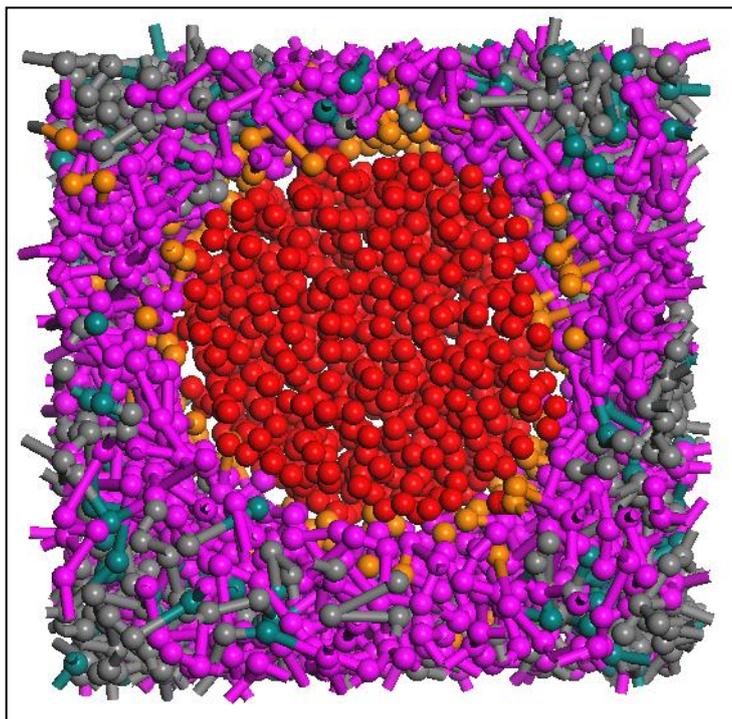
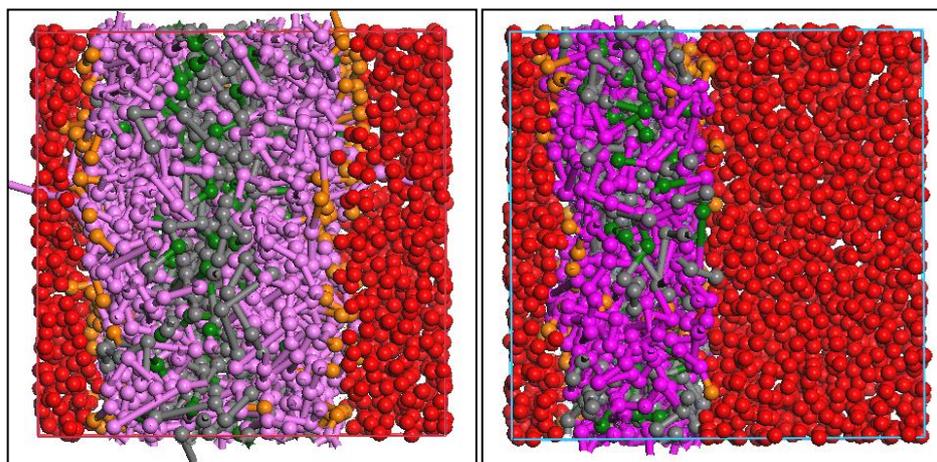


FIGURA 3. 9. MICELA INVERSA FORMADA POR 2564 MOLÉCULAS DE AGUA Y 143 MOLÉCULAS DE SURFACTANTE (LAP-9)

Las bicapas formadas por las moléculas del surfactante no iónicos (Ver fig. 3.10) muestran estabilidad para un amplio rango de concentraciones (3-0.7) M, esto lo logran reduciendo el ancho de la interfase.



(A)

(B)

FIGURA 3. 10. BICAPAS FORMADAS POR (A) 3105 MOLÉCULAS DE AGUA Y 131 MOLÉCULAS DE SURFACTANTE Y POR (B) 5715 MOLÉCULAS DE AGUA Y 73 MOLÉCULAS DE SURFACTANTE.

En la figura 3.10 se puede observar, como una consecuencia de la disminución en la concentración de 2.74M a 0.71M que las moléculas del surfactante tienden a enrollarse.

3.3 Influencia del Surfactante en la Interfase Agua/Hidrocarburo.

Con la finalidad de minimizar los tiempos de simulación, se generan los sistemas agua/surfactante/hidrocarburo únicamente para las concentraciones que exhibieron como estructura micelar la bicapa en los sistemas agua/surfactante. Utilizando este intervalo de concentraciones, se asegura formar la monocapa en la interfase agua/hidrocarburo, logrando así obtener el mínimo valor de la tensión interfacial.

La fase hidrocarburo de todos los sistemas se forma añadiendo un total de 1500 beads que representan las mesomoléculas del alcano modelado. Todos los sistemas mostrados a continuación, pertenecientes a la sección 3.3, presentan una monocapa en la interfase agua/octano.

Debido a que el grupo de surfactantes iónicos usados se comportan de la misma manera, solo serán reportadas aquellas estructuras micelares que merezcan un análisis más preciso. Para los estados finales de las simulaciones reportados a continuación, con fines gráficos, se han removido las mesomoléculas de alcano del sistema.

Las tensiones Interfaciales resultantes del barrido de concentraciones (C) con el surfactante ABS-6, son tabuladas en la tabla 11 y en la Figura 3. 11 se muestra el cambio de tensión interfacial vs. Concentración.

TABLA 11
TENSIONES INTERFAZIALES CON ABS-6

Sistema	Moléculas de Agua	Moléculas de ABS-6	Concentración Molar (M)	γ (mN/m)
SA6/H(1)	3573	201	3.13	9.538
SA6/H(2)	4231	177	2.32	34.527
SA6/H(3)	4734	158	1.85	28.705
SA6/H(4)	5139	143	1.55	32.295
SA6/H(5)	5463	131	1.33	36.543
SA6/H(6)	5760	120	1.16	39.944

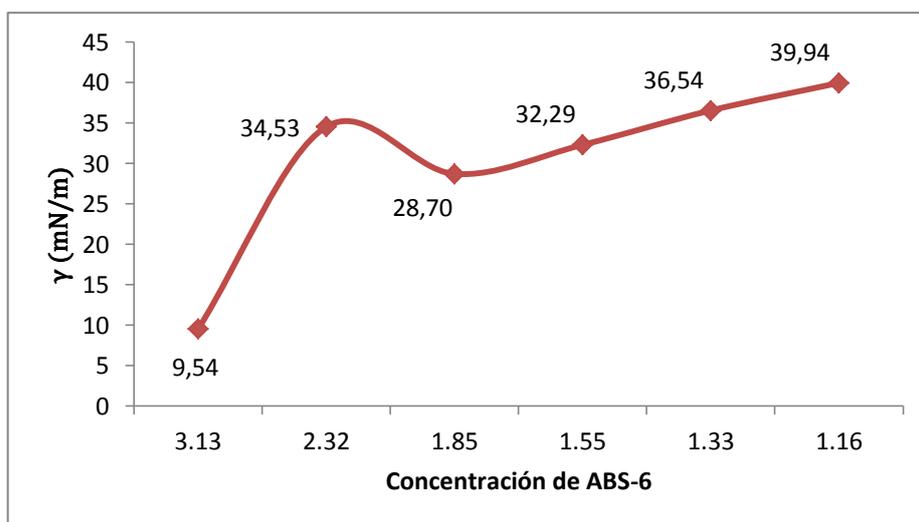


FIGURA 3. 11. CURVA DE IFT VS. CONCENTRACIÓN DE ABS-6

No necesariamente el sistema con la menor tensión interfacial es el mejor cuando se busca la concentración a la cual se ha formado la monocapa del surfactante. Existen perturbaciones de la interfase, producto de una mala formación debido a bajos tiempos de simulación o a concentraciones de transición hacia otra estructura micelar que

afectan el perfil de presiones y de densidades, teniendo repercusiones en el resultado de tensión interfacial reportado. Estas perturbaciones se pueden manifestar en formas tan simples como una mala formación de la monocapa o debido a la presencia de micelas.

El sistema SA6/H (1) que se muestra en la Figura 3. 12 reporta la tensión interfacial más baja, debido a que la concentración de 3.13M sobrepasa la concentración de formación de una monocapa, estabilizándose en la estructura micelar de transición monocapa-rod inverso.

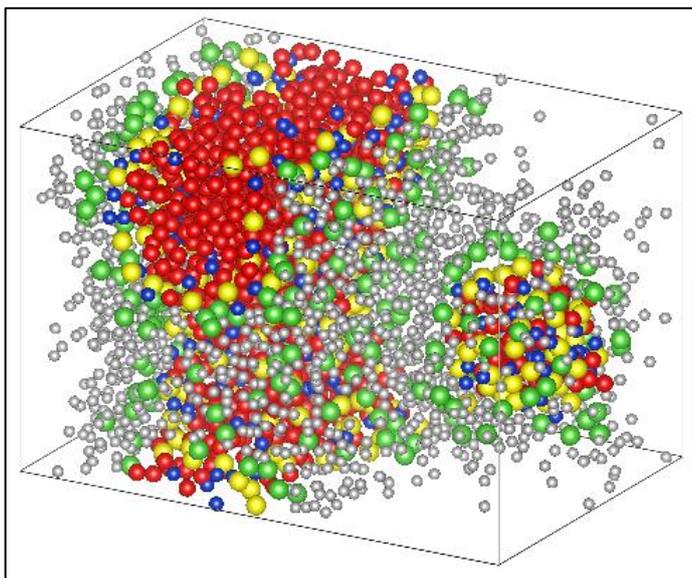


FIGURA 3. 12. ESTADO FINAL DEL SISTEMA SA6/H(1)

El sistema SA6/H(2), mostrado en la figura 3.13, el mismo al que se le han retirado las mesomoléculas de agua para fines gráficos, es un buen ejemplo de cómo se manifiestan las perturbaciones. En este caso son provocadas por una malformación de la monocapa y por la presencia de micelas esféricas; ambos efectos son apreciables en el estado final de la simulación y en el perfil de presiones de la figura 3.14.

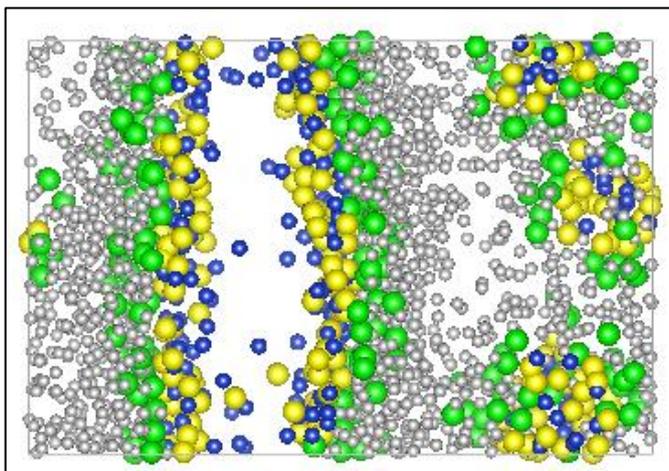


FIGURA 3. 13. ESTADO FINAL DEL SISTEMA SA6/H(2)

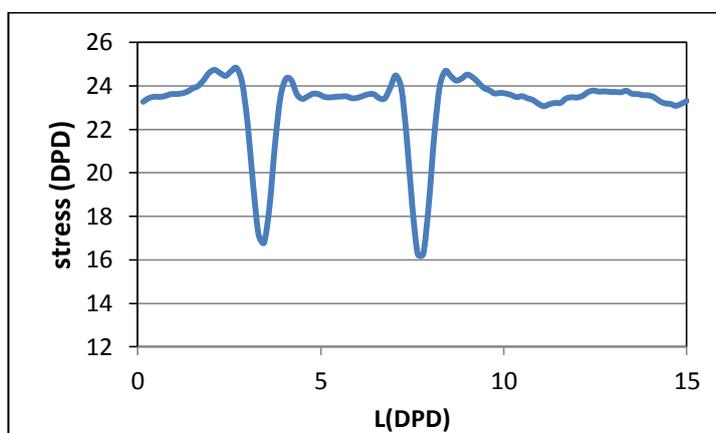


FIGURA 3. 14. PERFIL DE PRESIONES PARA SISTEMA SA6/H(2)

Para el sistema SA6/H(3), se observa una baja perturbación tanto para en el estado final de la simulación (Ver fig. 3.15), como en los tensores de presión ((Ver fig. 3.16), la única interferencia es provocada por una pequeña micela formada lejos de la monocapa resaltada para fines visuales.

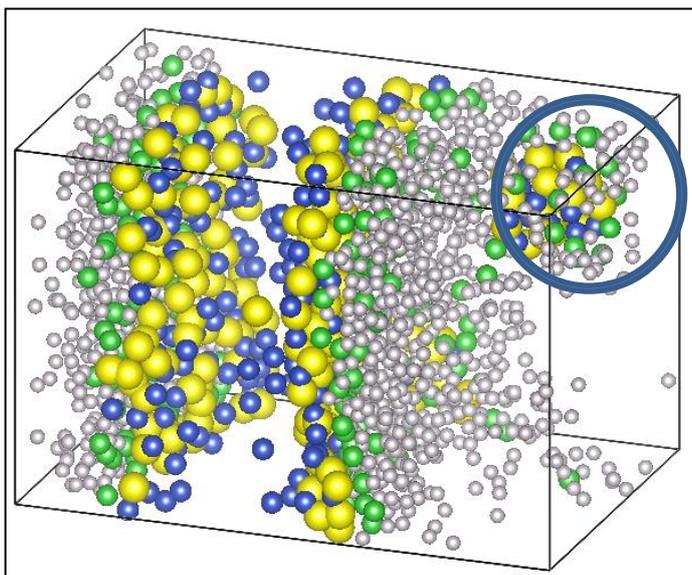


FIGURA 3. 15. ESTADO FINAL DEL SISTEMA SA6/H(3)

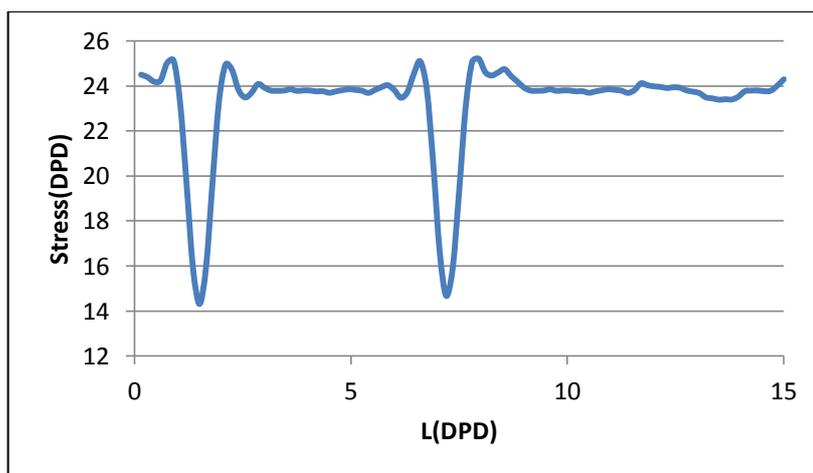


FIGURA 3. 16. PERFIL DE PRESIONES PARA SISTEMA SA6/H(3)

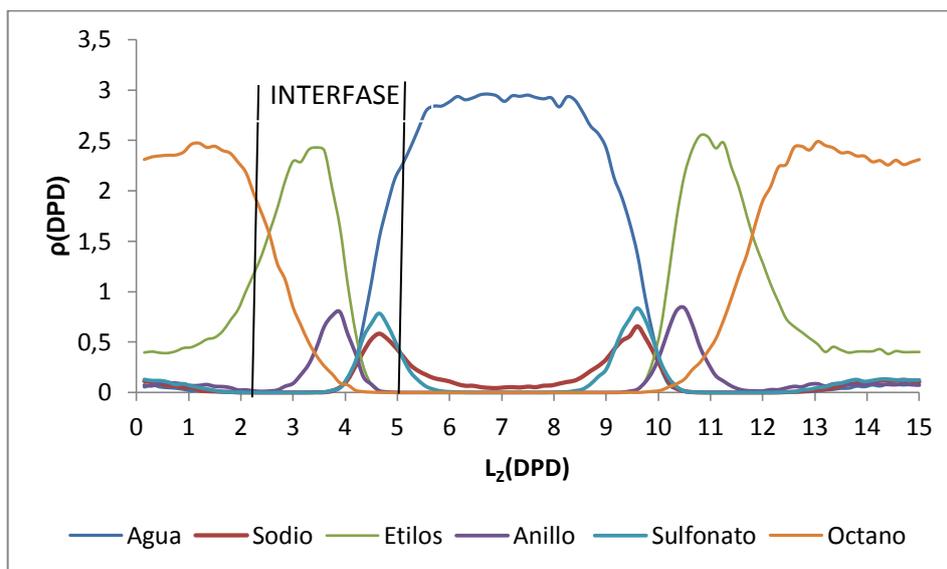


FIGURA 3. 17. PERFIL DE DENSIDADES PARA SISTEMA SA6/H(3)

La figura 3.17 también pertenece al sistema SA6/H(3), se trata del perfil de densidades correspondiente al estado final de la simulación, donde se puede observar la presencia del grupo etilo del surfactante dentro de la fase hidrocarburo, debido al estiramiento de la parte lipofílica del surfactante y a la presencia de una micela en su interior.

Finalmente para el sistema SA6/H(4) cuyo estado final es presentado en la figura 3.18, con una concentración de 1.55M, las perturbaciones del tensor de presión se consideran despreciables (Figura 3.19).

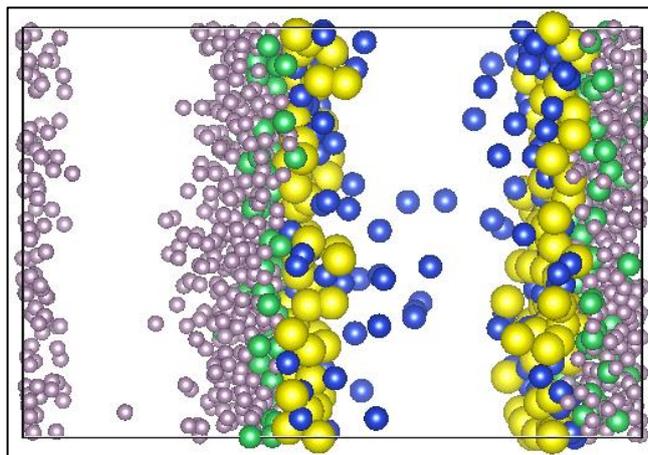


FIGURA 3. 18. ESTADO FINAL DEL SISTEMA SA6/H(4)

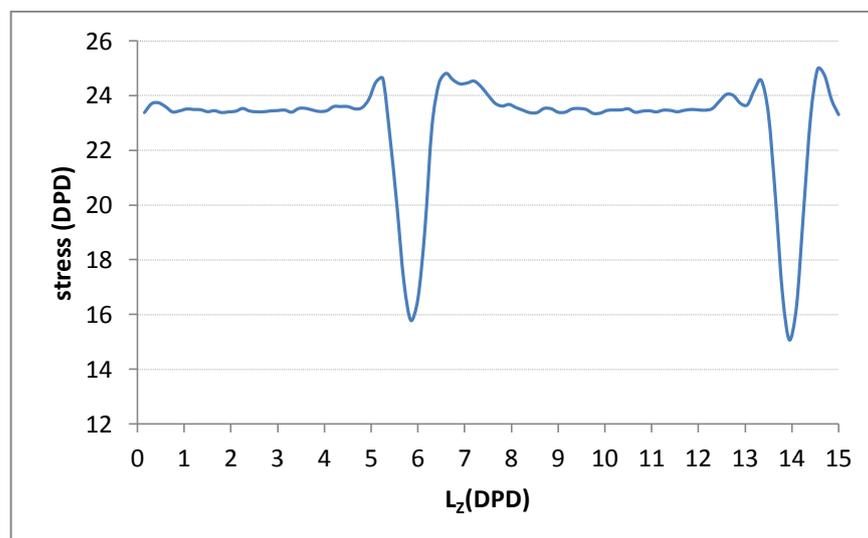


FIGURA 3. 19. PERFIL DE PRESIONES PARA SISTEMA SA6/H(4)

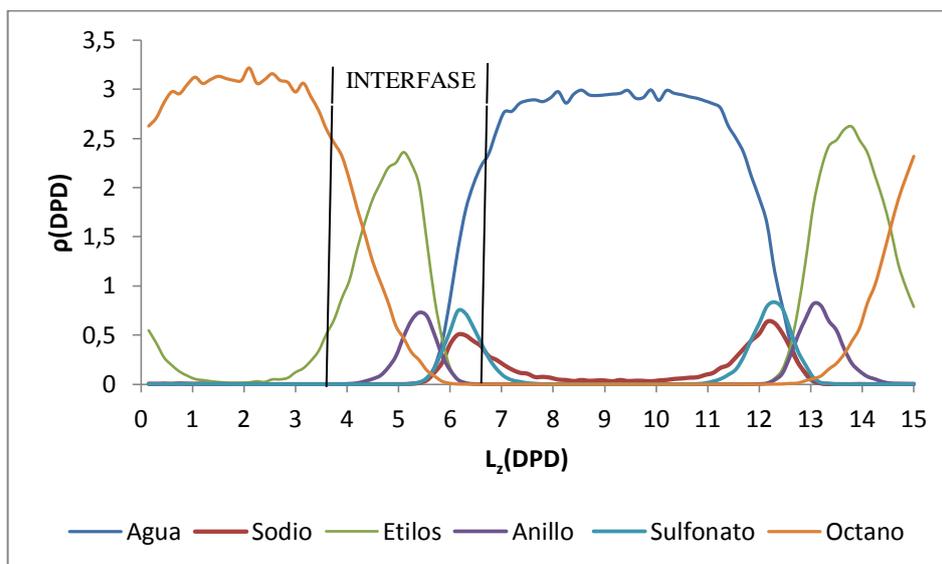


FIGURA 3. 20. PERFIL DE DENSIDADES PARA SISTEMA SA6/H(4)

Observando el perfil de densidades de la figura 3.20 para el sistema SAB6/H(4), se puede ver que casi en su totalidad el surfactante se encuentra en la interfase, lo cual indica que se ha obtenido adecuadamente la monocapa.

En la tabla 12 y la figura 3.21 se tabulan los datos reportados de tensión interfacial para los sistemas agua/ABS-7/hidrocarburo con las mismas concentraciones que se usaron para los sistemas del surfactante ABS-6.

TABLA 12
TENSIONES INTERFACIALES CON ABS-7

Sistemas	Concentración Molar (M)	γ (mN/m)
SA7/H(1)	3,13	19,960
SA7/H(2)	2,32	29,807
SA7/H(3)	1,85	31,940
SA7/H(4)	1,55	31,855
SA7/H(5)	1,33	33,807
SA7/H(6)	1,16	34,395

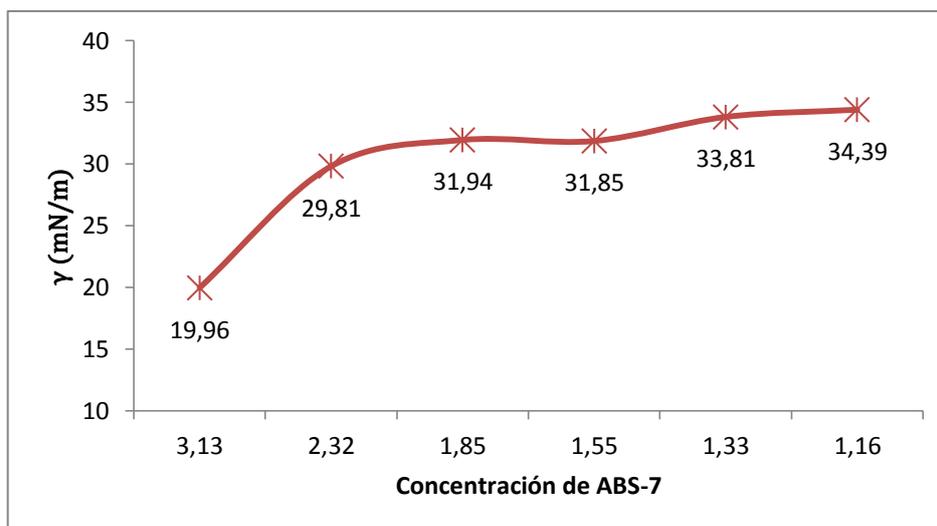


FIGURA 3. 21. CURVA DE IFT VS. CONCENTRACIÓN DE ABS-7

A diferencia de los sistemas reportados por el ABS-6, el ABS-7 forma monocapas para todas las concentraciones tabuladas. La concentración más alta simulada (3.13M) da como resultado una

monocapa saturada y una micela que perturba el perfil de presiones de la figura 3.23, produciendo errores en el resultado de tensión interfacial reportado.

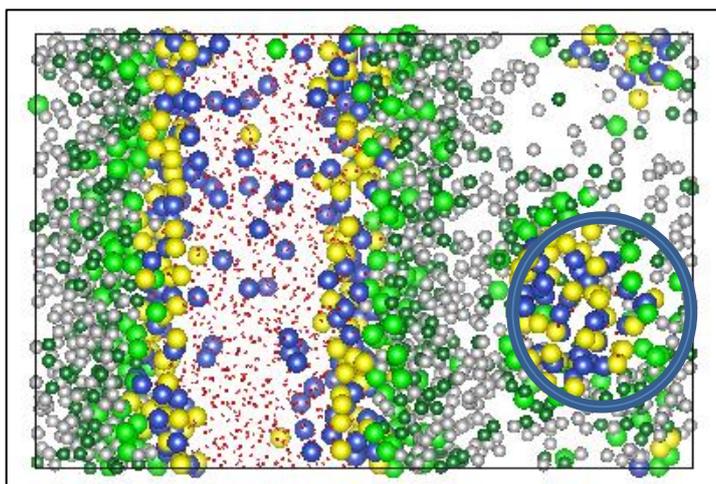


FIGURA 3. 22. ESTADO FINAL DEL SISTEMA SA7/H(1)

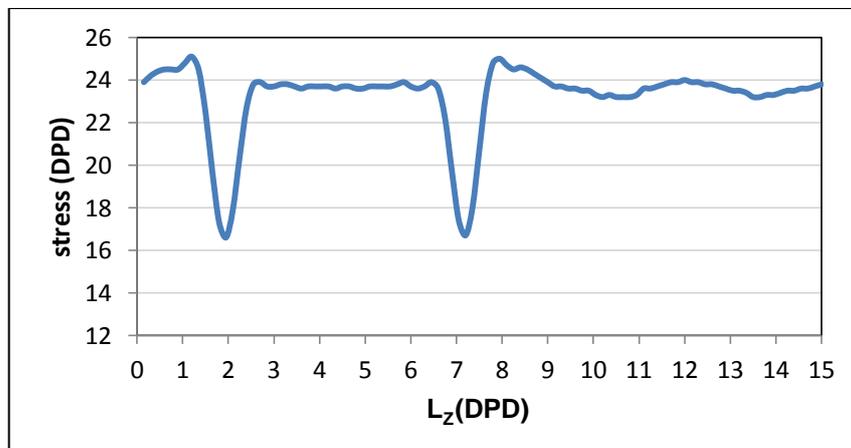


FIGURA 3. 23. PERFIL DE PRESIONES PARA SISTEMA SA7/H(1)

A medida que disminuye la concentración, el agregado micelar va disminuyendo de tamaño, hasta que a una concentración de 1.85M, la

perturbación provocada por la micela es despreciable. El estado final de la simulación se ilustra en la figura 3.24.

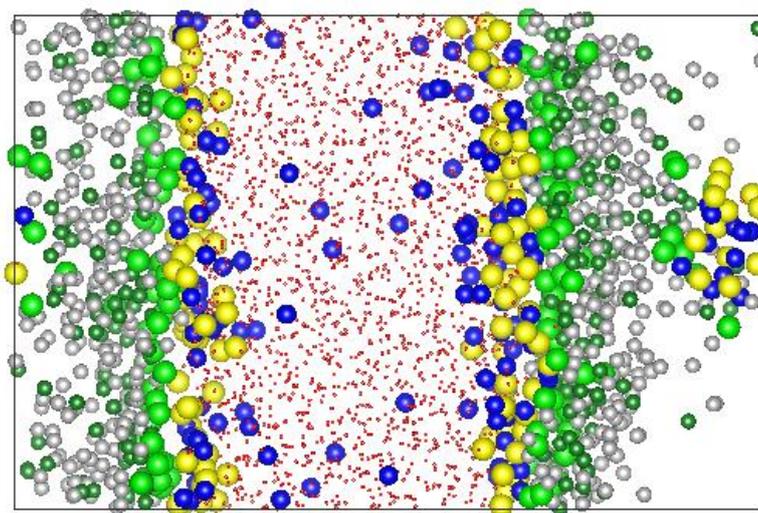


FIGURA 3. 24. ESTADO FINAL DEL SISTEMA SA7/H(3)

El perfil de presiones ha sido omitido, debido a que no ofrece ningún resultado diferente al ya reportado para una monocapa adecuadamente formada como el de la figura 3.18

En la tabla 13 y la figura 3.25 se tabulan los datos reportados de tensión interfacial para los sistemas agua/ABS-8/hidrocarburo con las mismas concentraciones que se usaron para los sistemas del surfactante ABS-7.

TABLA 13
TENSIONES INTERFACIALES CON ABS-8.

Sistema	Concentración Molar (M)	γ (mN/m)
SA8/H(1)	3.13	25.068
SA8/H(2)	2.32	28.811
SA8/H(3)	1.85	29.349
SA8/H(4)	1.55	30.313
SA8/H(5)	1.33	32.465
SA8/H(6)	1.16	33.662

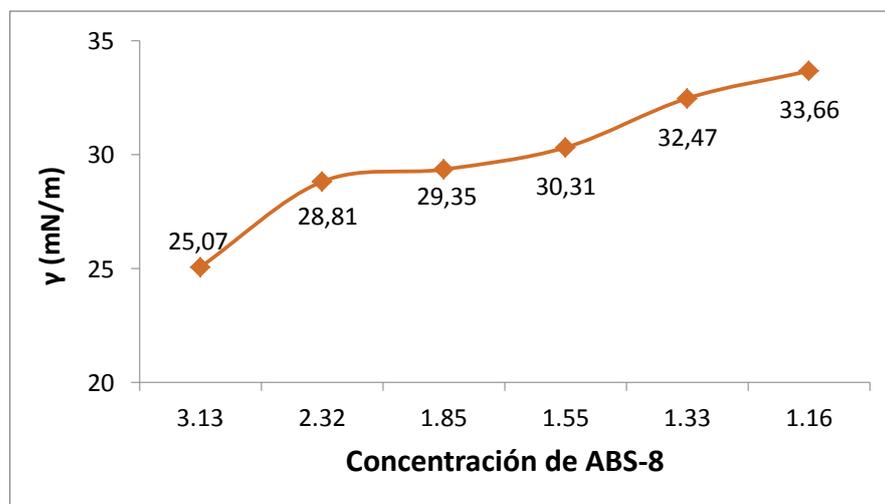


FIGURA 3. 25. CURVA DE IFT VS. CONCENTRACIÓN DE ABS-8

Al igual que los sistemas reportados con el uso del surfactante ABS-7, el ABS-8 forma monocapas para todas las concentración tabuladas. La concentración seleccionada con este surfactante (1.85M) reportada

en la figura 3.26, muestra una monocapa saturada y una micela que provoca una perturbación despreciable.

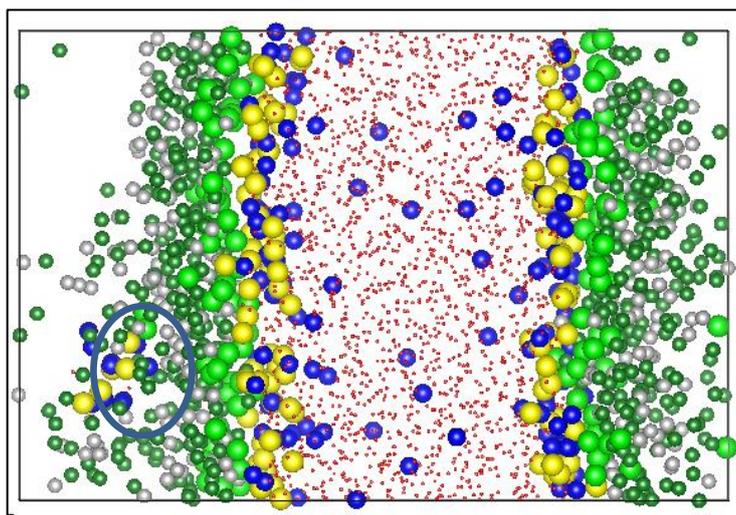


FIGURA 3. 26. ESTADO FINAL DEL SISTEMA SA8/H(3)

El perfil de presiones ha sido omitido, debido a que no ofrece información más relevante que la reportada para la concentración óptima de los sistemas con surfactante ABS-6 (figura 3.18).

En la tabla 14 y la figura 3.27 se tabulan los datos reportados de tensión interfacial para los sistemas agua/ABS-9/hidrocarburo con las mismas concentraciones que se usaron para los sistemas con surfactantes iónicos.

TABLA 14
TENSIONES INTERFACIALES CON ABS-9

Sistemas	Concentración Molar (M)	γ (mN/m)
SA9/H(1)	3.13	23,363
SA9/H(2)	2.32	27,438
SA9/H(3)	1.85	32,638
SA9/H(4)	1.55	35,963
SA9/H(5)	1.33	38,017
SA9/H(6)	1.16	38,658

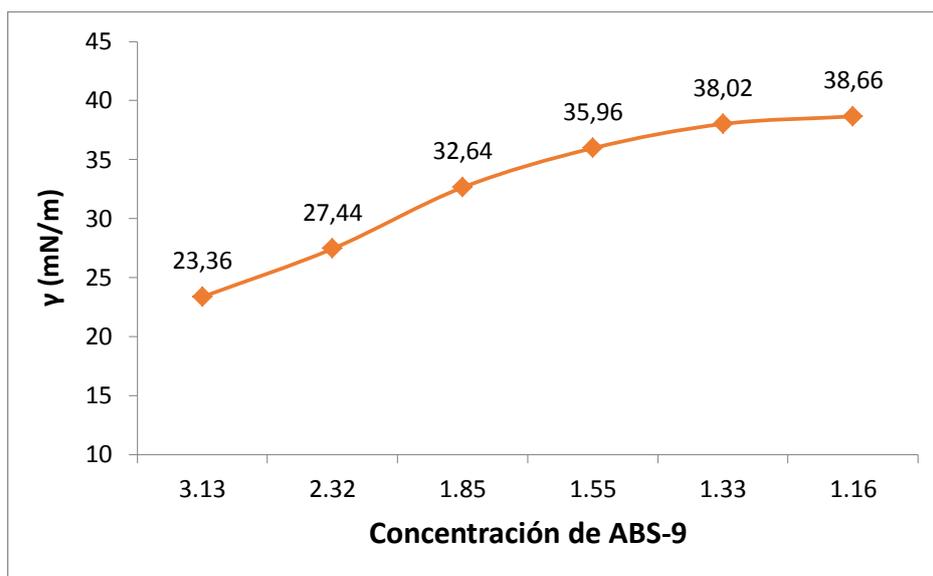


FIGURA 3. 27. CURVA DE IFT VS. CONCENTRACIÓN DE ABS-9

El ABS-9 al igual que los sistemas reportados con el uso del surfactante ABS-7 y ABS-8, forma monocapas para todas las concentraciones tabuladas, logrando una formación óptima de la

monocapa a una concentración de 1.55M. La figura 3.28 pertenece al estado final de la simulación del sistema con la concentración óptima.

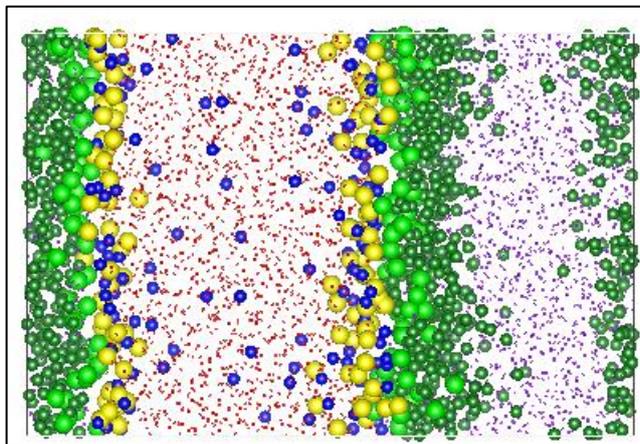


FIGURA 3. 28. ESTADO FINAL DEL SISTEMA SA9/H(4)

El estado final presentado en la figura 3.28 no contiene micelas, motivo por el cual han sido añadidas las mesomoléculas del alcano, esto únicamente por motivos gráficos. El perfil de presiones ha sido omitido, debido a que no ofrece información más relevante que la reportada para la concentración óptima de los sistemas con surfactante ABS-6 (figura 3.18).

En la tabla 15 y la figura 3.29 se tabulan los datos reportados de tensión interfacial para los sistemas agua/LAP-9/hidrocarburo. El LAP-9 es el único surfactante no-iónico utilizado para el presente trabajo de

tesis, motivo por el cual se evalúan algunas de sus características y se concluye por qué es útil para el sinergismo entre surfactantes.

TABLA 15
TENSIONES INTERFACIALES CON LAP-9

Sistema	Concentración Molar (M)	γ (mN/m)
LA9/H(1)	1.85	X
LA9/H(2)	1.54	36.32
LA9/H(3)	1.34	35.41
LA9/H(4)	0.88	36.83
LA9/H(5)	0.79	38.38
LA9/H(6)	0.71	40.74

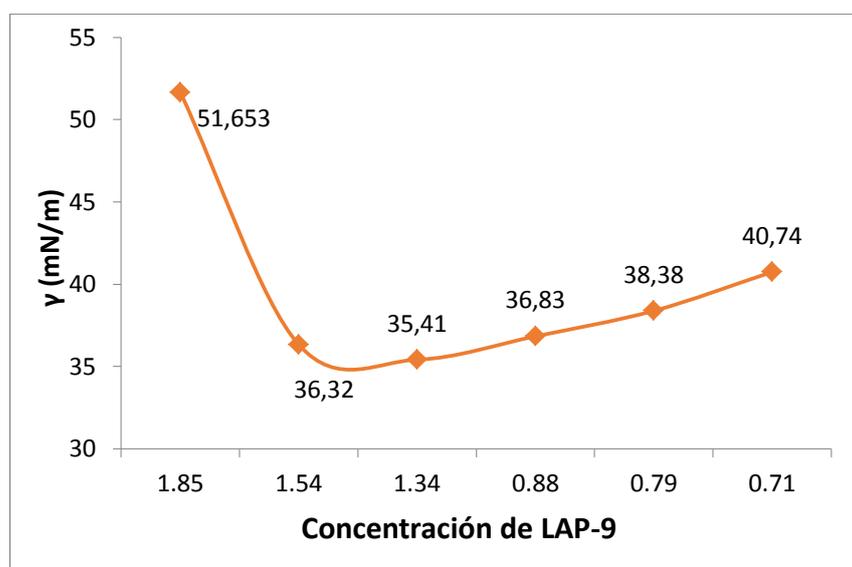


FIGURA 3. 29. CURVA DE IFT VS. CONCENTRACIÓN DE LAP-9

Como la gran mayoría de los surfactantes no iónicos, los alcoholes etoxilados no provocan una considerable disminución de la tensión interfacial, sin embargo poseen ventajas como: su bajo costo, disponibilidad, su capacidad para trabajar con un amplio rango de alcanos y su bajo impacto ambiental, lo que lo vuelve uno de los surfactantes más utilizados en sinergismos.

Para el caso del surfactante no iónico, los resultados se reportan de acuerdo a lo esperado. La menor tensión interfacial reportada corresponde a la mayor concentración a la que se forma una monocapa (1,34M). Para las concentraciones más altas utilizadas en el surfactante no iónico, se reportaron micelas inversas y para concentraciones más bajas, no se satura completamente la monocapa, motivo por el cual no se alcanza la máxima caída de tensión interfacial.

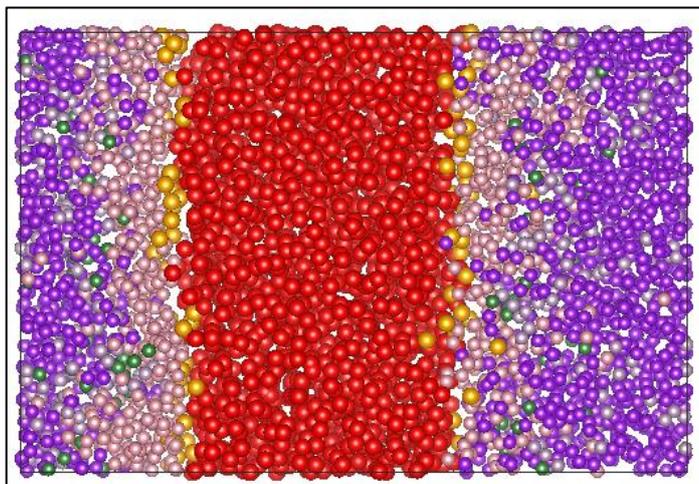


FIGURA 3. 30. ESTADO FINAL DEL SISTEMA LA9/H(3)

En el sistema LA9/H(3) reportado en la figura 3.30 Se observa la presencia de las fases agua e hidrocarburo separada por la monocapa debidamente formada. A diferencia de los sistemas reportados con los surfactantes iónicos, no se observan iones libres en la fase acuosa, y entonces debido a la ausencia de interacción electrostática entre las moléculas del surfactante se favorece la cohesión entre las moléculas de LAP-9, sin formar otras estructuras micelares.

3.4 Curva de barrido de alcanos

A continuación se muestran los resultados de las simulaciones para sistemas con hidrocarburos, donde 1500 beads de etilos forman los alcanos de la siguiente manera; 500 moléculas de hexano, 375 moléculas de octano, 300 moléculas de decano, 250 moléculas de

dodecano y 214 moléculas de tetradecano. Para los surfactantes Aniónicos (Sulfonato de alquilbenceno sódico) el sistema tiene una concentración de 1.55M para los sistemas ABS-6 y ABS-9, mientras para el ABS-7 y ABS-8 tienen 1.85M, para el surfactante no iónico (Alcohol Lauril polioxietileno (9) Éter) el sistema tiene una concentración de 1.34M.

A continuación se estudia el comportamiento de los alcanos puros en interacción con el agua. Todos los estados finales de las simulaciones obedecen al sistema mostrado en la figura 3.31. Los resultados de tensión interfacial para los alcanos se tabulan en la tabla 16 y en la figura 3.32.

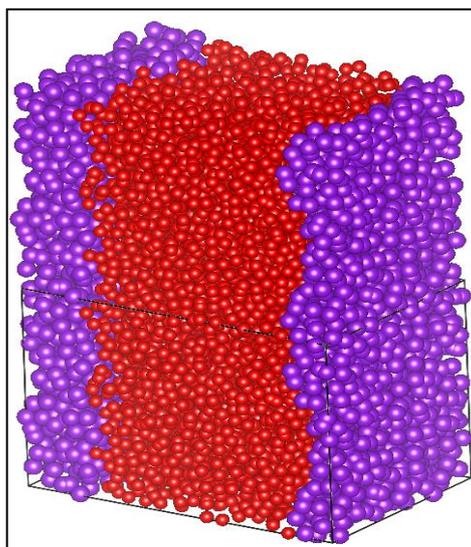


FIGURA 3. 31. ESTADO FINAL DE LAS SIMULACIONES PARA LOS SISTEMAS AGUA/HIDROCARBURO

TABLA 16
TENSIONES INTERFACIALES AGUA/HIDROCARBURO

Alcano	γ (DPD)	γ (mN/m)
Hexano	5,9687067	47,865
Octano	6,4410454	51,653
decano	6,8993586	55,328
Dodecano	7,1468048	57,312
Tetradecano	7,3462038	58,911

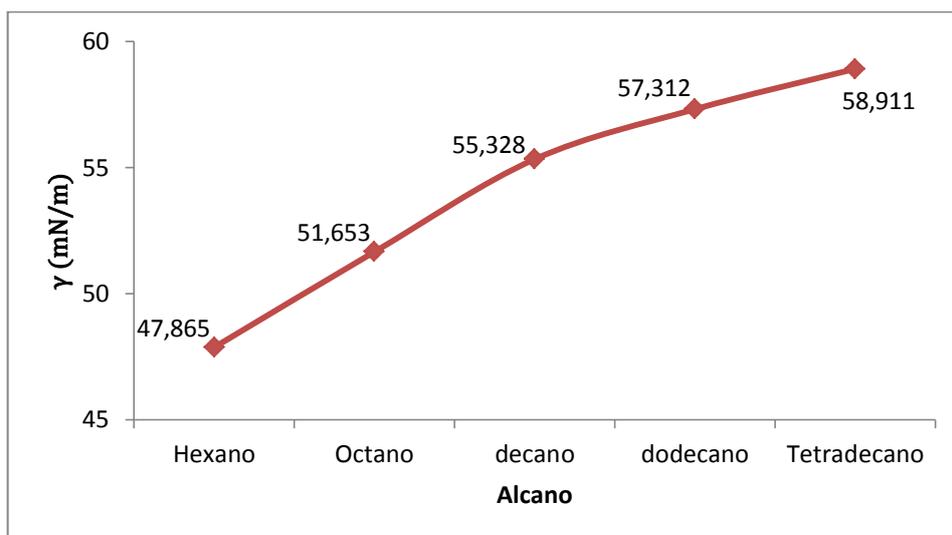


FIGURA 3. 32. ASC PARA SISTEMA AGUA/HIDROCARBURO

Los modelos mesoscópicos de los sistemas agua/hidrocarburo se comportan de acuerdo a lo reportado por la literatura (7,12) para trabajos experimentales en interfase agua/alcanos, comprendidos entre el hexano y el tetradecano. Si bien La DPD ha sido desarrollada

de manera empírica, la metodología ha logrado minimizar el error respecto al valor experimental hasta un 11.90%. Los resultados reportados y los obtenidos en el presente trabajo de tesis se tabulan a continuación en la tabla 17.

TABLA 17
CÁLCULO DE ERROR ENTRE METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y DPD

Alcano	γ (Exp.) (7) (mN/m)	γ (Exp.) (12) (mN/m)	γ (DPD) (mN/m)	Error (7) (%)	Error (12) (%)
Hexano	49.4	51,9	47.865	3.11	7.77
Octano	50.2	52,5	51.653	2.89	1.61
Decano	50.8	53,2	55.328	8.91	3.85
Dodecano	51.5	53,7	57.312	10.13	6.72
Tetradecano	51.9	54,9	58.911	11.90	7.31

Se observa también en la figura 3.32 que la tensión interfacial incrementa a medida que aumenta el tamaño de la cadena del alcano, lo que indica que para los hidrocarburos, entre mayor sea su número de carbonos, son más hidrofóbicos. El perfil de densidades correspondiente a las interfase agua/octano se presenta en la figura 3.33.

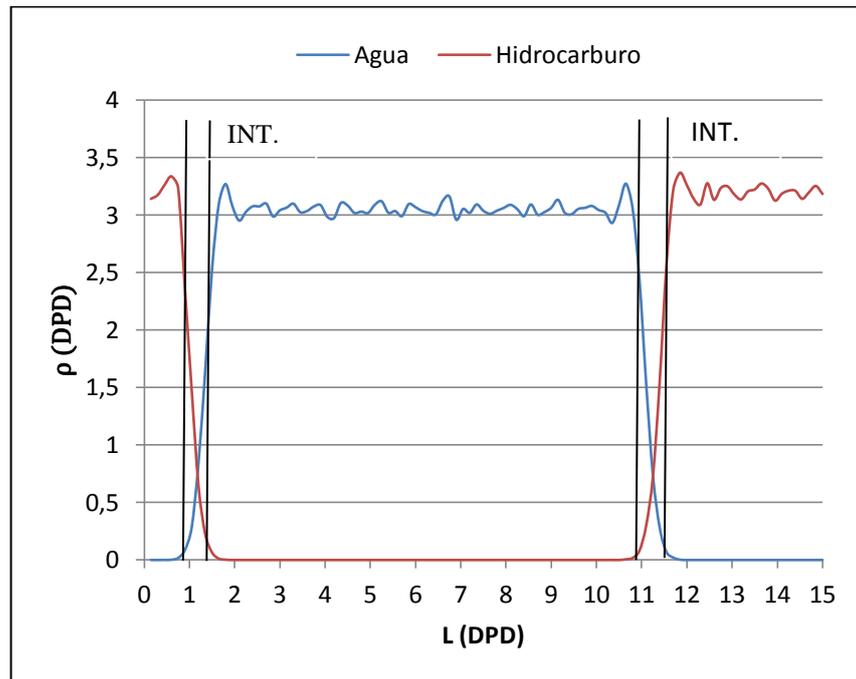


FIGURA 3. 33. PERFIL DE DENSIDADES PARA SISTEMA AGUA/OCTANO

El perfil de densidades muestra una alta estabilidad en la formación de las dos fases debido a que existen únicamente dos tipos de beads en el sistema y a que los beads representan dos fases inmiscibles. Este tipo de sistema forman la interfase (INT.) con el espesor más pequeño reportado para el presente trabajo de tesis, 0.5 unidades DPD. Debido a que el mismo tipo de bead se utiliza para la construcción de todos los alcanos, se presenta únicamente el perfil de densidades correspondiente al sistema agua/octano.

El surfactante iónico ABS-6 tiene una concentración óptima de 1.55M, la cual es reportada en la sección 3.3 del presente trabajo de tesis. La ASC es realizada para las mismas mesomoléculas de alcanos reportados en la tabla 16. Las tensiones interfaciales resultantes para los sistemas agua/ABS-6/hidrocarburo se tabulan en la tabla 18 y la figura 3.34.

TABLA 18
TENSIONES INTERFACIALES AGUA/ABS-6/HIDROCARBURO

Alcano	Y (DPD)	Y (mN/m)
Hexano	3,7789	30,31
Octano	3.6786	29,50
Decano	3,9546	31,71
Dodecano	4,0817	32,73
Tetradecano	4,1615	33,37

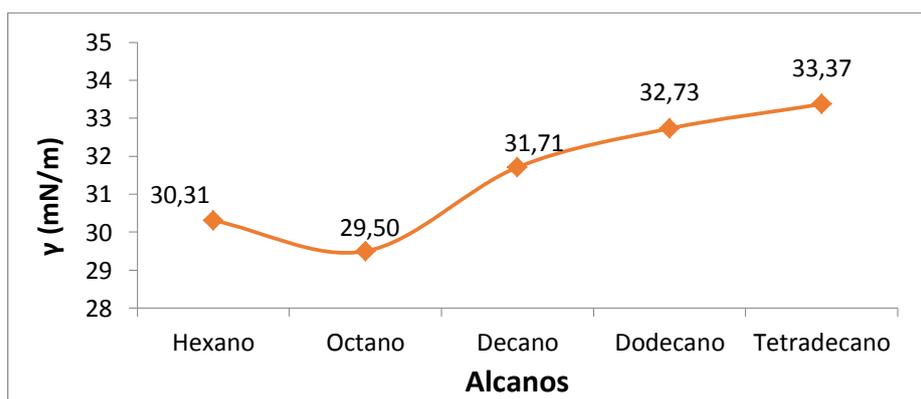


FIGURA 3. 34. ASC PARA SISTEMA AGUA/ABS-6/HIDROCARBURO

La ASC del surfactante ABS-6, muestra que el sistema alcanza la tensión interfacial más baja (29.50mN/m) cuando el sistema contiene octano. Así se puede concluir que el ABS-6 muestra la tendencia de ser más soluble en los alcanos de cadena corta, conducta característica de un surfactante hidrofílico.

Los estados finales de las simulaciones han sido omitidos, debido a la similitud que presentan las mesomoléculas y la configuración final del sistema, con respecto a las simulaciones presentadas en la sección 3.3.

El surfactante iónico ABS-7 presenta el mejor sistema a una concentración de 1.85M, la cual es reportada en la sección 3.3 del presente trabajo de tesis. La ASC es realizada para las mismas mesomoléculas de alcanos reportados en la tabla 16. Las tensiones interfaciales resultantes para los sistemas agua/ABS-7/hidrocarburo se tabulan en la tabla 19 y la figura 3.35.

TABLA 19
TENSIONES INTERFACIALES AGUA/ABS-7/HIDROCARBURO

Alcano	γ (DPD)	γ (mN/m)
Hexano	3,5947	28,83
Octano	3,8427	30,82
Decano	3,9648	31,80
Dodecano	3,9862	31,97
Tetradecano	4,1204	33,04

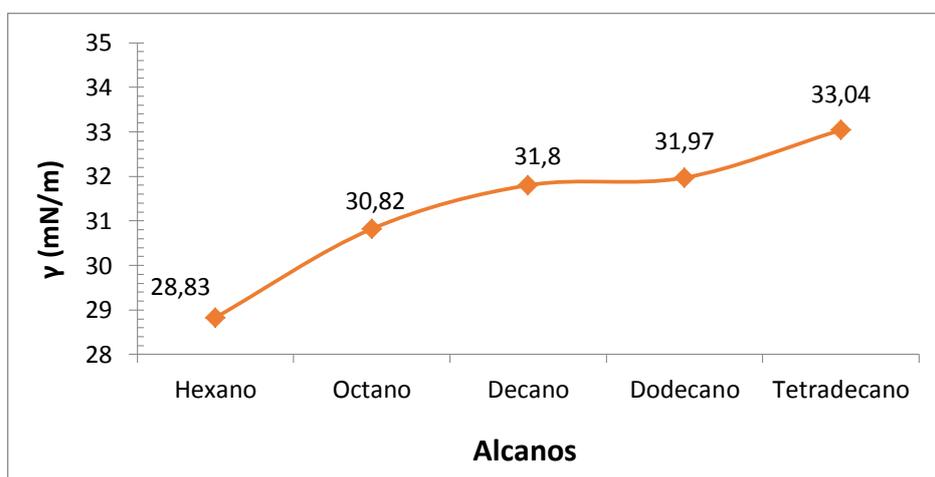


FIGURA 3. 35. ASC PARA SISTEMA AGUA/ABS-7/HIDROCARBURO

La ASC del surfactante ABS-7, muestra que el sistema alcanza la tensión interfacial más baja (28.83mN/m) cuando el sistema contiene Hexano. Debido a los valores reportados de IFT, formando una pendiente positiva, se concluye que la solubilidad del grupo lipofílico del surfactante disminuye entre mayor sea el número de carbonos que contenga el alcano.

Los estados finales de las simulaciones han sido omitidos, debido a la similitud que presentan las mesomoléculas y la configuración final del sistema, con respecto a las simulaciones presentadas en la sección 3.3.

El surfactante iónico ABS-8 presenta el mejor sistema a una concentración de 1.85M, la cual es reportada en la sección 3.3 del presente trabajo de tesis. La ASC es realizada para las mismas mesomoléculas de alcanos reportados en la tabla 16. Las tensiones interfaciales resultantes para los sistemas agua/ABS-8/hidrocarburo se tabulan en la tabla 20 y la figura 3.36.

TABLA 20
TENSIONES INTERFACIALES AGUA/ABS-8/HIDROCARBURO

Alcano	γ (DPD)	γ (mN/m)
Hexano	4,0338	32,35
Octano	3,6643	29,39
Decano	3,7187	29,82
Dodecano	3,0251	24,26
Tetradecano	2,7589	22,12

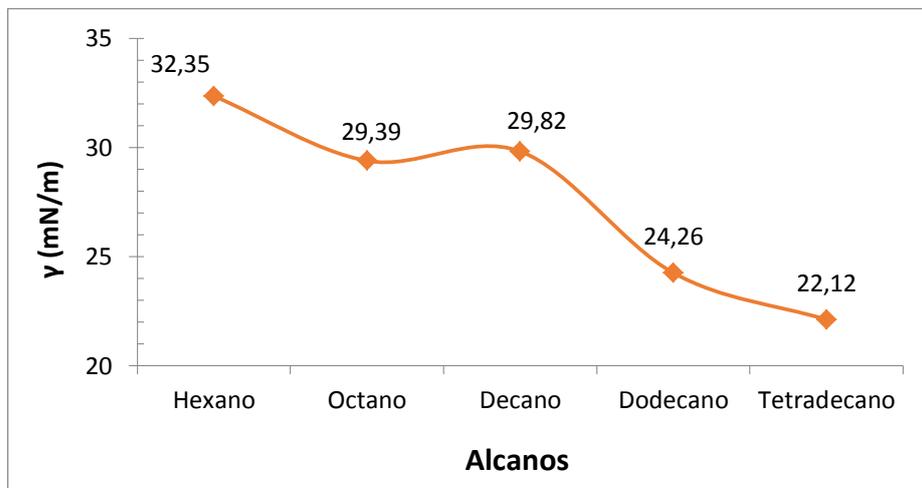


FIGURA 3. 36. ASC PARA SISTEMA AGUA/ABS-8/HIDROCARBURO

La ASC del surfactante ABS-8, muestra que el sistema alcanza la tensión interfacial más baja (22.12mN/m) cuando el sistema contiene Tetradecano. Debido a los valores reportados de IFT, se concluye que tiene una pobre solubilidad para los alcanos de cadena más corta, a diferencia de los dos surfactantes aniónicos reportados en la sección 3.4. Debido a su comportamiento frente a los alcanos, el ABS-8 se considera un surfactantes lipofílico.

Los estados finales de las simulaciones han sido omitidos, debido a la similitud que presentan las mesomoléculas y la configuración final del sistema, con respecto a las simulaciones presentadas en la sección 3.3.

El surfactante iónico ABS-9 tiene una concentración óptima de 1.55M, la cual es reportada en la sección 3.3 del presente trabajo de tesis. La ASC es realizada para las mismas mesomoléculas de alcanos reportados en la tabla 16. Las tensiones interfaciales resultantes para los sistemas agua/ABS-9/hidrocarburo se tabulan en la tabla 21 y la figura 3.37.

TABLA 21
TENSIONES INTERFACIALES AGUA/ABS-9/HIDROCARBURO

Alcano	Y (DPD)	Y (mN/m)
Hexano	4,2159	33,81
Octano	4,4264	35,50
Decano	4,3397	34,80
Dodecano	4,4050	35,32
Tetradecano	4,5685	36,64

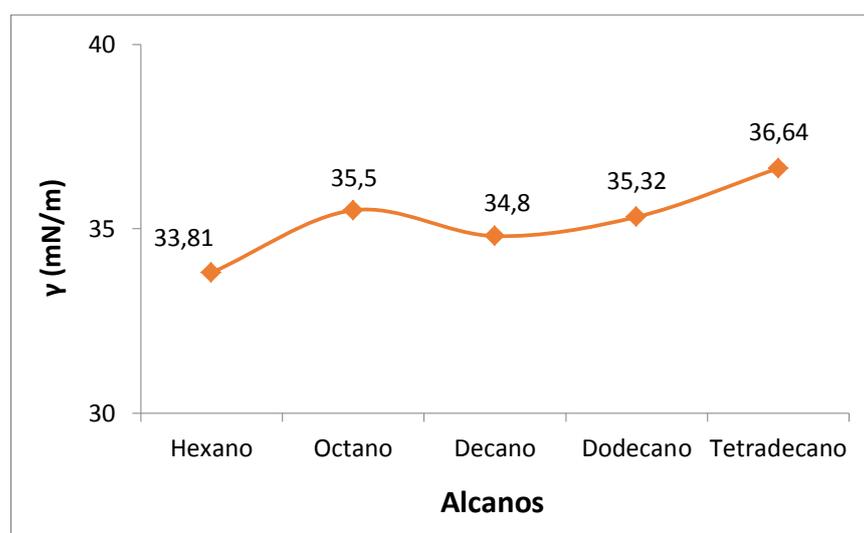


FIGURA 3. 37. ASC PARA SISTEMA AGUA/ABS-9/HIDROCARBURO

La ASC del surfactante ABS-9, muestra que el sistema alcanza la tensión interfacial más baja (33.81mN/m) cuando el sistema contiene Hexano. Debido a las fluctuaciones reportadas en los valores de IFT, no se puede concluir que el surfactante presente solubilidad para un grupo de alcano específico.

La figura 3.38 muestra la curva de barrido de alcanos para todos los surfactantes iónicos utilizados durante el presente trabajo de tesis, con el fin de observar para qué alcano son más eficientes y cuál es el que provoca la mayor disminución de la tensión interfacial.

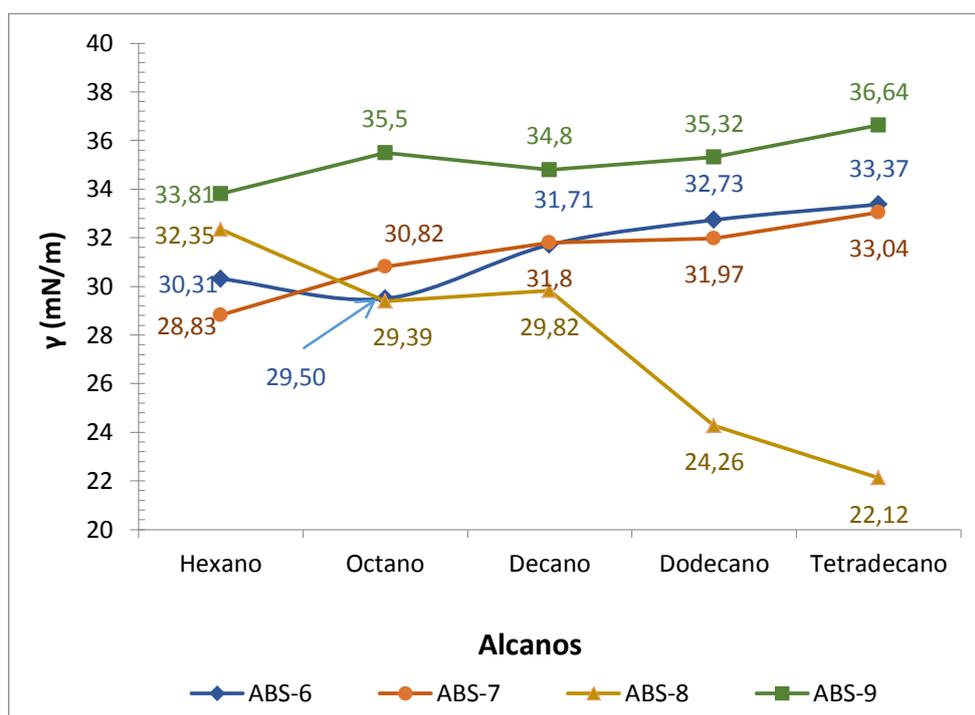


FIGURA 3. 38. ASC PARA LOS SURFACTANTES ANIÓNICOS REALIZADA POR MEDIO DE SIMULACIÓN DPD

La figura 3.18 muestra al ABS-9 como el surfactante que produce la más alta tensión interfacial, mientras que el ABS-8 es el surfactante que produce la menor tensión interfacial reportada para el presente trabajo de tesis. El ABS-8 tiene un comportamiento lipofílico, mientras que los surfactantes con los grupos lipofílicos (colas) más pequeños reportaron un comportamiento hidrofílico y un intervalo de tensiones interfaciales menor al reportado por ABS-8.

A continuación se comparan los resultados reportados por las simulaciones y los reportados experimentalmente para el mismo grupo de surfactantes aniónicos. Cabe aclarar que en los resultados experimentales también interviene el efecto salino de cloruro de sodio que es añadido para solubilizar al surfactante, utilizando como solvente al agua, motivo por el cual logra una mejor reducción de la tensión interfacial. La discusión de este trabajo se centra únicamente en el comportamiento hidrofílico o lipofílico del surfactante.

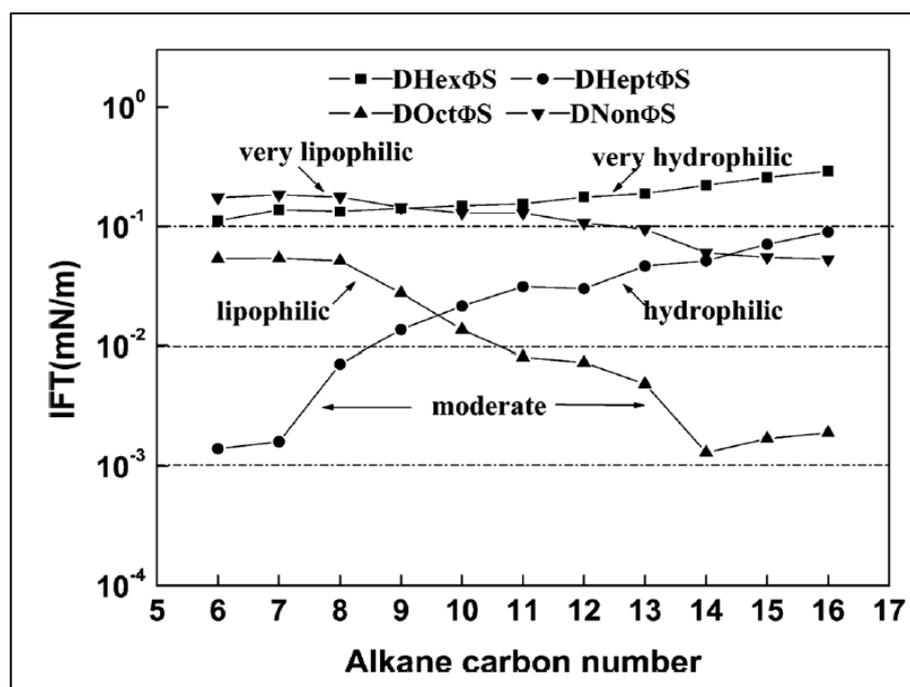


FIGURA 3. 39. ASC PARA LOS SURFACTANTES ANIÓNICOS REALIZADA EXPERIMENTALMENTE(26)

Comparando las figuras 3.38 y 3.39, se observa que:

- El ABS-6 tiene un comportamiento hidrofílico en ambos casos, sin embargo experimentalmente no presenta ese punto de inflexión para el octano.

- El ABS-7 muestra una tendencia hidrofílica en ambos casos, sin embargo, los valores reportados experimentalmente muestran una pendiente mucho mayor que la reportada por simulación DPD. También se observa que los resultados de la simulación, se encuentran dentro del mismo rango del ABS-6, cosa que no ocurre experimentalmente.

- El ABS-8 muestra el mismo comportamiento para ambos casos. Una tendencia lipofílica y un amplio rango de tensiones interfaciales, con la diferencia en la ubicación de su punto de intersección con el ABS-7

- El ABS-9 muestra los mayores errores comparando los valores reportados experimentalmente con las simulaciones. Para los resultados de la simulación, este surfactante es hidrofílico mientras que para la experimentación no lo es. También en los resultados de la simulación se observa que, su pendiente es mínima y no tiene puntos de intersección con ninguna otra curva.

El surfactante no-iónico LAP-9 tiene una concentración óptima de 1.34M, la cual es reportada en la sección 3.3 del presente trabajo de tesis. La ASC es realizada para las mismas mesomoléculas de alcanos reportados en la tabla 16. Las tensiones interfaciales resultantes para los sistemas agua/LAP-9/hidrocarburo se tabulan en la tabla 22 y la figura 3.40.

TABLA 22
TENSIONES INTERFACIALES AGUA/LAP-9/HIDROCARBURO

Alcano	Y (DPD)	Y (mN/m)
Hexano	4,3047	34,52
Octano	4,4156	35,41
Decano	4,7392	38,00
Dodecano	4,9015	39,31
Tetradecano	4,8952	39,26

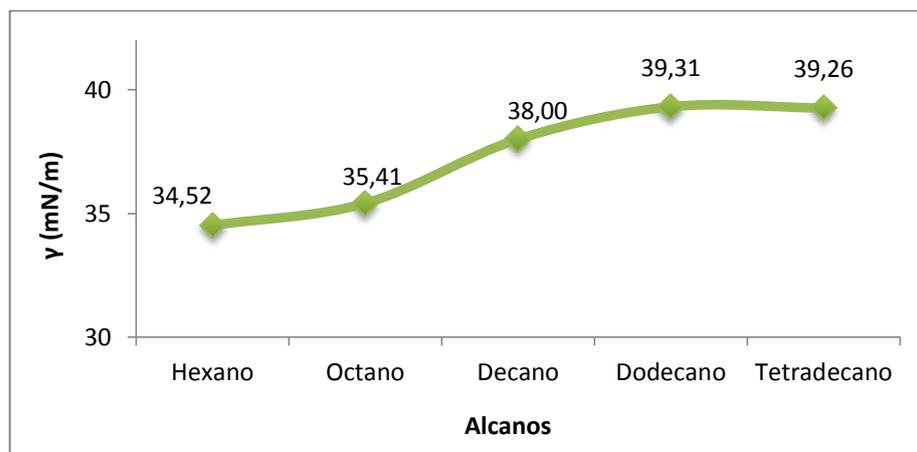


FIGURA 3. 40. ASC PARA SISTEMA AGUA/LAP-9/HIDROCARBURO

La ASC del surfactante LAP-9, muestra que el sistema alcanza la tensión interfacial más baja (34.52mN/m) cuando el sistema contiene Hexano. El surfactante exhibe una tendencia a disminuir la IFT para alcanos de bajo número de carbono, llegando a estabilizarse para los últimos dos alcanos, con lo que se puede concluir que el LAP-9 tiene un comportamiento hidrofílico.

Los estados finales de las simulaciones han sido omitidos, debido a la similitud que presentan las mesomoléculas y la configuración final del sistema, con respecto a las simulaciones presentadas en la sección 3.3.

3.5 Sinergismo

Para simular el sinergismo se utilizaron los datos reportados en el artículo del *Journal of Dispersion Science and Technology*, referencia (25). Se realiza una proporción 1:1 en masa para la mezcla de surfactantes. Los resultados del cálculo de las concentraciones para los sistemas a simular, se tabulan en la tabla 23.

TABLA 23
PROPORCIÓN PARA SIMULAR LA MEZCLA DE SURFACTANTES

	Surfactante No-iónico			Surfactante iónico		
		Peso Molecular (g/mol)	Numero de moléculas		Peso Molecular (g/mol)	Numero de moléculas
1	LAP-9	456.21	58	ABS-6	348.25	76
2				ABS-7	362.26	73
3				ABS-8	376.27	70
4				ABS-9	390.28	68

Debido a la cantidad de datos generados y a la similitud de los sistemas, la discusión se inicia reportando tres estados finales de las simulaciones, en donde se muestra las formas en las que interactúan las mesomoléculas en el sistema, hasta llegar finalmente a exhibir sinergismo o antagonismo.

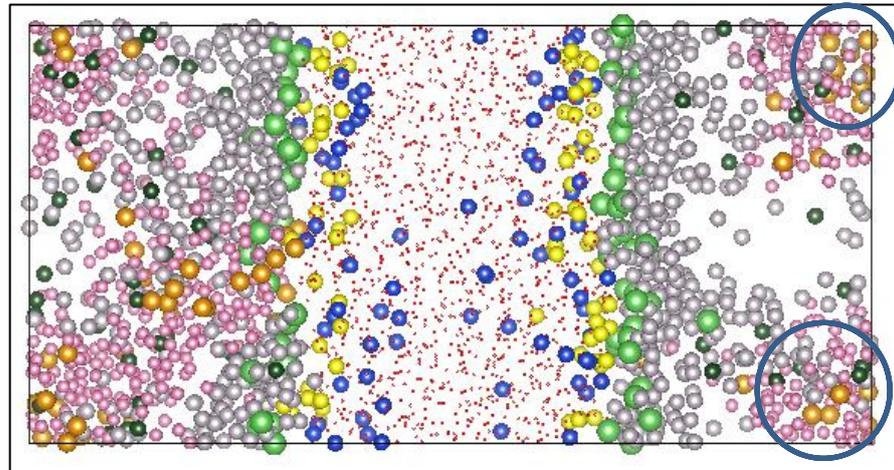


FIGURA 3. 41. ESTADO FINAL DE LA SIMULACIÓN DEL SISTEMA AGUA/ABS-6_LAP-9/HEXANO

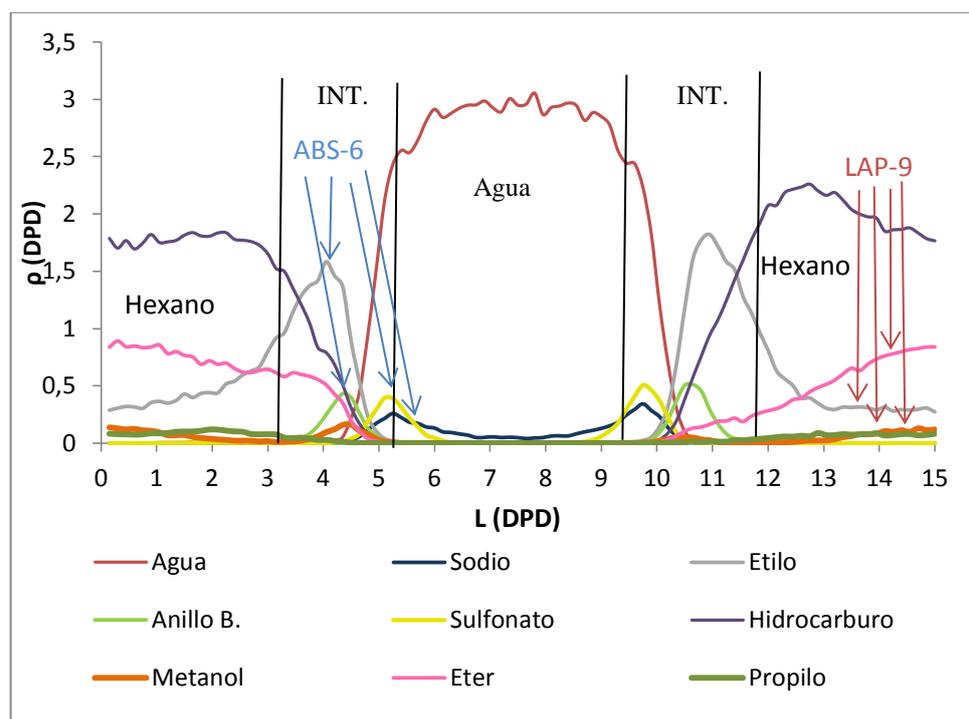


FIGURA 3. 42. PERFIL DE DENSIDADES PARA SISTEMA AGUA/ABS-6_LAP-9/HEXANO

Como se observa en la figura 3.41 el surfactante no iónico tiende a formar micelas en el hidrocarburo debido a su naturaleza lipofílica. Esto también se observa en el perfil de densidades de la figura 3.42, donde el LAP-9 tiene una débil participación en la interfase (INT), mientras, el surfactante iónico reporta alrededor del 95% de su concentración en la interfase, exceptuando una parte de los grupos hidrofílicos en el agua y partes del grupo lipofílico en el alcano.

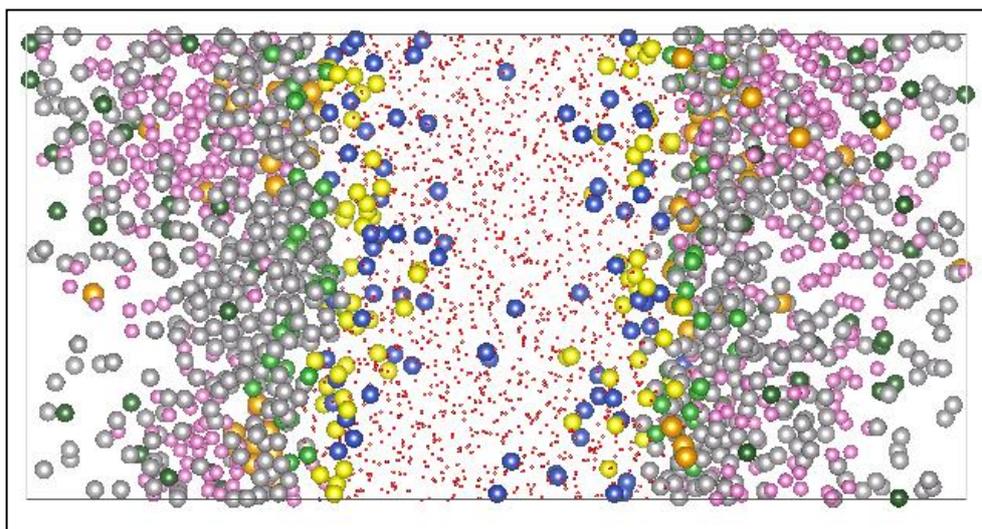


FIGURA 3. 43. ESTADO FINAL DE LA SIMULACIÓN DEL SISTEMA AGUA/ABS-6_LAP-9/DECANO

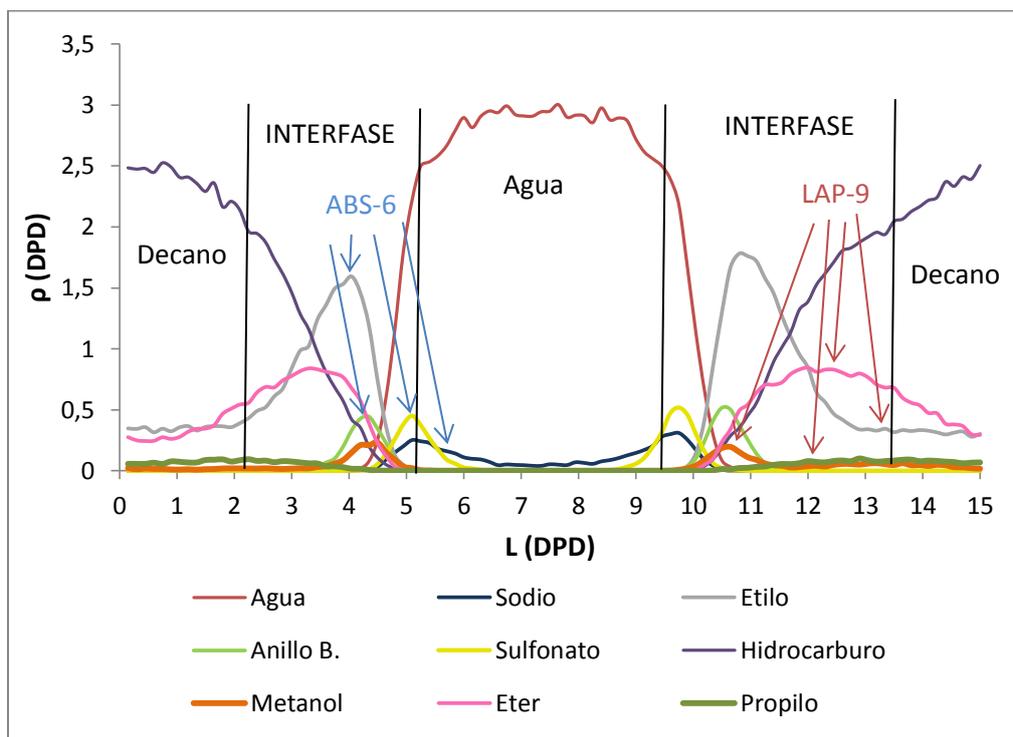


FIGURA 3. 44. PERFIL DE DENSIDADES PARA SISTEMA AGUA/ABS-6_LAP-9/DECANO

El modelo presentado en la figura 3.43 es un modelo intermedio, en este sistema el surfactante iónico y no iónico interactúan en la interfase promoviendo un crecimiento de la misma. El perfil de densidades (figura 3.44) muestra que alrededor del 85% del surfactante total se encuentra en la interfase, mientras otra parte de los grupos lipofílicos de estos, se encuentran en la fase hidrocarburo.

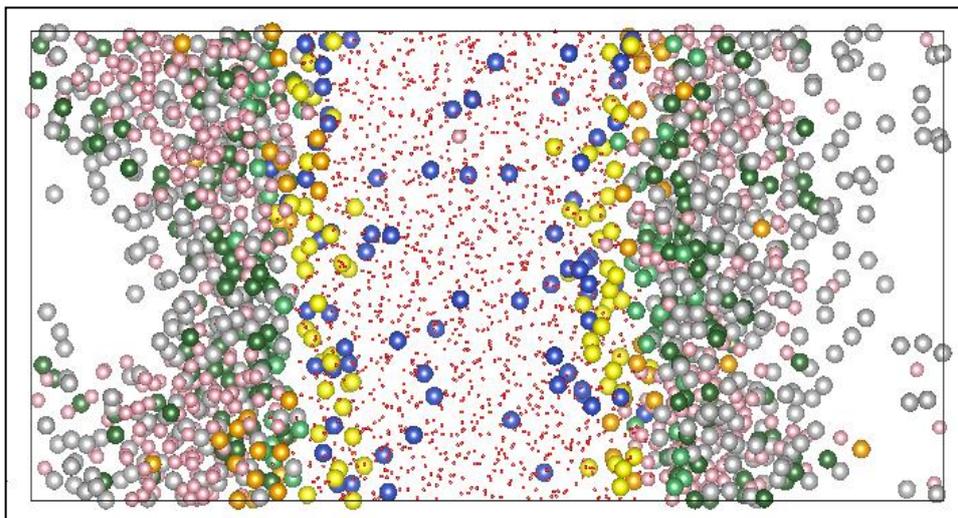


FIGURA 3. 45. ESTADO FINAL DE LA SIMULACIÓN DEL SISTEMA AGUA/ABS-7_LAP-9/OCTANO

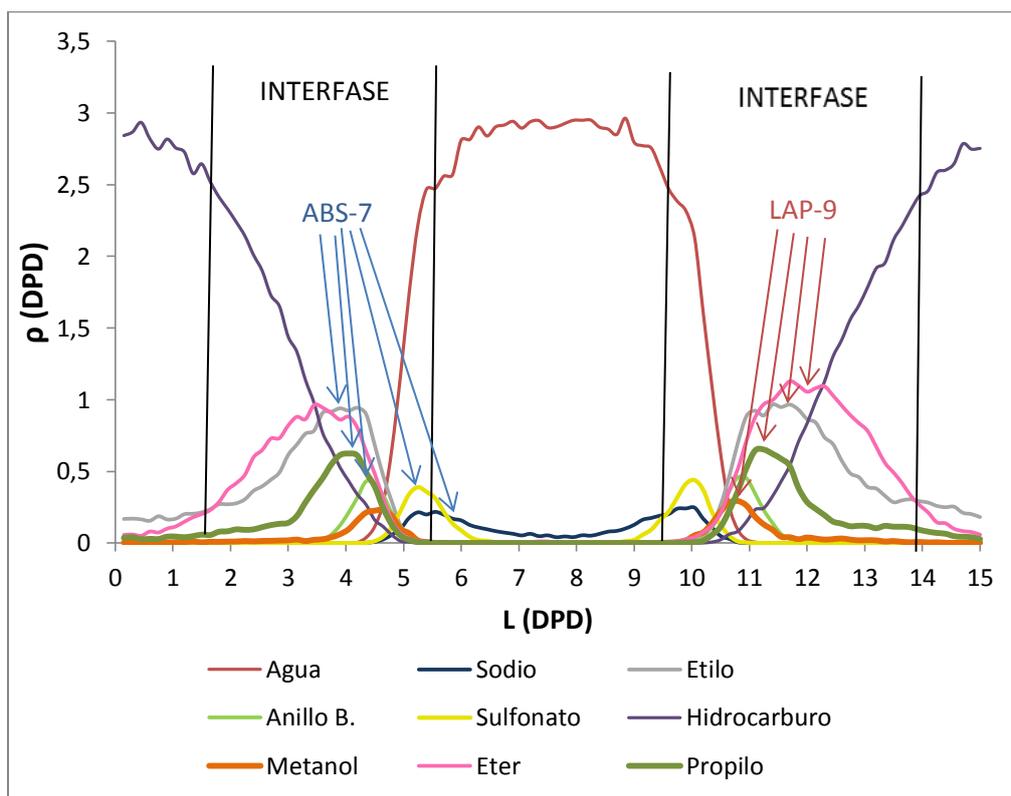


FIGURA 3. 46. PERFIL DE DENSIDADES PARA SISTEMA AGUA/ABS-7_LAP-9/OCTANO

En el modelo presentado en la figura 3.45, los surfactantes se mezclan homogéneamente formando la interfase. El 95% de los surfactantes iónico y no iónico están presentes en la interfase, incrementando su ancho, aislando completamente las fases agua e hidrocarburo. Un análisis más detallado del perfil de densidades se presenta a continuación con la figura 3.47.

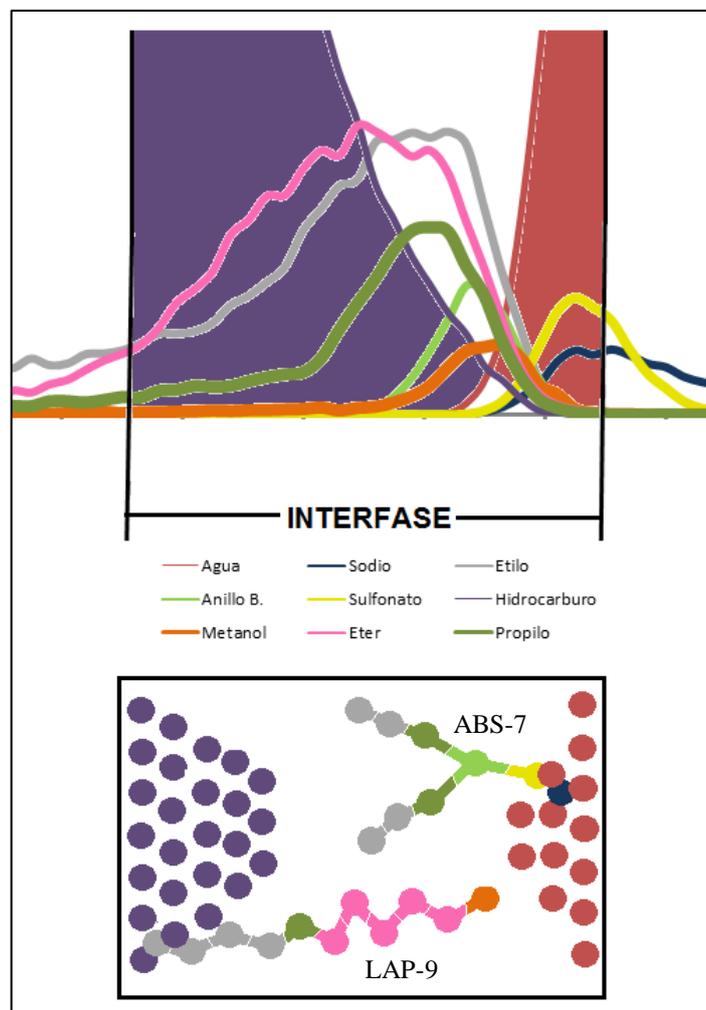


FIGURA 3. 47. ESQUEMA DE ENLACE ENTRE LAS MOLÉCULAS DE LOS SURFACTANTES NO IÓNICO Y IÓNICO EN LA INTERFASE.

El perfil de densidades de la interfase mostrada en la figura 3.47, corresponde al sistema Agua/ABS-7_LAP-9/Octano. Una observación detallada, ubicando las máximas concentraciones de cada uno de los beads, permite observar que los surfactantes se ubican de manera serial de acuerdo a su balance hidrofílico-lipofílico. El surfactante iónico se ubica entre el surfactante no iónico y el agua, mientras el surfactante no iónico se ubica entre el surfactante iónico y el hidrocarburo.

En la tabla 24 y la figura 3.48 se muestran tabulados los resultados de tensiones interfaciales para los sistemas agua/ABS-6_LAP-9/alcano, del mismo modo para poder correlacionar y evaluar la existencia de sinergismo se muestran tabulados los resultados para los sistemas agua/ABS-6/alcano. Las mesomoléculas de alcano utilizadas, son las reportadas en la sección 3.4.

TABLA 24
TENSIONES INTERFACIALES PARA SISTEMA AGUA/ABS-6_LAP-9/HIDROCARBURO

Alcano	γ (ABS-6) (mN/m)	γ (Mezcla) (mN/m)
Hexano	30,31	40,53
Octano	29,50	36,65
Decano	31,71	34,88
Dodecano	32,73	34,19
Tetradecano	33,37	36,47

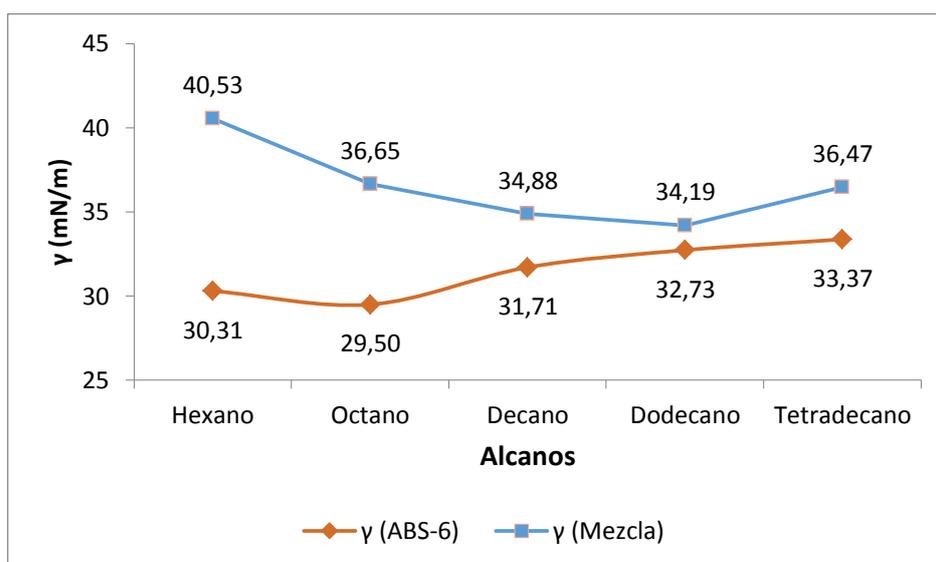


FIGURA 3. 48. ASC PARA ABS-6 Y ABS-6_LAP-9

La ASC para los sistemas agua/ABS-6_LAP-9/alcano, revela que la mezcla entre los surfactantes ABS-6 y LAP-9 exhibe un comportamiento antagónico para toda la serie de alkanos evaluados

en el presente trabajo de tesis. El antagonismo máximo reportado se presenta en el sistema agua/ABS-6_LAP-9/hexano, con un aumento en la tensión interfacial de 10.22mN/m. Se observa un cambio en el balance hidrofílico lipofílico del sistema, provocando que la mezcla sea soluble en alcano de cadena más larga, exceptuando el tetradecano, logrando la mínima tensión interfacial en el sistema agua/ABS-6_LAP-9/dodecano (34.19mM/m).

En la tabla 25 y la figura 3.49 se muestran tabulados los resultados de tensiones interfaciales para los sistemas agua/ABS-7_LAP-9/alcano. Del mismo modo para poder correlacionar y evaluar la existencia de sinergismo se muestran tabulados los resultados para los sistemas agua/ABS-7/alcano. Las mesomoléculas de alcano utilizadas, son las reportadas en la sección 3.4.

TABLA 25
TENSIONES INTERFACIALES PARA SISTEMA AGUA/ABS-7_LAP-9/HIDROCARBURO

Alcano	γ (ABS-7) (mN/m)	γ (Mezcla) (mN/m)
Hexano	28,83	15,67
Octano	30,82	18,75
Decano	31,80	22,03
Dodecano	31,97	23,18
Tetradecano	33,04	24,69

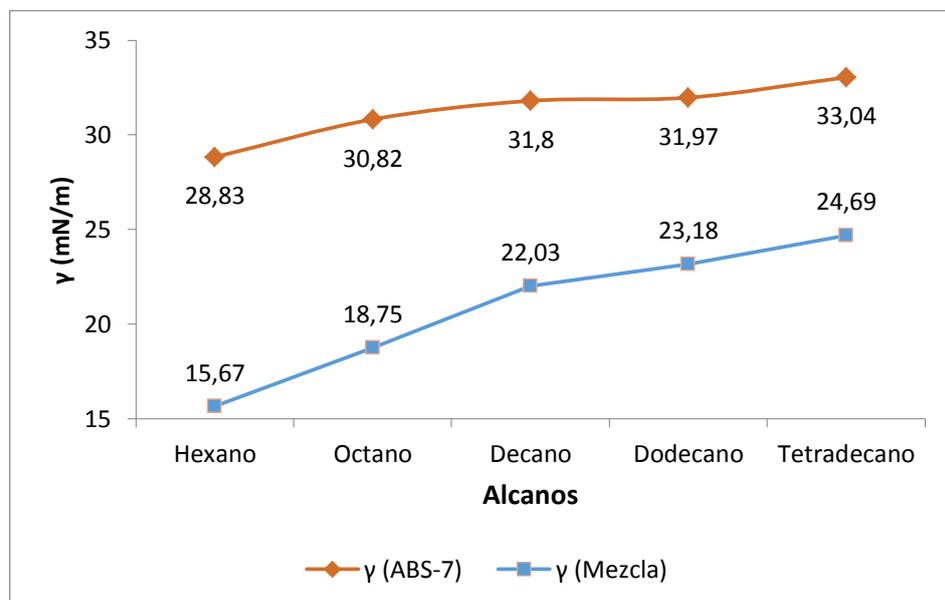


FIGURA 3. 49. ASC PARA ABS-7 Y ABS-7_LAP-9

En la ASC para los sistemas agua/ABS-7_LAP-9/alcano, se observa que la mezcla entre los surfactantes ABS-7 y LAP-9 exhibe sinergismo para toda la serie de alcanos evaluados. La mezcla de surfactantes, contrario a lo presentado para el ABS-6, no produce un cambio en el balance hidrofílico lipofílico del surfactante aniónico, motivo por el cual el surfactante puro y la mezcla con el surfactante no iónico son solubles para los alcanos de cadena más corta.

Se reporta un descenso máximo en la tensión interfacial de 13.16mN/m para el hexano, lo que corrobora la conclusión propuesta anteriormente. El sinergismo se vuelve menos efectivo a medida que aumenta el tamaño del alcano, reportando un descenso mínimo de 8.35mN/m para el tetradecano.

En la tabla 26 y la figura 3.50 se muestran tabulados los resultados de tensiones interfaciales para los sistemas agua/ABS-8_LAP-9/alcano. Del mismo modo para poder correlacionar y evaluar la existencia de sinergismo se muestran tabulados los resultados para los sistemas agua/ABS-8/alcano. Las mesomoléculas de alcano utilizadas, son las reportadas en la sección 3.4.

Tabla 26
Tensiones Interfaciales para sistema Agua/ABS-8_LAP-9/Hidrocarburo

Alcano	γ (ABS-7) (mN/m)	γ (Mezcla) (mN/m)
Hexano	32,349	20,425
Octano	29,385	17,241
Decano	29,822	20,017
Dodecano	24,259	24,080
Tetradecano	22,124	25,804

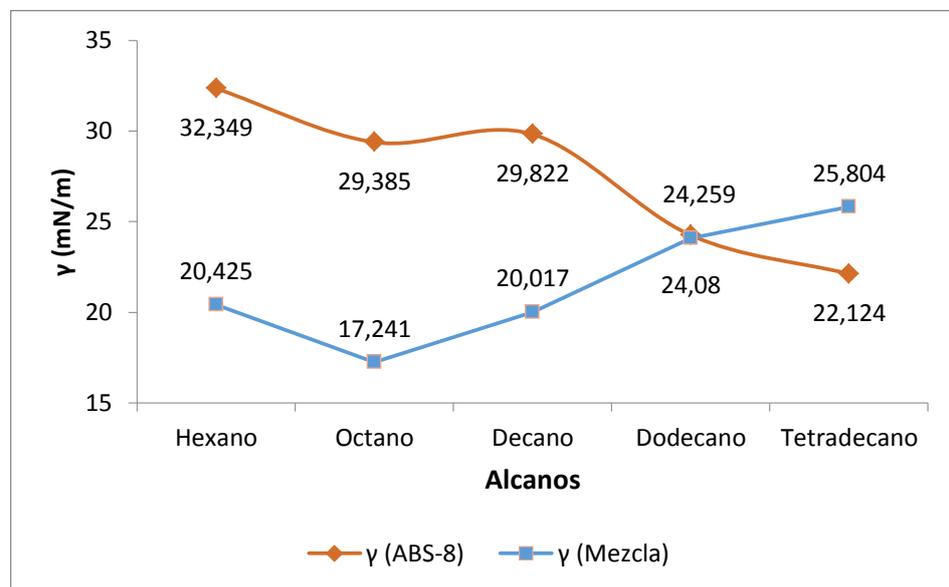


FIGURA 3. 50. ASC PARA ABS-8 Y ABS-8_LAP-9

En la ASC para los sistemas agua/ABS-8_LAP-9/alcano, se observa que la mezcla exhibe sinergismo únicamente para los alcanos de cadena corta, desde el hexano hasta el decano. El sinergismo se vuelve menos efectivo a medida que aumenta el tamaño del alcano. Mientras tanto el balance hidrofílico lipofílico de la mezcla cambia, exhibiendo un comportamiento antagónico para el tetradecano.

Se reporta un descenso máximo en la tensión interfacial de 11.92mN/m para el hexano y un mínimo de 0.179mN/m para el dodecano, por lo que se puede concluir que el sinergismo es aplicable para los sistemas agua/ABS-8_LAP-9/alcano cuando se utilizan alcanos entre hexano y decano.

En la tabla 27 y la figura 3.51 se muestran tabulados los resultados de tensiones interfaciales para los sistemas agua/ABS-9_LAP-9/alcano. Del mismo modo para poder correlacionar y evaluar la existencia de sinergismo se muestran tabulados los resultados para los sistemas agua/ABS-9/alcano. Las mesomoléculas de alcano utilizadas, son las reportadas en la sección 3.1.

TABLA 27
TENSIONES INTERFACIALES PARA SISTEMA AGUA/ABS-9_LAP-9/HIDROCARBURO

Alcano	γ (ABS-7) (mN/m)	γ (Mezcla) (mN/m)
Hexano	33,81	29,40
Octano	35,50	33,81
Decano	34,80	33,14
Dodecano	35,32	34,63
Tetradecano	36,64	35,92

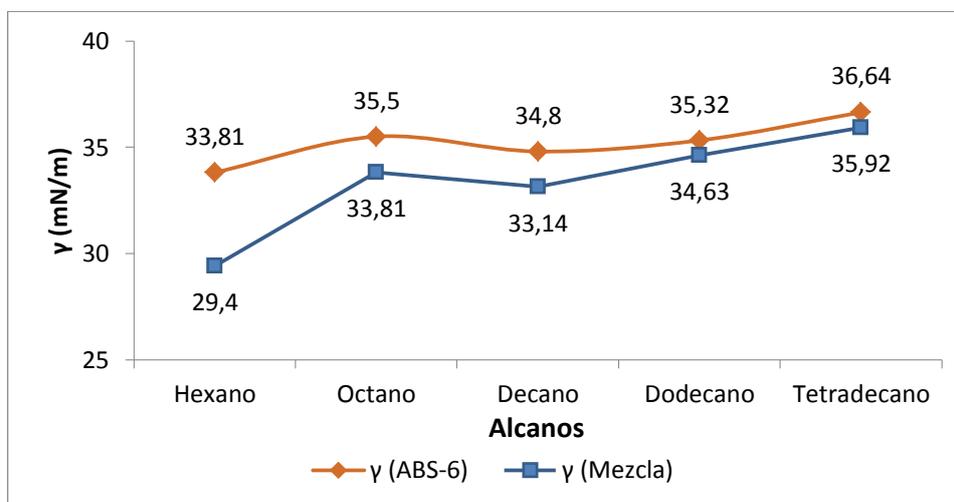


FIGURA 3. 51. ASC PARA ABS-9 Y ABS-9_LAP-9

En la ASC para los sistemas agua/ABS-9_LAP-9/alcano, se observa que la mezcla entre los surfactantes ABS-9 y LAP-9 exhibe sinergismo para toda la serie de alcanos evaluados. La mezcla de surfactantes, al

igual que lo presentado para el ABS-7, no produce un cambio en el balance hidrofílico lipofílico del surfactante aniónico, motivo por el cual el surfactante puro y la mezcla con el surfactante no iónico, son solubles para los alcanos de cadena más corta.

Los sistemas con ABS-9 y LAP-9 son los que presentaron el sinergismo menos efectivo. Se reporta un descenso máximo en la tensión interfacial de 4.41mN/m para el hexano, volviéndose menos efectivo a medida que aumenta el tamaño de la cadena de alcano. Si bien el sinergismo no logra una disminución aceptable de tensión interfacial, es necesario considerar las ventajas que este ofrece cuando se utiliza un surfactante más económico, de mayor disponibilidad y de menor impacto ambiental.

La figura 3.52 muestra resultados experimentales (26), los cuales evalúan la capacidad de exhibir sinergismo, utilizando la misma mezcla de surfactantes. Sin embargo, únicamente se pueden comparar las tendencias de las curvas de barrido de alcanos, puesto que el experimento también estudia el efecto salino en la mezcla de

surfactantes, lo que produce que los datos reportados en el presente trabajo de tesis y en la bibliografía tengan diferentes escalas.

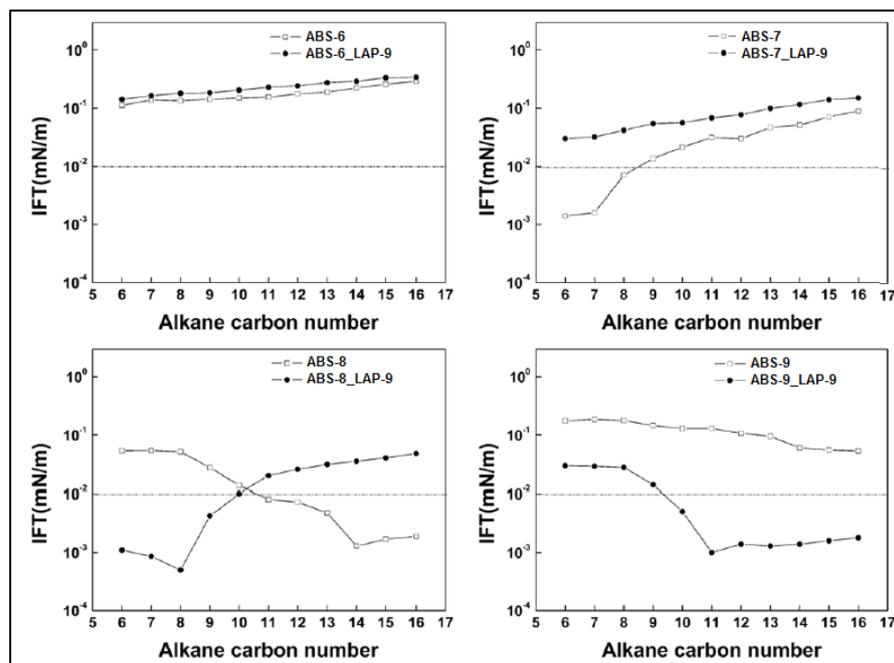


FIGURA 3. 52. RESULTADOS EXPERIMENTALES. ASC PARA MEZCLA DE SURFACTANTES (ABS-6, ABS-9)_LAP-9

Comparando desde la figuras 3.48, 3.49, 3.50 y 3.51 con la parte de la figura 3.25, correspondiente al mismo sistema se observa:

- La mezcla ABS-6_LAP-9, en ambos casos muestra un comportamiento antagónico, sin embargo los resultados obtenidos de la simulación muestran un cambio en el balance hidrofílico-lipofílico que el resultado experimental no tiene, motivo por el cual, este último sigue siendo soluble en los alcanos de cadena más corta.

- La mezcla ABS-7_LAP-9 mantiene el balance hidrofílico lipofílico para ambos casos, es decir ambos siguen siendo solubles en alcanos de cadena corta. La diferencia se encuentra en que, mientras los resultados de la simulación muestran un comportamiento sinérgico, los resultados experimentales muestran un comportamiento antagónico.

- La mezcla ABS-8_LAP-9 reporta la mayor similitud entre los resultados experimentales y de la simulación; un cambio de balance hidrofílico lipofílico para la mezcla a partir del octano. La mezcla es soluble y reporta sinergismo para alcanos de cadena corta, mientras se observa una conducta antagónica para el alcano de cadena más larga evaluado en el presente trabajo de tesis (tetradecano).

- La mezcla ABS-9_LAP-9 muestra sinergismo tanto para los resultados de las simulaciones como para los reportados experimentalmente; la diferencia radica en que presentan contrarios sus balances hidrofílicos lipofílicos. Esto significa que los resultados de las simulaciones muestran solubilidad

para los alcanos de cadena más corta, mientras los resultados experimentales la muestran para los alcanos de cadena más larga.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

Cuatro surfactantes aniónicos pertenecientes al grupo de los sulfonatos de alquilbenceno sódico fueron simulados solos y en mezcla con el surfactante no iónico, alcohol lauril polioxietileno (9) éter, en proporción 1:1, esto con el fin de estudiar la capacidad que tienen estos surfactantes de producir sinergismo y disminuir la tensión interfacial.

La tensión interfacial de todos los sistemas fue medida frente a una serie de alcanos comprendidos entre el hexano y el tetradecano. Los sistemas compuestos por los surfactantes iónicos de cadena lipofílica más corta (6 carbonos) y más larga (9 carbonos) junto al surfactante no iónico fueron quienes exhibieron un comportamiento antagónico, es decir produjeron resultados de tensión interfacial más altos que los reportados por el uso de individual de los mismos.

Los surfactantes aniónicos de longitud intermedia de su grupo lipofílico (ABS-7 y ABS-8) al mezclarse con el surfactante no iónico fueron quienes produjeron los mejores resultados para el sinergismo. La mezcla comprendida en el sistema ABS-7_LAP-9 produce sinergismo para todo el rango de alcanos, mientras el sistema ABS-8_LAP-9 presenta sinergismo para alcanos de cadena corta y antagonismo para alcanos de cadena larga. Estas conductas pueden ser observadas en la figura 4.1. En base a esto, se puede concluir que el comportamiento antagonismo/sinergismo deriva del cambio del balance hidrofílico-lipofílico que tiene la mezcla de surfactantes respecto a cada uno de los mismos.

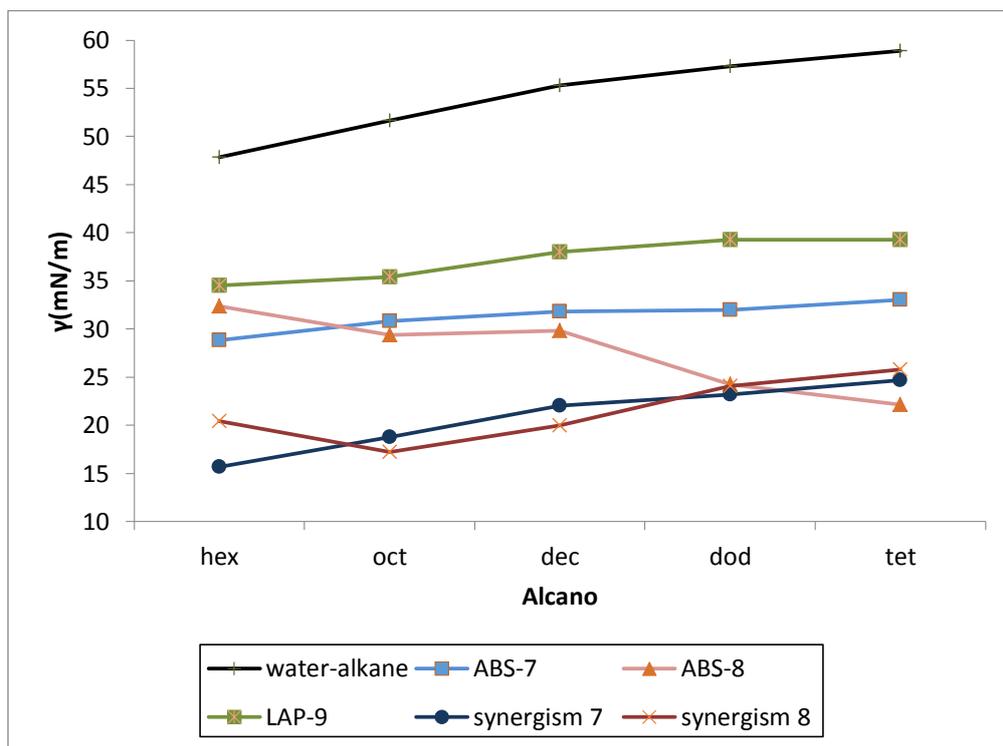


FIGURA 4. 1. ASC PARA LOS SISTEMAS QUE EXHIBEN SINERGISMO, SURFACTANTES PUROS Y ALCANOS

Como era de esperarse, de acuerdo al comportamiento reportado por un gran número de surfactantes no iónicos, el alcohol lauril polioxietileno (9) éter produjo una mínima disminución de la tensión interfacial, comparándola con la producida por el surfactante Aniónico. Sin embargo, este surfactante presenta ventajas a considerar como: estabilidad frente a un gran grupo de alcanos, bajo costo, mayor disponibilidad y su capacidad para ser utilizado en synergismo.

Si bien la DPD ha sido desarrollada de manera empírica, este método ha alcanzado una muy aceptable precisión, minimizando el error respecto al valor experimental hasta un 11.90%. Esto basándose en trabajos previos reportados para experimentos (7,12) en interfase agua/alcanos comprendidos entre el hexano y el tetradecano (Ver tabla 28).

TABLA 28
CÁLCULO DE ERROR ENTRE METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y DPD

Alcano	γ (Exp.) (7) (mN/m)	γ (Exp.) (12) (mN/m)	γ (DPD) (mN/m)	Error (7) (%)	Error (12) (%)
Hexano	49.4	51,9	47.865	3.11	7.77
Octano	50.2	52,5	51.653	2.89	1.61
Decano	50.8	53,2	55.328	8.91	3.85
Dodecano	51.5	53,7	57.312	10.13	6.72
Tetradecano	51.9	54,9	58.911	11.90	7.31

Partiendo del comportamiento reportado en la tabla 28 también se demuestra que, entre menor sea el número de carbonos que contenga el alcano, este presenta una mayor afinidad al agua. Por esta razón se observa, por ejemplo una menor tensión interfacial en la interfase agua/octano que en la interfase agua/Dodecano.

El perfil de densidades mostrado en la Figura 3. 45 es el modelo de sinergismo más óptimo alcanzado en el presente trabajo de tesis y corresponde al sistema Agua/ABS-7_LAP-9/Octano. Del gráfico se puede observar que el sulfonato de alquilbenceno sódico introduce totalmente su parte hidrofílica en la fase acuosa, mientras que la parte hidrofílica del alcohol lauril polioxietileno (9) éter se encuentra parcialmente en ambas fases. Con lo que se puede concluir que este sistema exhibe sinergismo, debido a que los balances hidrofílicos lipofílicos de los surfactantes presentes en la mezcla no son iguales entre sí.

La caída de tensión interfacial producida por el sistema ABS-7_LAP-9, respecto a la interfase Agua/Hidrocarburo, disminuye entre 39% y 44% el valor de la IFT para una serie de alcanos comprendidos entre hexano y tetradecano. El sistema con la mezcla de surfactantes ABS-7 y LAP-9 tiene una conducta sinérgica, lo que provoca una disminución de la IFT entre 58% y 67% para la misma serie de alcanos, demostrando así la teoría de sinergia cosurfactante de Rosen (19). Esto nos permite concluir que la mezcla entre estos surfactantes tiene un buen desempeño para reducir la tensión interfacial y puede ser usada para la recuperación mejorada de crudo.

El mínimo valor de tensión interfacial alcanzado por el sinergismo entre el sulfonato de alquilbenceno sódico y el alcohol lauril polioxietileno (9) éter es de 15.67 mN/m., producido por el sistema agua/ABS-7_LAP-9/hidrocarburo, con lo que se refuta la hipótesis inicial presentada para el presente trabajo de tesis. La mezcla de los surfactantes aniónicos y no iónico anteriormente mencionados. no producen por si solos un sinergismo capaz de disminuir la tensión interfacial hasta 0.001mN/m.

Recomendaciones

Para sistemas como los presentados en la sección 3.3 del presente trabajo de tesis, donde se estudia la influencia del surfactante en la interfase agua/hidrocarburo, se recomienda realizar el barrido de la concentración de surfactante con intervalos lo más cortos posible. Se recomienda además ubicar de manera correcta la concentración de formación de la monocapa, tomando en cuenta que existen concentraciones menores a esta, como las presentadas para los sistemas SA6/H(5) y SA6/H(6), los mismos que muestran equilibrio en la formación de la monocapa. Sin embargo dicha concentración es tan baja que no aísla completamente la interfase agua del hidrocarburo, provocando que estos sistemas tengan mayor tensión interfacial.

Si bien los resultados reportados por el ABS-8 fueron los mejores, comparándolos con trabajos experimentales. Se recomienda construir el grupo lipofílico del surfactante (cola) únicamente con grupos pares (etilos, butilos, etc.), debido a errores reportados para el uso de grupos impares en la DPD. Se recomienda, para obtener una disminución de tensión interfacial como la reportada en la literatura (26) para la mezcla de surfactantes, considerar el efecto salino del cloruro de sodio a muy bajas concentraciones en las simulaciones.

Otro efecto que fue analizado en el presente trabajo de tesis es el estado inicial del sistema. Se encontró que sin importar el tiempo de simulación (entre doscientos mil y dos millones de pasos DPD) los estados finales de la simulación para algunas concentraciones tendían a ser los mismos. Un ejemplo de esto es la formación de las interfaces a lo largo del eje Z (Ver fig. 4.2).

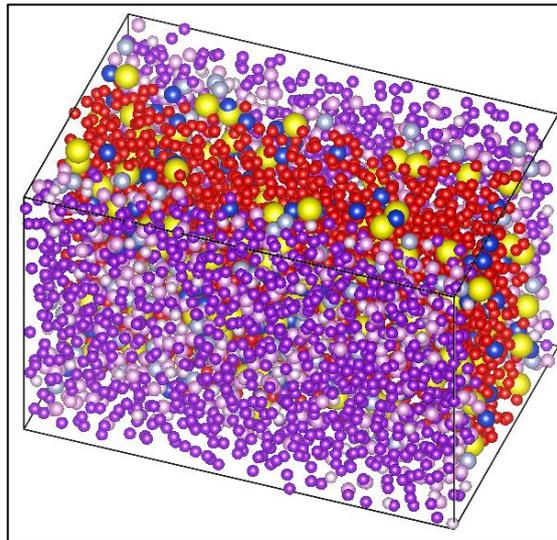


FIGURA 4. 2. SIMULACIÓN CON INTERFASE LONGITUDINAL AL EJE Z

El estado final presentado en la figura 4.2 no puede ser reconocido por el software DL-Meso debido a que el barrido de las presiones locales se realiza a través del mismo eje, lo cual resulta en perfiles de presión (figura 4.3) y densidad (figura 4.4) erróneos.

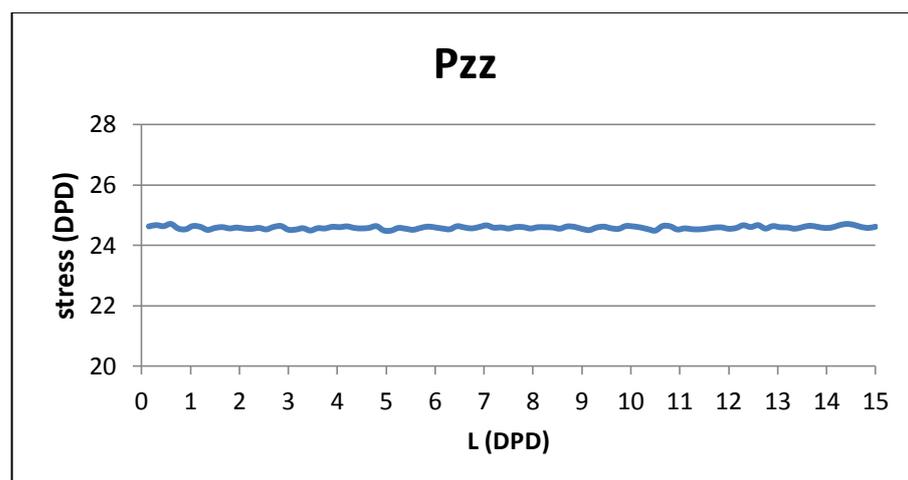


FIGURA 4. 3. PERFIL DE PRESIONES LONGITUDINAL AL EJE Z

Si se realiza el barrido del perfil de presión (figura 4.1), la tensión interfacial resultante será igual a cero, producto de un estado final incomprensible para el software.

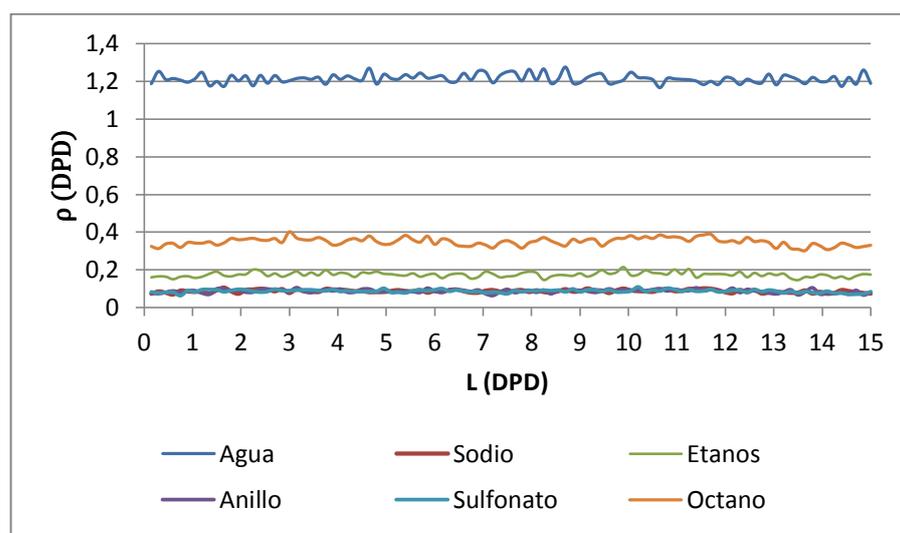


FIGURA 4. 4. PERFIL DE DENSIDADES LONGITUDINAL AL EJE Z

El perfil de densidades también muestra resultados erróneos debido a que la interfase reparte de manera homogénea las moléculas de surfactante en toda el área paralela al eje Z.

Para evitar obtener resultados como los reportados para la figura 4.2, se recomienda partir de estados iniciales que tengan las fases agua e hidrocarburo separadas. El surfactante es introducido sustituyendo los beads de la fase acuosa cercanos a la interfase y los beads que

representan al sodio se reparten aleatoriamente a través de toda la celda de simulación (Ver fig. 4.5).

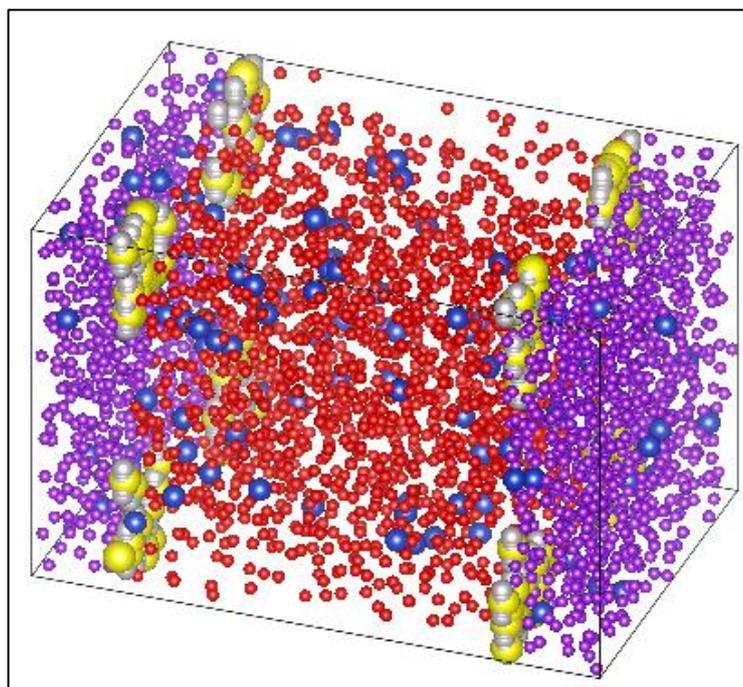


FIGURA 4. 5. ESTADO INICIAL DE LAS SIMULACIONES

La formación de interfase paralela al eje Z no es el único error reportado producto de estados iniciales aleatorios, también se logra observar en los perfiles de presión de la figura 4.6, que las interfaces aleatorias tienen mayores perturbaciones, debido a la presencia de micelas en la fase acuosa. Estas micelas al no encontrarse en la interfase, minimizan el impacto del surfactante en la reducción de la tensión interfacial.

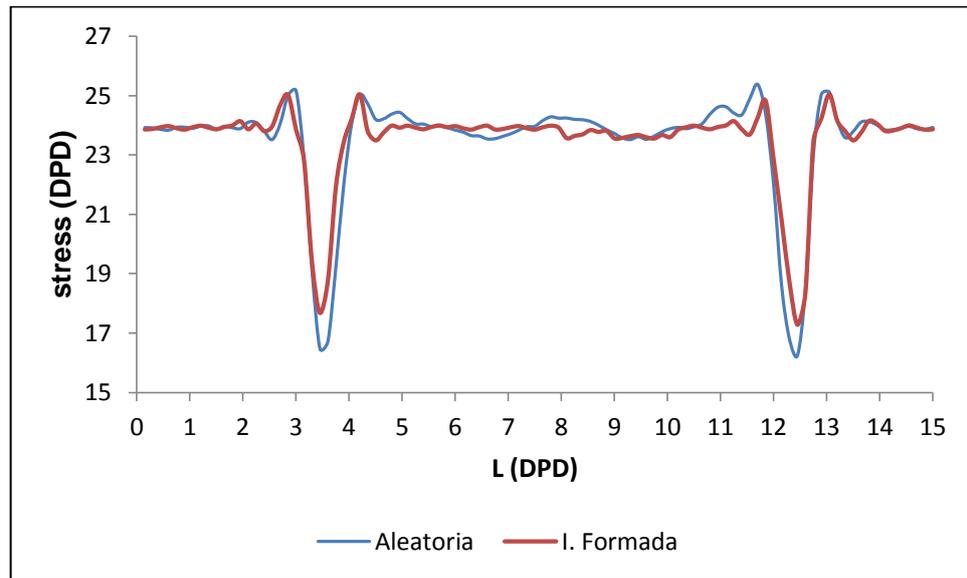


FIGURA 4. 6. PERFILES DE PRESIONES PARA SISTEMAS FORMADOS DE MANERA ALEATORIA Y CON LA INTERFASE FORMADA

Trabajos futuros

Debido a la naturaleza empírica de la metodología DPD, para profundizar el estudio de las interacciones entre las moléculas de surfactante en la interfase, se recomienda utilizar la dinámica molecular atomística en trabajos futuros, a pesar de que la misma conlleva grandes tiempos de simulación.

La simulación computacional tiene amplias aplicaciones en investigación respecto a hidrocarburos, no solo para estudios de tensión interfacial por medio de surfactantes, sino también otras alternativas de recuperación mejorada o medios más eficientes de transporte y refinamiento de crudo. Variando la metodología de simulación se podría estudiar otros problemas que afectan a nuestra industria petrolífera como la depositación y precipitación de asfaltenos y la hidrodeshulfuración catalítica.

Si bien en la actualidad se estudia el diseño de surfactantes y métodos de recuperación mejorada por medio de sinergismo entre surfactantes, gran parte de la investigación, sobre todo en el campo experimental

esta relacionada con la forma en la que el medio interactúa con el sistema y de que forma altera sus propiedades, evitando así la producción de resultados adversos, como la pérdida de concentración en la fase acuosa por precipitación. Como trabajos futuros se podría utilizar los mismos sistemas que han sido caracterizados en el presente trabajo de tesis y simularlos en ambiente salino. Se ha reportado experimentalmente que para obtener el máximo sinergismo entre surfactantes es indispensable añadir sales a muy bajas concentraciones en la fase acuosa (26).

APÉNDICES

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Amorphous-cell, B. M. (2014). *Accelrys*. Obtenido de <http://accelrys.com/products/datasheets/compass.pdf>
- 2 Anton, R. E. (2005). Cuaderno FIRP S203-A. *Tensión Interfacial*. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela: FIRP.
- 3 Aray, Y. R., Parra, J. G., Jiménez, D. M., Rodríguez, J., Henríquez, F., Cornejo, M., & Ludeña, E. V. (2013). Exploring the Effect of the Sodium p-(1-heptylnonyl) Benzene Sulfonate Surfactant on the Nanonyl) Benzene Sulfonate Surfactant on the Nature of the Linear Hydrocarbons/Water Interfase by Means of an Atomistic Molecular Dynamics.
- 4 Compass, B. M. (2014). *Accelrys*. Obtenido de <http://accelrys.com/products/datasheets/compass.pdf>
- 5 Coto, C. (2009). *Química viva*. Obtenido de Surfactantes en la Industria del Petróleo : <http://www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar/v8n3/biorremediacion.html>
- 6 Forcite, B. M. (2014). *Accelrys*. Obtenido de <http://accelrys.com/products/datasheets/forcite.pdf>
- 7 Gillap, W. R., Weiner, N., & Milo, G. (1966). Interfacial Properties of Hydrocarbons. *College of Pharmaceutical Sciences, Columbia University, New York, New York*.

- 8 Goddard III, W., Tang, Y., Maiti, P., Blanco, M., Shuler, P., & Soon Jang, S. (2004). *Lower Cost Methods for Improved Oil Recovery (IOR) Via Surfactant Flooding*. California: Caltech.
- 9 Groot, R. (2010). *Introduction to Dissipative Particle Dynamics*. Unilever Research Vlaardingen.
- 10 Günes Baydin, A. (2008). *Dissipative Particle Dynamics and Coarse-Graining*. Göteborg: Chalmers University of Technology.
- 11 He, X., Guvench, O., MacKerell, A., & Klein, M. (2010). Atomistic simulation study of linear alkylbenzene sulfonates at the water/air interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 9787-9794.
- 12 HongYan, X., Zhen, z., HuanQuan, S., XuLung, C., ZhenQuan, L., Xin Wang, S., XinHou, L. (2010). Molecular dynamics study of the water/n-alkane interface. *Science China*, 945-949.
- 13 Jang, S. S., Tai Lin, S., Maiti, P., Blanco, M., & Goddard III, W. A. (2004). Molecular Dynamics Study of a Surfactant-Mediated Decane-Water Interface: Effect of Molecular Architecture of Alkyl Benzene Sulfonate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 12130-12140.
- 14 Maiti, A., & McGrother, S. (2004). Bead-Bead Interaction Parameters in Dissipative Particle Dynamics: Relation to Bead-Size, Solubility Parameter and Surface Tension. *Journal of Chemical Physics*, 1594-1600.

- 15** Martinez, J. M., Oviedo Roa, R., & Soto Escalante, I. (2009). *Determinación de las Propiedades Electrónicas y Simulaciones Molecular y Mesoscópica de las Interacciones Surfactantes, n-Decano, n-Hexadecano, Agua-Dolomita*. Cuautitlan, Estado de México: UNAM.
- 16** Miñana-Perez, M., Graciaa, A., Lachaise, J., & Salager, J.-L. (1995). Solubilization of polar oils with extended surfactants. *Colloids and Surfaces A*, 217-224.
- 17** Moncayo Riascos, I. (2012). *Molecular Simulation of three types of surfactants to alter wettability in gas condensate*. Medellin, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- 18** Osuba, J. R. (s.f.). *ucmfarmaciadatos*. Obtenido de Fenomenos Interfaciales:
<http://ucmfarmaciadatos.netai.net/segund0/FAFQ%20II/segundo%20parcial%20apuntes%20B.pdf>
- 19** Rosen, M. (2004). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. New York: Wiley-Interscience.
- 20** Salager, J. L. (1991). Cuaderno FIRP S350-A. *Uso de surfactantes en la Industria Petrolera*. Universidad de Los Andes, Merida, Venezuela.
- 21** Salager, J. L. (1993). Cuaderno FIRP S201-A. *Surfactantes en Soluciones Acuosas*. Universidad de Los Andes, Merida, Venezuela.
- 22** Salager, J. L. (2002). Cuaderno FIRP S300-A. *Surfactantes Tipos y Usos*. Universidad de Los Andes, Merida, Venezuela.

- 23** Salager, J. L., & Fernandez, A. (2004). Cuaderno FIRP S302-PP. *Surfactantes Aniónicos*. Universidad de Los Andes, Merida, Venezuela: FIRP.
- 24** Salager, J. L., & Fernandez, A. (2004). Cuaderno FIRP S303-PP. *Surfactantes Noiónicos*. Universidad de Los Andes, Merida, Venezuela: FIRP.
- 25** Salager, J.-J. (2005). Cuaderno FIRP S357-C. *Recuperación Mejorada del Petroleo*. Universidad de Los Andes, Merida, Venezuela.
- 26** Wang, L. C., Song, X. W., Cao, X. L., Liu, X., & Xiang Jiang, S. (2012). Synergism Between Alkylbenzene Sulfonate and Nonionic Surfactant for Producing Low Interfacial Tension at Oil/Water Interfase. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 704-710.
- 27** Warszynski, P., & Adamczak, M. (2013). *Surfactants, Polyelectrolytes and Nanoparticles as Building Blocks for Nanocarriers*. Kraków: FNP.
- 28** R. D. Groot y P. B. Warren (1997), *Journal of Chemical Physics*, 107: 4423