

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

**“Determinación de las Propiedades Electrónicas y
Simulaciones Molecular y Mesoscópica de las Interacciones
Surfactantes, *n*-Decano, *n*-Hexadecano, Agua-Dolomita”**

T e s i s

Que para obtener el título de:

Ingeniero Químico

Presenta:

Ismael Soto Escalante

Asesores:

Dr. José Manuel Martínez Magadán (UNAM)

Dr. Raúl Oviedo Roa (IMP)



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 26 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

Determinación de las Propiedades Electrónicas y Simulaciones Molecular y Mesoscópica de las Interacciones Surfactantes, n-Decano, n-Hexadecano, Agua-Dolomita.

que presenta el pasante: Ismael Soto Escalante
con número de cuenta: 091076542 para obtener el título de :
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 1° de Septiembre de 2009

PRESIDENTE	<u>Dr. José Manuel Martínez Magadán</u>	
VOCAL	<u>Dr. Rodolfo Gómez Balderas</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. César Soto Figueroa</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Dra. Esther Agacino Valdés</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>I.Q. Guillermo Martínez Morúa</u>	

Agradecimientos

Primero, debo dar gracias a Dios y a mi madre. A aquella incansable mujer que desde siempre me ha guiado y acompañado en los momentos en que más le he necesitado. Por su apoyo, por su incondicionalidad de madre, por su guía y principalmente por su amor que no espera nada a cambio. Mamá, todo mi trabajo va dedicado a ti.

A ti Papá, quien siempre me acompaña en espíritu en todo lo que hago y que de no ser por ti nada de esto sería posible.

A Todos mis hermanos, por su apoyo incondicional, por sus regaños y reconocimientos, por su tolerancia y cariño, muy especialmente a Enriqueta con quien siempre cuento.

A todos mis profesores, por todo el conocimiento transmitido, por su paciencia y consejos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por el conocimiento adquirido a través de la Facultad de Estudios Superiores Cuautlán I.

A mis compañeros, por su apoyo, tolerancia y amistad brindados.

Al Centro de Supercómputo para la Modelación y Simulación de Procesos del Instituto Mexicano del Petróleo y al proyecto D.00506 a cargo de la Doctora Cecilia Duran Valencia y el Doctor Simón López Ramírez por todo el apoyo que me permitió realizar esta tesis.

A mis asesores de tesis, el Doctor José Manuel Martínez Magadán y el Doctor Raúl Oviedo Roa por su apoyo, tolerancia, conocimientos, pero sobre todo por su amistad brindados.

A todos los que de alguna u otra manera contribuyeron a la realización de esta tesis.

Índice

Agradecimientos.....	B
Índice de Figuras	D
Índice de Tablas.....	E
Objetivos.....	F
1 Introducción.....	1
1.1 Antecedentes en Recuperación Mejorada.....	1
1.2 La Modelación.....	2
1.3 Modelación Atomística.....	3
1.4 Mecánica Molecular.....	4
1.5 Dinámica Mesoscópica.....	6
2 Interfases Aceite-Soluciones.....	11
2.1 Tensión Superficial.....	11
2.2 Tensión Interfacial.....	11
2.3 Surfactantes.....	12
2.4 Sinergismo en la Mezcla de dos Surfactantes.....	13
2.5 Mojabilidad y Ángulo de Contacto.....	14
2.6 Recuperación Mejorada de Crudos Mediante Soluciones Micelares.....	16
3 Metodología.....	18
3.1 Modelación Molecular.....	18
3.2 Dinámica Molecular.....	19
3.3 Dinámica Mesoscópica.....	20
4 Resultados y Conclusiones.....	22
4.1 Estructura Electrónica de la Dolomita.....	22
4.2 Caracterización Electrónica de Surfactantes e Hidrocarburos.....	29
4.3 Dinámica Molecular.....	31
4.4 Dinámica Mesoscópica.....	43
4.5 Conclusiones.....	49
5 Bibliografía.....	51

Índice de Figuras

Figura 1 Origen de la Tensión Superficial de un Líquido.....	11
Figura 2 Representación Esquemática Generalizada de una Especie con Actividad Superficial.	12
Figura 3 Diagrama Esquemático de una Interfase Agua/Aceite con Moléculas de Surfactante Adsorbidas.....	13
Figura 4 Diagrama Esquemático de una Gota de Líquido Sobre una Superficie Sólida.....	15
Figura 5 Densidad de Estados para el Cristal de Dolomita.....	23
Figura 6. Estructura Cristalina de la Dolomita.....	23
Figura 7. Niveles electrónicos para Carbono, Oxígeno y CO_3^{-2}	25
Figura 8. Densidad de Estados Electrónicos en la Zona Alrededor del Nivel de Fermi.....	26
Figura 9 Densidad de Estados Electrónicos para la Dolomita.....	28
Figura 10 Orbital HOMO y LUMO de la Cocamidopropil Betaína.....	29
Figura 11 Orbital HOMO y LUMO de APS.....	29
Figura 12 Orbital HOMO y LUMO de <i>n</i> -Decano.....	30
Figura 13 Orbital HOMO y LUMO de <i>n</i> -Hexadecano.....	30
Figura 14 Representación de la Molécula Surfactante a Través de Esferas Suaves.....	43
Figura 15 Sistema Roca, Aceite y Agua.....	45
Figura 16 Sistema Roca, Aceite y Solución surfactante APS.....	45
Figura 17 Sistema Roca, Aceite y Solución surfactante CCAPB.....	46
Figura 18 Sistema Roca, Aceite y Solución de los Surfactantes APS y CCAPB.....	47
Figura 19 Desprendimiento de la Gota de Aceite Debido a la Combinación de Surfactantes.....	48

Índice de Tablas

Tabla 1. Constituyentes Electrónicos del CO ₃ Neutro..	24
Tabla 2. Contribuciones Electrónicas a los Picos de la DOS..	27
Tabla 3. Orbitales Disponibles para Picos por Arriba del HOMO.8.	28
Tabla 4 Celdas de Simulación PBC.....	40
Tabla 5 Valores de CED y Volumen por Molécula Obtenidos a Través de Dinámica Molecular.	41
Tabla 6 Densidades de Energía Cohesiva para las Mezclas Posibles entre Segmentos.	42
Tabla 7 Parámetros de Interacción a_{ij} Calculados para los Diferentes Segmentos Moleculares. .	44
Tabla 8 Tensiones Interfaciales Obtenidas por Simulación Mesoscópica.	46

Objetivos.

General.

A través de la modelación molecular, estudiar y determinar la tensión interfacial y su modificación para un modelo molecular de yacimiento petrolero mediante el empleo de agentes surfactantes con el fin de aplicarse en la recuperación mejorada de hidrocarburos.

Particular.

Caracterización de las interacciones de la dolomita con *n*-decano, *n*-hexadecano y los agentes surfactantes cocamidopropil betaína (CCAPB) y hexadecil octaoxipropilén sulfato de sodio (APS), mediante el estudio de la estructura electrónica y a través de simulaciones de dinámicas moleculares y mesoscópicas.

1 Introducción.

1.1 Antecedentes en Recuperación Mejorada.

La primera etapa de la explotación de petróleo consiste en la utilización del gradiente de presión existente entre el fondo del pozo y el seno del yacimiento; cuando la presión es inadecuada o se producen alternadamente otros fluidos como son agua o gas, comienza la segunda etapa de explotación que consiste en la inyección de otro fluido menos costoso que el crudo como podría ser agua o algún gas (N_2 , CO_2) con el objetivo de mantener la presión óptima, al término de la cual, queda en el yacimiento aún el 60 o 70% del petróleo original [1], el cual queda atrapado entre los intersticios y poros de la formación que en el caso de los yacimientos de la zona de Cantarel, se trata de dolomita en su gran mayoría.

Dentro de los procesos de la explotación de los yacimientos petrolíferos, en la tercera etapa, la cual comprende la recuperación mejorada, se hace uso de agentes químicos como son surfactantes, cosurfactantes, polímeros, electrolitos, entre otros productos con actividad superficial, ya sea mezclados o en forma individual, los cuales son inyectados en el reservorio para modificar la mojabilidad de la roca al aceite, la viscosidad de la fase líquida, así como la tensión interfacial (IFT, por sus siglas en inglés) entre el agua y el aceite, con el fin de solubilizar o emulsificar el crudo remanente de las dos primeras etapas de la explotación.

Dado que la composición de la roca del yacimiento, así como los grados API[‡] del crudo varían según la región geográfica de que se trate, los agentes químicos comerciales empleados en la recuperación no siempre son óptimos para un yacimiento en particular, como es el caso de Cantarel el cual como se mencionó anteriormente, se compone principalmente de dolomita y su agua congénita tiene las siguientes propiedades: salinidad como NaCl es de 112,588 mg/l, su dureza total como $CaCO_3$ es de 29,520 mg/l, además de encontrarse a una presión de 100 kg/cm² y una temperatura de 95°C. Con lo anterior podemos decir que se trata de condiciones extremas

[‡] La gravedad API, (de sus siglas en inglés American Petroleum Institute) es una medida de densidad que describe cuán pesado o liviano es el petróleo comparándolo con el agua. Si los grados API son mayores a 10, es más liviano que el agua, y por lo tanto flotaría en esta. La gravedad API es también usada para comparar densidades de fracciones extraídas del petróleo. Por ejemplo, si una fracción de petróleo flota en otra, significa que es más liviana, y por lo tanto su gravedad API es mayor.

tanto de salinidad, dureza, presión y temperatura en comparación con otros pozos del mundo. Debido a ello se hace patente la necesidad de desarrollar una metodología de estudio, modelación y simulación computacional a nivel atómico, molecular y mesoscópico del sistema que nos permita comprender, predecir y controlar el comportamiento fisicoquímico de dichos agentes en el yacimiento, sin embargo en este caso en particular sólo se considerarán condiciones de presión y temperatura estándar, es decir, temperatura de 25°C y presión de 1 atmósfera, así como ausencia de salinidad, lo anterior con el fin de sentar las bases para que en trabajos posteriores se puedan incorporar las condiciones extremas propias de dicho yacimiento.

1.2 La Modelación.

Un modelo es una representación de cualquier objeto, que se elabora o crea con fines utilitarios. La Enciclopedia Británica entiende a un modelo como una descripción o analogía usada para ayudar a la visualización de algo (como puede ser un átomo) que no puede observarse directamente.

El propósito fundamental de la modelación molecular es elaborar modelos virtuales perceptibles y confiables de las estructuras y procesos que existen a una escala espacial que para el hombre es directamente imperceptible. La modelación molecular en otro sentido, es el conjunto de técnicas que surgen para determinar las características de sistemas que son de interés tanto en la industria química como en la investigación en general, basada en una teoría universal aceptada, la cual considera las moléculas como objetos sujetos a fuerzas atractivas y repulsivas, enunciada por primera vez en 1873 por Roger Joseph Boscovich. Sin embargo, la idea de que las moléculas se repelen a distancias cortas y se atraen a distancias mayores, fue propuesta por Clausius en 1857. Posteriormente Maxwell incorporó este concepto en la descripción del comportamiento cinético de los gases y Van der Waals hizo lo propio en su ecuación de estado para los gases reales [7]. Como vemos por lo anterior expuesto, la modelación molecular no es un término nuevo; sin embargo aprovechando la disponibilidad actual de computadoras de gran capacidad y costo moderado, la modelación y simulación molecular ahora está proporcionando predicciones confiables en muchos casos donde los métodos clásicos han limitado sus capacidades en la predicción de propiedades. Esto es particularmente útil para el estudio o diseño de los procesos que implican componentes tóxicos, condiciones extremas de presión o

selectividad a la adsorción en sustratos microporosos. La simulación molecular, por otra parte, proporciona una comprensión detallada del comportamiento del sistema de estudio y explica la estructura de moléculas mediante la evaluación de sus interacciones [2].

En el presente trabajo, se propone un modelo de yacimiento petrolífero ideal, el cual consiste de tres fases, una sólida representada por la dolomita, otra oleosa constituida por *n*-decano y *n*-hexadecano y una última acuosa conformada por agua e iones. A dicho sistema se le hará interactuar con dos tipos de surfactantes en mezcla y por separado, la cocamidopropil betaína (CCAPB) y el hexadecil octaoxiopropileno sulfato de sodio (APS) siendo respectivamente agentes tensoactivos anfotérico y aniónico, lo anterior con el fin de evaluar el abatimiento de la IFT con respecto a la mezcla de agentes tensoactivos.

1.3 Modelación Atomística.

En el nivel atómico-molecular, la ley que gobierna el comportamiento atómico para estados estacionarios es la ecuación de Schrödinger.

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

donde H es el operador hamiltoniano, Ψ es la función de onda del sistema y E es la energía total. Para sistemas complejos como el caso de productos químicos interactuando con superficies rocosas, esta ecuación es imposible de resolver de manera exacta, una manera de resolverla es recurrir a la llamada Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), en la que el problema original de muchas partículas es mapeado a uno de partículas individuales, en la que la información de la interacción con otras partículas se preserva a través de un hamiltoniano efectivo.

La DFT comienza con el teorema enunciado por Hohenberg y Kohn [3], luego generalizado por Levy [4], que indica que todas las propiedades de un estado estacionario fundamental no degenerado, pueden ser calculadas, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental; específicamente la energía total, E_t , puede ser escrita como:

$$E_t[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

donde T es la energía cinética del sistema de partículas no interactuantes en función de la densidad ρ , U es la energía electrostática clásica debido a interacciones de Coulomb, y E_{xc} incluye contribuciones de muchos cuerpos a la energía total, en particular, las energías de intercambio y correlación. La Ecuación (2) está escrita de tal manera que se acentúa la dependencia explícita de estas cantidades con la densidad electrónica ρ .

El método *ab initio* de la DFT incorporado en el programa Dmol3 y Castep del paquete de programas Materials Studio versión 4.4 (MS) [5], permite modelar la estructura molecular y las propiedades electrónicas de moléculas orgánicas e inorgánicas, así como de cristales moleculares, de sólidos covalentes, de sólidos metálicos y de superficies infinitas.

Las propiedades electrónicas de las especies de interés como son: agentes surfactantes, dolomita, agua, sodio e hidrocarburos se determinarán mediante dichos métodos; para la superficie de dolomita se hizo uso de la aproximación de ondas planas [6]. Lo anterior permite caracterizar su afinidad mutua usando comparativamente los orbitales frontera y los descriptores de la teoría ácido-base de Lewis.

1.4 Mecánica Molecular.

La modelación más apropiada de sistemas atómicos y moleculares implica generalmente el uso de la teoría de mecánica cuántica. Sin embargo, dichas técnicas son costosas en cuanto a recursos computacionales se refiere, por lo que generalmente se aplican solamente a sistemas pequeños que contienen entre 10 y 100 átomos, o a moléculas pequeñas. No es práctico modelar sistemas grandes tales como polímeros condensados que podrían contener millares de monómeros. Aunque tal simulación sería posible, en la mayoría de los casos mucha de la información generada sería desechada. Esto es porque en la simulación de sistemas grandes, la meta es a menudo extraer características estadísticas del conjunto, tales como coeficientes de difusión, módulos de Young o en nuestro caso densidades de energía cohesiva que dependen de la localización de los núcleos atómicos o más a menudo, de un promedio de configuraciones atómicas de los núcleos del sistema. Bajo estas circunstancias los detalles del movimiento electrónico se pierden al hacer un promedio de ellos, pero no en la definición de las interacciones,

así que las características del conjunto se pueden obtener con una buena aproximación a partir del potencial, y aplicando los métodos que puedan generar un conjunto de las configuraciones del sistema que, aunque pueden no seguir la dinámica exacta de los núcleos, sea estadísticamente consistente con una descripción completa de mecánica cuántica a través del uso de potenciales.

Hay un gran número de potenciales distintos, llamados también campos de fuerza, donde la energía total de una molécula se obtiene a partir de la suma de una serie de contribuciones o términos perfectamente definidos que dependen de las coordenadas espaciales de los núcleos. Existen fundamentalmente tres características que distinguen a los campos de fuerza:

- a) La forma y el número de términos que constituyen la función energía total.
- b) El proceso de parametrización.
- c) Introducción del concepto “tipo de átomo”. Al tratarse de métodos basados en la mecánica clásica, no “detectan” las propiedades de los átomos sino que los consideran como puntos en el espacio. Esto implica que un carbono sp^3 tiene propiedades diferentes a las de un carbono sp^2 , por lo que estas dos hibridaciones corresponden a diferentes tipos de átomos.

Los diferentes campos de fuerza existentes se pueden clasificar en función de diferentes criterios. De acuerdo al origen de los datos utilizados en el proceso de parametrización, se pueden distinguir fundamentalmente dos tipos de campos de fuerza. Los campos de fuerza experimentales, caracterizados por que la mayoría de datos utilizados para determinar las diferentes constantes de fuerza de la expresión de la energía provienen de medidas experimentales y los campos de fuerza mecanocuánticos, derivados a partir de parámetros fundamentalmente *ab initio* [7].

En este trabajo se emplea el campo de fuerza COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) [8] el cual se considera según lo anterior, como un campo de fuerza híbrido ya que el origen de sus datos para la parametrización son tanto *ab initio* como experimentales. Este campo de fuerza fija los parámetros de interacción entre átomos de las moléculas y tiene la siguiente forma funcional:

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

Las funciones pueden ser divididas en tres categorías: términos de valencia incluyendo los términos de acoplamiento cruzado diagonales y fuera de la diagonal y los términos de interacción de no enlace. Los términos de valencia representan las coordenadas internas de enlace (b), ángulo (θ), ángulo de torsión (ϕ), y ángulos fuera del plano (χ), y los términos de acoplamiento cruzado que incluyen la combinación de dos o tres coordenadas internas. Los términos de acoplamiento cruzado son importantes para la predicción de frecuencias vibracionales y variaciones estructurales asociadas a cambio de conformación; en el último término se incluyen las interacciones no enlazantes contenidas en la función del tipo LJ-9-6 [9], para las interacciones electrostáticas del tipo Van der Waals y Coulombico, en este término están contenidas las interacciones entre pares de átomos que están separados por dos o más átomos entre ellos o que se encuentran en diferentes moléculas [8].

1.5 Dinámica Mesoscópica.

El módulo DPD (*Dissipative Particle Dynamics*, por sus siglas en inglés) de MS realiza dinámicas mesoscópicas entre esferas suaves o balines, cuyas fuerzas de interacción se relacionan directamente con las densidades de energía cohesiva o más comúnmente con el parámetro de solubilidad el cual, para moléculas no polares, se puede calcular a través de

$$\delta = \sqrt{CED} \quad (4)$$

donde CED es la densidad de energía cohesiva que se define como la energía cohesiva por unidad de volumen y a su vez, la energía cohesiva es definida como el incremento de energía por mol de materia, si todas las fuerzas intermoleculares fueran eliminadas [10]. La entalpía de vaporización a volumen constante es otra descripción de dicha propiedad; esta cantidad depende de la magnitud de las fuerzas de atracción intermoleculares, que se oponen a la vaporización, en otras palabras, es el cambio de energía involucrado en la transición de una molécula de su estado de agregación natural a un estado en el cual se eliminan todas las interacciones entre moléculas [11].

$$CED = \frac{E_{coh}}{V} \quad (5)$$

$$E_{coh} = (\Delta H_{vap})_V \quad (6)$$

Con la dinámica mesoscópica es posible calcular la tensión interfacial entre las especies consideradas, dato importante que permite comparar con resultados obtenidos experimentalmente el desempeño de los agentes surfactantes. Asimismo, la dinámica mesoscópica simula el comportamiento de la mezcla agua-aceite sobre la roca en presencia de surfactantes, es decir, se observa directamente la evolución de la modificación del ángulo de contacto, como en el experimento.

Los primeros artículos sobre el método DPD, fueron publicados a principios de los noventa por Hoogerbrugge y Koelman [12] [13], ellos desarrollaron de manera intuitiva el método para el estudio de fluidos complejos y los fenómenos hidrodinámicos relacionados con éstos. En los artículos antes citados se describe la dinámica del modelo bajo el concepto de que el estado del sistema se actualiza en pasos de tiempo discretos Δt , diferenciándose dos fases, una colisión instantánea y una propagación de duración Δt . En la fase de colisión cada partícula interactúa con todas las que se encuentran a su alrededor a una distancia radial finita r_c .

Las “partículas DPD” se consideran como constituidas por grupos de moléculas o átomos del fluido y forman cúmulos mesoscópicos [14], los cuales normalmente representan entidades individuales en cuyo caso las componentes de la fuerza que controla la dinámica son de tres tipos, una conservativa, otra disipativa y una más aleatoria. Para representar la topología, como en el caso de los polímeros que son moléculas alargadas, se incluye una cuarta fuerza tipo resorte para representar la fuerza de enlace entre dichas partículas que constituyen el polímero mesoscópico.

En la fase de propagación, las posiciones de las partículas cambian por efecto de una propagación libre. La dinámica descrita por estas dos fases satisface todos los requerimientos para ser un modelo dinámico de fluido, es decir la masa y el momento total se conservan y las ecuaciones son isótropas e invariantes galileanas, de tal manera que el sistema completo, a escalas macroscópicas obedece las ecuaciones de Navier-Stokes. Los términos estocástico y disipativo tienen conjuntamente la función de un termostato, es decir, si el sistema se calienta demasiado la disipación provocará un enfriamiento del sistema y viceversa [15].

El desarrollo y fundamento del método por Español y Warren [16] [17] ha conducido a un algoritmo estocástico, que es en esencia bastante similar a la Dinámica Molecular (DM), en el sentido de que las partículas interactúan con ciertas fuerzas (en este caso conservativas, disipativas y aleatorias) pero sus pasos de tiempos son mucho mayores que en la DM.

Los efectos de los grados de libertad *rápidos* que se ignoran en esta descripción de nivel superior del fluido, también llamada de grano grueso (*coarse-grained*), están caracterizados por una cierta disipación y un ruido, de manera que son consistentes con el teorema de fluctuación-disipación[§]. Por lo tanto, se acopla la dinámica de las “partículas” a un baño de calor. La diferencia con respecto a otros baños térmicos como el de la Dinámica Browniana^{**} es que en este caso el momento se conserva.

§ Teoría que relaciona las magnitudes en mecánica estadística de equilibrio y no equilibrio y las magnitudes microscópicas y macroscópicas. El principio fundamental del teorema es que un estado de no equilibrio se puede alcanzar como resultado de una fluctuación aleatoria o de una fuerza externa y que la evolución hacia el equilibrio es la misma en ambos casos (para una fluctuación suficientemente pequeña). El teorema de fluctuación-disipación nos permite el cálculo de coeficientes de transporte en función de la respuesta a campos externos.

** En la Dinámica Browniana (*Brownian Dynamics*, BD) el momento no es una cantidad conservada localmente, lo que significa que el comportamiento es difusivo y no hidrodinámico.

La formulación del modelo DPD consiste en un conjunto de N partículas que se mueven en un dominio continuo de volumen total V_o , el cual está dividido por celdas de aristas r_c , donde cada celda contiene un número determinado $\bar{\rho}$ de balines. El estado del sistema está dado por la posición $\mathbf{R}_i(t)$ y la velocidad $v_i(t) = dR_i/dt$ para cada partícula i , cabe mencionar que se trata de variables continuas.

La evolución temporal de las variables que describen el estado de las partículas DPD, se puede escribir como

$$m \frac{dv_i}{dt} = F_i(t) \quad (7)$$

donde se ha tomado la masa de todas las partículas igual a m .

La fuerza total que actúa sobre cada cúmulo mesoscópico es:

$$F_i(t) = \sum_{j \neq i} (F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R) \quad (8)$$

El primer término de la suma corresponde a la fuerza conservativa y se deriva de un potencial ejercido por la partícula j sobre la partícula i , normalmente se trata de una repulsión suave que actúa a lo largo de la línea que une a los centros de las partículas y que tiene un alcance finito de dimensiones r_c [18]; de aquí que a los cúmulos mesoscópicos también se les denomine esferas o balines suaves. Una descripción habitual en la literatura es

$$F_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{R_{ij}}{r_c} \right) e_{ij} & R_{ij} < r_c \\ 0 & R_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (9)$$

donde a_{ij} es la repulsión máxima entre partículas, llamada también parámetro de repulsión, $e_{ij} = \mathbf{R}_{ij}/R_{ij}$ que es el vector unitario que une a las partículas i, j , con $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ y la distancia que une a las partículas definida como $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$.

Los dos siguientes términos en la ecuación (8) corresponden respectivamente a la fuerza disipativa y aleatoria. La interacción entre las partículas se formula a partir de principios de simplicidad y simetría que garantizan el comportamiento hidrodinámico correcto. La invarianza galileana^{††} restringe la posible dependencia de las fuerzas disipativas y aleatorias a combinaciones del tipo \mathbf{R}_{ij} y \mathbf{v}_{ij} . Por \mathbf{v}_{ij} entendemos la velocidad relativa $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$. En particular se elige

$$\begin{aligned} F_{ij}^D &= -\gamma \omega^D(R_{ij}) (\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \mathbf{e}_{ij}, \\ F_{ij}^R &= \sigma \omega^R(R_{ij}) \mathbf{e}_{ij} \zeta_{ij} \end{aligned} \quad (10)$$

donde γ es el coeficiente de fricción, σ es la amplitud del ruido, $\omega^D(R_{ij})$ y $\omega^R(R_{ij})$ son funciones peso, en principio distintas, de alcance r_C (en principio igual para ambas funciones) y $\zeta_{ij} = \zeta_{ji}$ es el ruido blanco gaussiano que tiene las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} \langle \zeta_{ij}(t) \rangle &= 0, \\ \langle \zeta_{ij}(t) \zeta_{i'j'}(t') \rangle &= (\delta_{ii'} \delta_{jj'} + \delta_{ij'} \delta_{ji'}) \delta(t - t') \end{aligned} \quad (11)$$

La simetría $\zeta_{ij} = \zeta_{ji}$ asegura la conservación del momento total. Es de notar que existe un número aleatorio independiente para cada par de partículas. Todas estas fuerzas satisfacen la tercera ley de Newton y por tanto, el sistema conserva el momento localmente, lo cual implica que el sistema presenta comportamiento hidrodinámico a vectores de onda grandes y a frecuencias pequeñas [15].

^{††} La invarianza Galileana se refiere a que la Ecuación 7 se cumple en cualquier sistema de referencia inercial es decir, sistemas de referencia que se mueven a velocidad constante entre si.

2 Interfases Aceite-Soluciones.

2.1 Tensión Superficial.

La tensión superficial de los líquidos se explica en términos de fuerzas intermoleculares que existen en el estado líquido; estas fuerzas de atracción son del tipo Van der Waals. Las moléculas que están localizadas en el interior de la fase, están sometidas a fuerzas de atracción en todas direcciones y de la misma intensidad, mientras que las moléculas localizadas en la superficie o interfase líquido-aire están desbalanceadas en sus fuerzas intermoleculares y disponen de una gran energía (Figura 1). Por lo que moléculas de la superficie tienden a irse al interior del líquido en busca de un estado de menor energía. La superficie entonces, tiende a contraerse espontáneamente provocando un estado de tensión llamada "tensión superficial" término que se aplica a cualquier líquido en contacto con aire.

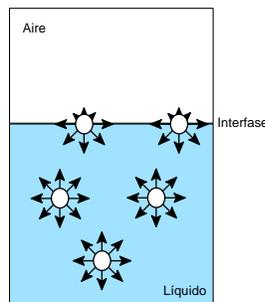


Figura 1 Origen de la Tensión Superficial de un Líquido.

La tensión superficial, representada de aquí en adelante por el símbolo γ se define como la fuerza a lo largo de una línea de una unidad de longitud, donde la fuerza es paralela a la superficie, pero perpendicular a dicha línea. La tensión superficial tiene unidades de fuerza por unidad de longitud. Su unidad SI es el N/m o J/m^2 , y en el sistema cgs es de $dinas/cm$ o $ergios/cm^2$ [19].

2.2 Tensión Interfacial.

La tensión interfacial se puede explicar en los mismos términos que la tensión superficial de un líquido. Aquí cada fase tiende a contraerse como resultado de un desbalance de fuerzas que

sufren las moléculas que se encuentran en la interfase. La tensión interfacial actúa como una fuerza que se opone al aumento de la interfase entre los dos líquidos. La separación de las dos fases depende de la naturaleza química de las fases.

2.3 Surfactantes.

Surfactante es un término que normalmente se utiliza para designar en forma abreviada los compuestos con actividad interfacial. Químicamente, los surfactantes se caracterizan por tener una estructura molecular que contiene un grupo que posee poca atracción o antipatía por el solvente, conocido como grupo liofóbico, junto a otro grupo que tiene fuerte atracción o afinidad por el solvente, llamado el grupo liofílico [20]. Si el solvente es el agua, estos grupos se conocen como las porciones hidrofóbicas e hidrofílicas del surfactante. Normalmente, el grupo hidrofóbico es una cadena de carbonos lineal o ramificada, mientras que la porción hidrofílica es un grupo con cierto carácter polar (Figura 2).

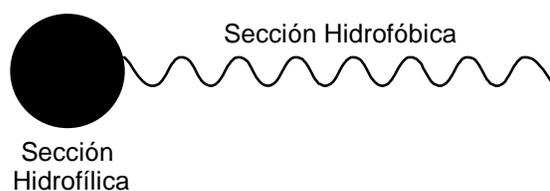


Figura 2 Representación Esquemática Generalizada de una Especie con Actividad Superficial.

Atendiendo a su carga eléctrica, los surfactantes se clasifican en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. Los aniónicos tienen el grupo hidrófilo de carácter ácido formando un anión. Los catiónicos son los que tienen el grupo hidrófilo de carácter básico. Si el grupo hidrófilo no es capaz de ionizarse y formar sales, el surfactante se califica como no iónico. Un grupo hidrófilo, frecuente en surfactantes no iónicos, consiste en una cadena de unidades de óxido de etileno, grupos éter espaciados con grupos etileno. Finalmente las moléculas que tienen simultáneamente grupos con carácter ácido y básico son surfactantes anfóteros o iones dobles.

Cuando los surfactantes se encuentran presentes en bajas concentraciones en un sistema, se adsorben en las superficies o interfases, modificando substancialmente la energía superficial o interfacial de tales sistemas.

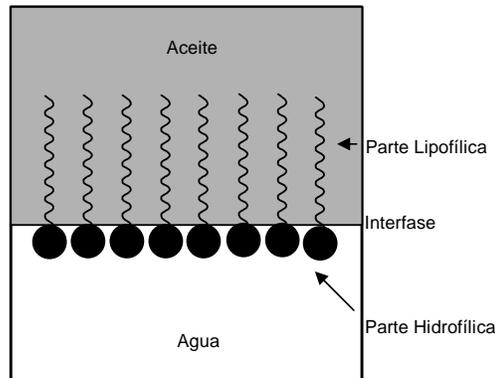


Figura 3 Diagrama Esquemático de una Interfase Agua/Aceite con Moléculas de Surfactante Adsorbidas.

Así pues, cuando un surfactante se disuelve en agua, se produce una adsorción de las moléculas de dicho surfactante en la superficie del agua, disminuyendo la tensión superficial de ésta, que en este caso es una medida de la disminución de la energía libre superficial del sistema [19]. Si se trata de un sistema aceite/agua/surfactante, el surfactante se adsorbe en la interfase aceite-agua, disminuyendo la energía libre interfacial (Figura 3).

2.4 Sinergismo en la Mezcla de dos Surfactantes.

En muchas aplicaciones prácticas, se utilizan mezclas de surfactantes en vez de surfactantes individuales. En algunos casos, este efecto es involuntario, ya que los surfactantes comerciales, a veces son mezclas de materiales interfacialmente activos, debido a que se producen con materia prima no homogénea o que son mezclas de productos terminados, con materia prima sin reaccionar. En otros casos, se mezclan surfactantes puros diferentes, con el propósito de mejorar las propiedades del producto final.

Necesariamente, cuando se usan diferentes tipos de surfactantes y se mezclan en busca de un sinergismo, las propiedades de la mezcla tienen que ser mejores que las obtenidas con los componentes individuales. Por ejemplo, un óxido de amina de cadena larga, es frecuentemente adicionado a una formulación basada en un surfactante aniónico, debido a que las propiedades de la mezcla son mejores que la obtenida con los surfactantes individuales.

Aunque la existencia de relaciones sinérgicas entre ciertos tipos de surfactantes es conocida y ha sido utilizada por varios años, la investigación de sinergismo en términos cuantitativos es muy reciente, y se basa en determinar las interacciones moleculares entre surfactantes. Conociendo las propiedades más relevantes de los surfactantes individuales y los valores de los parámetros de interacción molecular, es posible predecir si puede haber sinergismo o no, en una mezcla de surfactantes [21].

Los datos indican que en general, las interacciones atractivas entre los dos surfactantes se deben principalmente a fuerzas electrostáticas. La fuerza de interacción electrostática decrece en el siguiente orden: aniónico-catiónico > aniónico-anfotérico > iónico (aniónico, catiónico) no-iónico > no-iónico-no-iónico.

Debido a que la probabilidad de sinergismo se incrementa con la fuerza de la interacción, es de esperar, que la mayor probabilidad de sinergismo existe entre una mezcla de un catiónico-aniónico o un aniónico-anfotérico. Las mezclas con aniónico-no-iónico ó iónico-iónico solamente muestran sinergismo cuando los dos surfactantes tienen estructuras muy específicas [39].

2.5 Mojabilidad y Ángulo de Contacto.

En el caso particular donde dos fases inmiscibles, tales como el aceite y el agua, están en contacto con un sólido, la presencia de un surfactante en el sistema puede modificar las energías interfaciales líquido-líquido o líquido-sólido. Este fenómeno se manifiesta como un cambio en los ángulos de contacto o en la mojabilidad de un líquido u otro por el sólido. El ángulo de contacto es el ángulo formado por el plano tangente a la interfase líquido - líquido y el plano formado por el sólido en un contacto trifásico sólido-líquido-líquido (Figura 4).

En la Figura 4.a, se observa el caso de baja mojabilidad de una gota de un líquido posada sobre la superficie de un sólido, estando ambos rodeados por aire. El ángulo de contacto de la gota esférica de líquido es obtuso.



Figura 4 Diagrama Esquemático de una Gota de Líquido Sobre una Superficie Sólida Rodeada por Aire.

En la Figura 4.b, se observa el caso de mojabilidad para el mismo líquido al cual se le ha disuelto un surfactante y como consecuencia se ha esparcido sobre la superficie del sólido. La diferencia fundamental, entre ambas situaciones radica en que en el segundo caso, se ha disuelto un surfactante en el líquido, el cual se adsorbió sobre la superficie del sólido y en la superficie gas-líquido, modificando las energías libres interfaciales (sólido-líquido o gas-líquido) [22].

Situación similar puede observarse en sistemas donde se tienen dos líquidos inmiscibles y un sólido. Mediante la disolución de un surfactante, se puede hacer que la mojabilidad del sólido cambie de un líquido a otro. Como vemos, la mojabilidad requiere de la interacción de un líquido con un sólido. Esta interacción permite, entre otros fenómenos el esparcimiento del líquido sobre el sólido, la penetración del líquido en un medio poroso o el desplazamiento de un líquido por otro en una superficie. Lógicamente que la mojabilidad juega un papel muy importante en procesos de detergencia, en la recuperación secundaria de crudos y en muchos procesos biológicos.

El parámetro que se usa más comúnmente para caracterizar la mojabilidad de un sólido por un líquido es el ángulo de contacto θ . Este ángulo, es el ángulo a través del líquido, entre la interfase líquido-sólido y la tangente a la interfase líquido-vapor (gas), en el punto donde se une el líquido, el sólido y el vapor (Figura 4). Mediante un balance de fuerzas, Young [23] derivó una ecuación que relaciona el ángulo de contacto con las fuerzas interfaciales la cual establece que:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lg}} \quad (12)$$

donde γ_{sg} , γ_{sl} y γ_{gl} son las tensiones interfaciales en el equilibrio, sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas, respectivamente. Como puede verse en la ecuación, el ángulo de contacto formado por un determinado líquido sobre diferentes sólidos, o por varios líquidos sobre un sólido dado, depende de la diferencia ($\gamma_{sg} - \gamma_{sl}$), la cual es realmente la fuerza que define la mojabilidad.

El ángulo de contacto, es un parámetro que puede ser observado directamente y describe la compatibilidad entre un líquido y un sólido. Si $\theta < 90^\circ$ el líquido moja al sólido, si $\theta > 90^\circ$ el líquido no moja el sólido y si $\theta = 0$, el líquido se esparce totalmente sobre el sólido o lo que es lo mismo el sólido es totalmente mojable por el líquido. El grado de mojabilidad está controlado por los valores relativos de las tres tensiones interfaciales. Esas tensiones interfaciales están relacionadas con enlaces químicos no compartidos o interacciones físicas en las superficies del líquido y el sólido y en la interfase líquido-sólido.

Así, podemos considerar varias situaciones: 1) Si, $\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg}$, de acuerdo con la Ecuación (12), $\cos\theta = 1$, luego $\theta = 0^\circ$, lo cual significa que el sólido es completamente mojable por el líquido. 2) Si $\gamma_{sg} - \gamma_{sl} \ll \gamma_{lg}$, $\cos\theta \ll 1$ y $\theta \approx 90^\circ$, con lo cual la mojabilidad se reduce considerablemente. Por lo tanto, mediante una modificación adecuada de las energías de superficie o tensiones interfaciales, podemos lograr que un líquido moje total o parcialmente a un sólido o no lo moje en absoluto. Esta última condición puede lograrse, cuando $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$, bajo cuya condición $\cos\theta < 0$ y $\theta > 90$. Evidentemente que la selección adecuada de surfactantes permite promover los cambios en el ángulo de contacto.

2.6 Recuperación Mejorada de Crudos Mediante Soluciones Micelares.

El petróleo, junto con agua y gas se acumulan en los poros de la roca del yacimiento. La cantidad de petróleo que se produce espontáneamente debido a la presión natural que existe en el yacimiento, más el producido debido a la inyección de agua o gas nunca es mayor al 40% del petróleo originalmente en sitio. Este fenómeno se debe a efectos viscosos que impide la fluidez del petróleo y a fuerzas capilares, que por efectos microscópicos retiene el petróleo en el medio poroso. Así pues, el desplazamiento del petróleo residual, es decir el que queda atrapado entre los

intersticios del sustrato, está sometido a una competencia entre fuerzas viscosas y capilares, la cual se expresa a través del llamado número capilar N_c , definido como:

$$N_c = \frac{\mu v}{\gamma \cos \theta} \quad (13)$$

donde: μ y v son la viscosidad y la velocidad por unidad de área del fluido desplazante, γ es la tensión interfacial y θ el ángulo de contacto. El desplazamiento del petróleo residual, solo se logra cuando se alcanza un valor mínimo del número capilar de aproximadamente 10^{-6} [24]. Este valor debe ser incrementado en tres o cuatro órdenes de magnitud, si la saturación de petróleo en yacimientos mojados por el crudo se quiere reducir a cero y aún más, en el caso de yacimientos mojados por agua [25]. Para lograr disminuir apreciablemente, la saturación residual, es necesario incrementar el valor del número capilar disminuyendo la tensión interfacial (crudo-agua), a valores del orden de 10^{-3} o 10^{-4} . La presencia de surfactantes, bajo condiciones fisicoquímicas apropiadas, las cuales se logran a través de estudios de comportamientos de fase, permiten lograr las tensiones interfaciales requeridas. Los surfactantes que se usan, pueden ser sintéticos o naturales, siendo estos últimos, algunos de los compuestos químicos que forman parte del crudo mismo [26].

Otro aspecto importante que debe ser tomado en consideración, cuando se desarrollan procesos de recuperación mejorada con surfactantes, es la adsorción de éstos sobre la superficie de la roca del yacimiento. Los surfactantes seleccionados deben adsorberse muy poco sobre la superficie del medio poroso, para evitar que el proceso se haga irrealizable desde el punto de vista económico. Por tanto, deben hacerse estudios de adsorción sólido-líquido, para optimizar las condiciones de proceso.

3 Metodología.

La parte esencial del presente trabajo de tesis es la simulación mediante la Dinámica Mesoscópica del cambio del ángulo de contacto debido a la presencia de los surfactantes en los sistemas descritos. A continuación se detallan los aspectos más relevantes de las metodologías utilizadas. La dinámica mesoscópica utiliza para la determinación de los parámetros de interacción DPD α_{ij} (Ecuación (9)), los parámetros de interacción de Flory-Huggins que se calculan a partir de los valores de la densidad de energía cohesiva obtenidos a través de simulaciones de dinámica molecular. Sin embargo, para lograr una visión lo más completa posible del fenómeno de la mojabilidad y su modificación a través de los surfactantes, se ha realizado un análisis previo de los componentes moleculares del sistema complejo. Es decir, se presenta el estudio de la estructura electrónica de las moléculas surfactantes, de la superficie de la dolomita y de los modelos del aceite representados por los hidrocarburos *n*-decano y *n*-hexadecano. Esto permite comprender a primeros principios cual es el origen de la mojabilidad y su modificación desde el punto de vista de las interacciones moleculares determinadas con química cuántica, así como lograr evaluar la metodología DPD desde este mismo punto de vista.

3.1 Modelación Molecular

La estructura electrónica de las moléculas y de la dolomita se determinan a través de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) utilizando la aproximación RPBE^{**}/DNP^{§§} con todos los electrones, la cual ha sido probada como la más adecuada para describir las interacciones molécula-sólido [27], esto en el programa Dmol³ del paquete MS de Accelrys Inc. [28] [29]. En el caso de la superficie de la dolomita se ha utilizado la misma aproximación pero con PBC (condiciones periódicas a la frontera), considerando sólo el punto Γ de la primera zona de Brillouin [30] sobre un modelo de supercelda que contiene un bloque compuesto de tres capas atómicas de planos (104) expuesto al vacío [31]. Se usaron técnicas de pseudopotencial de ondas planas periódicas tal como se aplica en el software CASTEP del paquete MS[32].

Comentario [ro1]: Justificar por que (104)

Comentario [ro2]: referencia

^{**} Revised Perdew-Burke-Ernzerhof

^{§§} Double Numerical plus Polarization

Las dimensiones de la supercelda son 15.39, 14.41 y 7.54Å en a , b y c respectivamente. El vacío en la dirección de c tiene un espesor de 10Å, esto con el propósito de evitar efectos indeseados sobre la superficie debido a las condiciones periódicas del sistema. Se fijaron las posiciones de los átomos de las dos primeras capas y se dejaron libres para su relajamiento a los átomos de la capa superior.

3.2 Dinámica Molecular

Con el fin de investigar la actividad de los agentes tensoactivos dentro del yacimiento para posteriormente pasar a una escala de grano grueso la cual se empleará en las dinámicas mesoscópicas, la estructura molecular de los surfactantes se representa mediante balines suaves que contienen los grupos funcionales que conforman dicha molécula, teniendo en cuenta la conservación de las propiedades químicas de grupo, así como la mayor similitud posible en cuanto a la relación de sus volúmenes. Al hacerlo, la molécula original es fragmentada por lo que se hace necesario saturar cada partición con hidrógenos para no modificar sustancialmente las propiedades de dicho fragmento. A partir de los fragmentos así obtenidos se construyen celdas de simulación con PBC de $25 \times 25 \times 25 \text{Å}^3$, empleando las herramientas Amorphous Cell y Discover de MS con el campo de fuerza COMPASS, dichas celdas se someten como primer paso a una minimización de energía, es decir se llevan a una configuración energética estable, para posteriormente realizar dinámicas moleculares considerando el ensamble NPT (Número de moléculas, Presión y Temperatura constantes) en dos pasos, el primero consta de 5,000 pasos (5ps) denominado de estabilización térmica y el segundo con 150,000 pasos (150ps) llamado de producción con lo cual nos aseguramos de obtener promedios más confiables sobre las propiedades de interés que en este caso serán la densidad de masa, volumen por molécula y la densidad de energía cohesiva. Cabe mencionar que se calculó la densidad de energía cohesiva tanto de las especies puras como de las mezclas entre ellas, esto con el fin de calcular el cambio en la energía de mezcla. Esto nos permitirá modelar cada grupo funcional mediante una sola esfera o balín suave y las moléculas como grupos de esferas o balines suaves unidos por resortes.

3.3 Dinámica Mesoscópica

Los parámetros de interacción que se alimentan en la dinámica mesoscópica a_{ij} representan la repulsión máxima entre las especies de balines DPD i y j que conforman el sistema y dependen directamente de los valores de la densidad de energía cohesiva, tanto de las especies puras como de las mezclas, estos parámetros además, se relacionan con el parámetro χ de Flory-Huggins [33] [34] como se muestra en la Ecuación (14).

$$a_{ij} = 25 + \frac{\chi_{ij}}{0.286} \quad (14)$$

donde χ_{ij} es el parámetro de Flory-Huggins entre las sustancias i y j , el cual se calculó usando la Ecuación (15), donde se toma en cuenta la diferencia en la energía de la mezcla, ΔE_{mix} .

$$\chi_{12} = \left(\frac{\Delta E_{mix}}{RT} \right) V_{mon} \quad (15)$$

donde, V_{mon} es el volumen del monómero, obtenido a través del promedio de volúmenes de los fragmentos y que será el volumen del balón empleado en la simulación mesoscópica, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta. ΔE_{mix} se calcula empleando las densidades de energía cohesiva de las sustancias puras. En el caso de las mezclas ΔE_{mix} se obtiene a partir de la Ecuación (16).

$$\Delta E_{mix} = \phi_1 \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_1 + \phi_2 \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_2 - \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_{mix} \quad (16)$$

Como se puede apreciar en la ecuación anterior, las densidades de energía cohesiva de las sustancias puras está promediada por las fracciones volumétricas en la mezcla [35], ϕ_1 y ϕ_2 . Es de notar que para el cálculo del ΔE_{mix} de la sustancia pura, ésta tendrá un valor de cero y por tanto el parámetro χ_{ii} también será cero, que de acuerdo con la Ecuación (14), marca el umbral de valores repulsivos mínimos de a_{ij} a partir de 25 para el cual comienza la separación de fases [36].

En unidades DPD^{***}, los parámetros de construcción de la celda de simulación son $30 \times 30 \times 30$ con una $\bar{\rho} = 3$ para un total de balines de 81,032 y una constante de resorte de 4.0; los balines que representan a la dolomita se mantienen fijos y se coloca sobre ellos una capa de aceite de $5 r_c$ de espesor y el resto del sistema es llenado con la solución surfactante o solamente agua según corresponda a cada caso.

^{***} En DPD todas las propiedades se reportan en unidades reducidas de m , r_c y kT , o combinaciones de ellas. Por ejemplo las fuerzas se miden en unidades de kT/r_c .

4 Resultados y Conclusiones.

4.1 Estructura Electrónica de la Dolomita

En esta sección y la siguiente investigamos por separado la estructura electrónica del sólido, de los surfactantes y los hidrocarburos. Comenzamos mostrando la estructura de bandas energéticas y la densidad de estados (DOS por sus siglas en inglés) de la dolomita. La DOS presenta una brecha energética amplia que cataloga a la dolomita como aislante. Asimismo la estructura electrónica de las moléculas orgánicas individuales, también muestran una brecha HOMO-LUMO^{†††} comparable o mayor que en el caso de la dolomita, sin embargo es de nuestro interés investigar la predisposición a la adsorción, es decir, si aquellas moléculas con brecha de energía menor serán más susceptibles a adherirse a la roca que aquellas con una brecha mayor ya que como explicaremos a continuación, la dolomita tiende a donar electrones.

La dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, es un cristal iónico (Figura 6) en el que el carbonato presenta enlaces covalentes entre los átomos de carbono y oxígeno; la estructura electrónica de valencia del cristal está determinada principalmente por el carbonato, como se puede apreciar en la Figura 5 la cual muestra las contribuciones de los componentes a la DOS del cristal de dolomita. Como se aprecia, el carbonato juega un papel fundamental en la descripción de la DOS total, es por ello que se hará énfasis en su configuración electrónica. Los estados electrónicos del Ca^{+2} y Mg^{+2} no figuran en la banda de valencia del cristal ya que ellos contribuyen en niveles de energías muy bajos respecto del nivel de Fermi.

^{†††} Highest Occupied Molecular Orbital y Lowest Occupied Molecular Orbital.

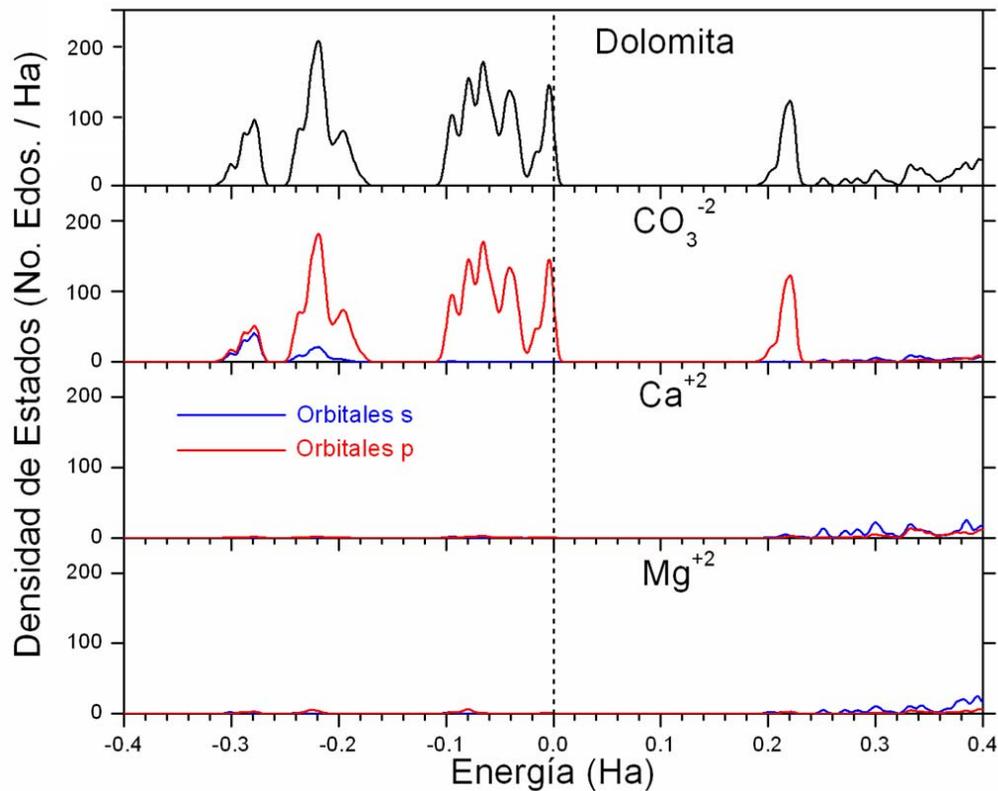


Figura 5 Densidad de Estados para el Cristal de Dolomita.

Dado que los estados de oxidación del carbono y oxígeno son +4 y -2, respectivamente, se espera que el carbonato tenga una carga neta de $-2e$.

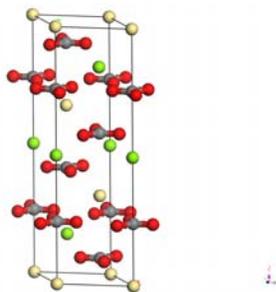


Figura 6. Estructura Cristalina de la Dolomita. Los colores de los átomos están de acuerdo con la siguiente notación: gris, carbono; rojo, oxígeno; verde, magnesio y crema, calcio.

Las configuraciones electrónicas del carbono y del oxígeno son $C:1s^22s^22p^2$ y $O:1s^22s^22p^4$. Los niveles energéticos correspondientes se indican en las Figura 7(a) y 7(b), en las que se distinguen claramente los grupos de niveles de los orbitales 1s, 2s y 2p del carbono y oxígeno que proporcionan al CO_3 neutro los niveles indicados en la Tabla 1. Los estados desocupados se refieren al número de electrones que se requieren para cerrar los niveles 2p. En el caso del anión CO_3^{2-} , los dos electrones adicionales no tiene un carácter bien definido 2p (C) o 2p (O), sino más bien un híbrido de éstos.

Tabla 1. Constituyentes Electrónicos del CO_3 Neutro.

Nivel (Átomo)	Número de Electrones	Número de Estados Desocupados
1s (C)	2	0
1s (O)	6	0
2s (C)	2	0
2p (C)	2	4
2s (O)	6	0
2p (O)	12	6
Total	30	10
Total Estados Electrónicos		40

Para el ion CO_3^{2-} , la Figura 7(c) muestra la aparición de un gran número de niveles energéticos en la región entre -0.25 y +1.0 Hartrees, revelando una fuerte hibridación entre los orbitales 2p del carbono y del oxígeno.

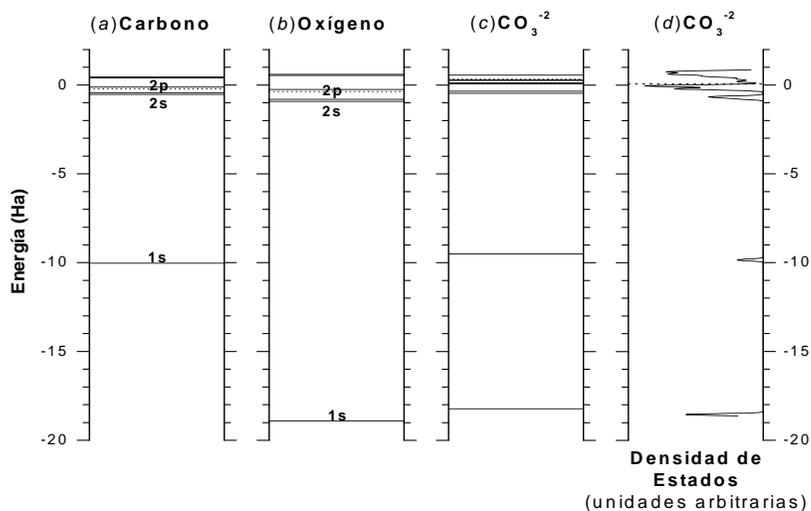


Figura 7. Niveles electrónicos para (a) Carbono, (b) Oxígeno y (c) CO₃⁻². (d) Gráfica de la degeneración de los niveles electrónicos. Las líneas punteadas indican los niveles superiores de la Ocupación Electrónica, es decir, las posiciones del HOMO, DFT(RPBE/DNP).

La Figura 7(d) muestra la DOS para el CO₃⁻², la cual es una medida de la degeneración de los niveles energéticos y se define a partir del número de estados electrónicos, N , que hay en el intervalo de energía cuyos límites son E_1 y E_2 :

$$N = \int_{E_1}^{E_2} \text{DOS}(E) dE .$$

La gráfica de la DOS indica, por ejemplo, que existe una mayor cantidad de niveles 1s(O) que 1s(C), en concordancia con la Tabla 1. La Figura 8 muestra el detalle de la DOS en los alrededores del nivel de Fermi (cero de energía), siendo ésta la energía donde termina el llenado de electrones o energía del HOMO. En el intervalo de energía mostrado en la figura se aprecian los estados provenientes de la combinación de orbitales 2s y 2p de los carbonos y del oxígeno.

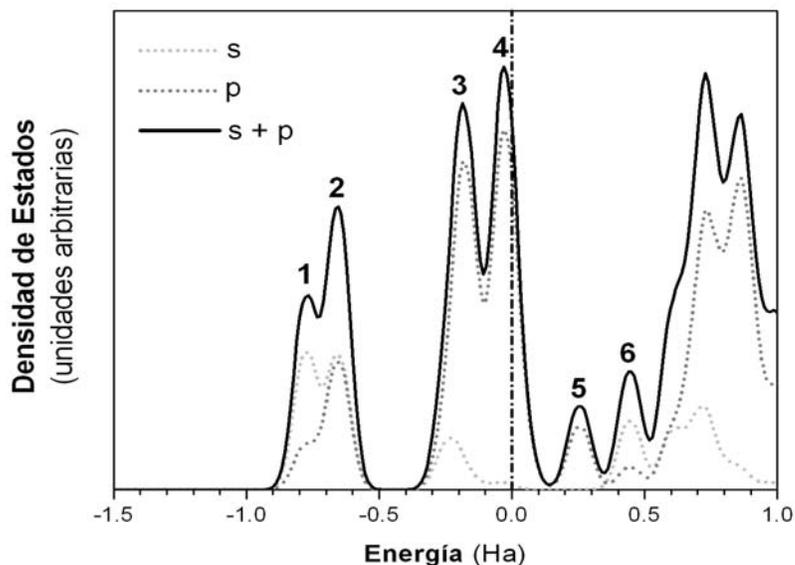


Figura 8. Densidad de Estados Electrónicos en la Zona Alrededor del Nivel de Fermi. En líneas punteadas se muestran las contribuciones de los momentos angulares s y p, DFT(RPBE/DNP).

La Tabla 2 desglosa los estados electrónicos que contribuyen a cada uno de los picos ocupados en la DOS, y la Tabla 3 hace lo propio para los estados disponibles pero no ocupados por electrones, mostrando las hibridaciones correspondientes. Es de notar que el HOMO está formado por electrones cuya hibridación orbital (antienlazantes) es $p_o\sigma^a$, es decir, el HOMO cierra los niveles energéticos abiertos con los orbitales enlazantes $s_c p_o\sigma^b$, lo cual corresponde con la carga neta del carbonato de $-2e$.

Figura 9 muestra la DOS para el caso de la dolomita. Puede apreciarse la gran similitud entre esta figura y la del carbonato, lo que corrobora que la química de la dolomita está dictada por el carbonato, contribuyendo los iones de Mg^{2+} y Ca^{2+} a la estabilización del cristal. De la Figura 9 es claro que la dolomita es un aislante eléctrico debido a que el HOMO está bien diferenciado del LUMO por aproximadamente $3 eV$. Esto indica que para la dolomita es más fácil donar electrones que recibirlos, jugando por tanto un papel básico según los descriptores de la teoría de Lewis.

Tabla 2. Contribuciones Electrónicas a los Picos de la DOS mostrada en la Figura 8, para el caso de orbitales ocupados.

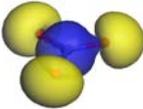
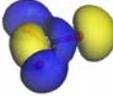
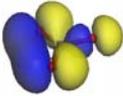
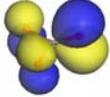
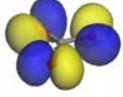
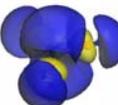
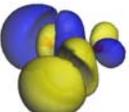
Pico	Tipo de Hibridación	Ocupación Electrónica	Orbital
No mostrado	s_O	6	
No mostrado	s_C	2	
1	$s_C s_O \sigma$	2	
2	$p_C s_O \sigma$	4	
	$s_C p_O \sigma^b$	2	
3	$p_C p_O \pi^b$	2	
	$p_C p_O \sigma^b$	4	
	$p_C p_O \sigma^a$	4	
4	$p_O \pi$	4	
	$p_O \sigma^a$ (HOMO)	2	
Total de Electrones		32	

Tabla 3. Orbitales Disponibles (desocupados) para Picos por Arriba del HOMO en la DOS de la Figura 8.

Pico	Tipo de Hibridación	Estados Disponibles	Orbital
5	$p_C p_O \pi^a$ (LUMO)	2	
6	$s_C p_O \sigma^a$	2	
	$p_C p_O \sigma^a$	4	
Total de Estados		8	

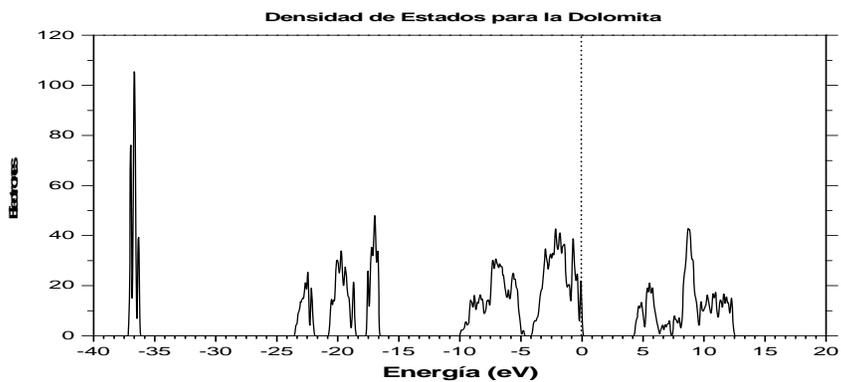


Figura 9 Densidad de Estados Electrónicos para la Dolomita.

El presente análisis de la estructura electrónica de la dolomita muestra que los enlaces covalentes de la molécula de carbonato describen en esencia la densidad de estados de la

dolomita, y que la alta diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO del cristal dificulta que el LUMO pueda llenarse, haciendo más fácil que la dolomita provea de electrones a moléculas que se acerquen a su superficie y que tengan una brecha de energía muy baja; en el caso de moléculas con brechas de energía relativamente grandes, la superficie de dolomita sólo las atraerá por adsorción.

4.2 Caracterización Electrónica de Surfactantes e Hidrocarburos.

En esta sección, se realiza un análisis de la estructura electrónica de las especies con actividad superficial y las cadenas hidrocarbonadas que representarán al aceite para hacer el comparativo entre ellas. Para los agentes surfactantes CCAPB y APS tenemos el análisis de su estructura electrónica a través de los orbitales frontera y la relación de éstos con su estabilidad.



Figura 10 a) Orbital HOMO (-3.851 eV), b) Orbital LUMO (-0.133 eV) de la Cocamidopropil Betaína.

$$\Delta E_{HOMO-LUMO} = 3.718 \text{ eV}.$$

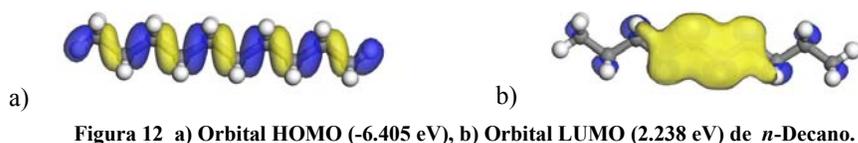
Como se puede apreciar en la Figura 10a el orbital ocupado de más alta energía se encuentra ubicado en el grupo de la betaína especialmente en la parte del carboxilo, lo cual nos indica que frente a una especie electrofílica, este grupo interactuará con ella, mientras que b nos muestra que el orbital de menor energía desocupado, es decir en donde podría recibir electrones, se localiza en la parte de la amida y cuya diferencia energética entre ambos orbitales es de 3.718 eV. Por lo tanto, la adsorción ocurriría mediante esta región molecular.



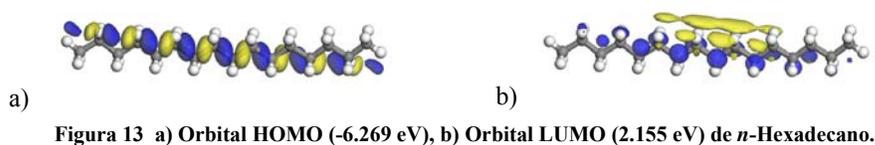
Figura 11 a) Orbital HOMO (-0.970 eV), b) Orbital LUMO (2.080 eV) de APS.

$$\Delta E_{HOMO-LUMO} = 3.05 \text{ eV}.$$

La Figura 11 nos muestra los orbitales HOMO y LUMO para el surfactante APS en **a)** y **b)** respectivamente. Como se observa la zona capaz de aceptar electrones, se localiza en el límite de la parte metil etoxilada y la cadena hidrocarbonada, mientras que la posible donadora de electrones se localiza en los oxígenos del grupo sulfato; es de notar que se encuentran muy bien separados y su diferencia energética es de 3.05 eV.



$$\Delta E_{HOMO-LUMO} = 8.643 \text{ eV}.$$



$$\Delta E_{HOMO-LUMO} = 8.424 \text{ eV}.$$

Para el caso de las Figura 12 y Figura 13 las cuales corresponden a las cadenas hidrocarbonadas el orbital HOMO se distribuye simétrica y uniformemente a lo largo de toda la estructura, lo que nos indica que no existe un sitio preferencial que pudiera donar electrones, mientras que el orbital LUMO se ubica en los átomos al centro de la cadena lo que sugiere una baja tendencia a aceptar electrones y su posible reactividad a grupos nucleofílicos en esta zona aunque de poca magnitud.

En una gráfica de energía respecto al número total de electrones, la pendiente en el punto N da el potencial químico, mientras que la curvatura en este punto es la dureza. La dureza puede ser considerada como la resistencia a la transferencia de carga. Variar el número de electrones en un sistema duro (curvatura alta de E frente a N) va a ser costoso energéticamente y por tanto este sistema tendrá poca tendencia a aceptar o ceder electrones. La aproximación de diferencias finitas aplicada en este caso lleva a:

$$\eta = \frac{I - A}{2} \cong \frac{\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}}{2} \quad (17)$$

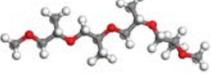
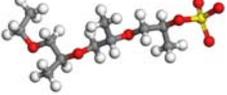
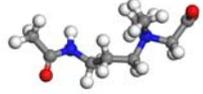
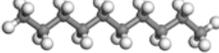
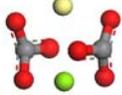
La Ecuación (17) nos muestra que la dureza no es más que la diferencia energética entre HOMO y LUMO, es decir, la brecha de energía. Es previsible que, en general, una diferencia energética grande corresponda a sistemas estables y poco reactivos, mientras que cuando la diferencia de energía HOMO-LUMO sea pequeña es de esperar que el sistema sea poco estable y altamente reactivo [8]. Sin embargo cabe mencionar, que para que ocurra una reacción entre estas moléculas y la superficie de dolomita, hay que tomar en cuenta las posiciones relativas de los niveles HOMO y LUMO entre las moléculas y la superficie.

De acuerdo a lo anterior y a partir de los valores obtenidos se observa que las moléculas surfactantes son las que presentan un menor valor energético en las diferencias de orbitales frontera, lo que nos indica que su interacción con la superficie será superior, logrando con ello el desprendimiento del aceite así como la formación de micelas. Estos resultados favorecen más una quimisorción que una fisisorción.

4.3 Dinámica Molecular.

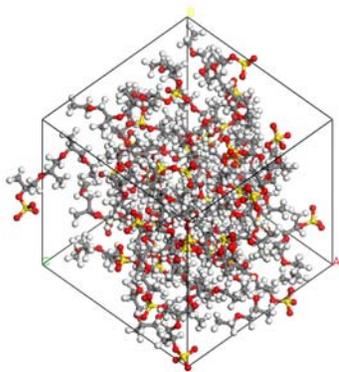
Una vez determinadas las propiedades electrónicas de las especies en cuestión, procedemos a una simulación de dinámica mesoscópica con el fin de investigar el proceso de separación de fases y cuantificar la tensión interfacial. Para ello debemos construir los balines que contendrán particiones de las moléculas surfactantes, del agua y de la dolomita. Los tamaños de los fragmentos moleculares se estimaron mediante el volumen por molécula en la etapa de producción NPT, es decir, el volumen de cada celda de simulación dividida entre el número de moléculas. La magnitud de los parámetros de interacción DPD se calculan mediante densidades de energía de cohesión extraídas de dinámicas moleculares atomísticas, Ecuaciones (14)(16).

Los fragmentos moleculares empleados en la modelación de balines son los siguientes:

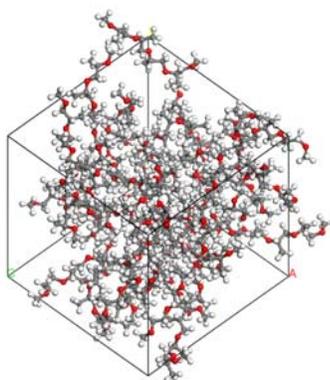
	APS-3 (<i>n</i> -Hexadecano).
	APS-2
	APS-1
	CCAPB-1
	CCAPB-2 (<i>n</i> -Decano).
	Sodio
	Dolomita formula unidad.

A partir de ellos se construyen celdas periódicas de simulación de $25 \times 25 \times 25 \text{ \AA}^3$ con el uso del programa Amorphous Cell del paquete MS (Tabla 4).

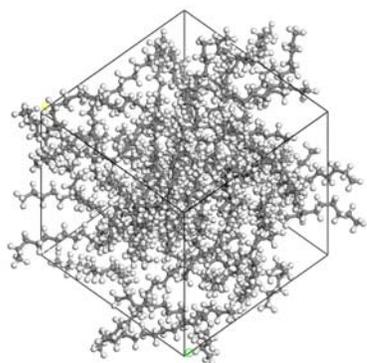
Las celdas de fragmentos puros se muestran a continuación, en la Tabla 4 se muestra la nomenclatura de las celdas:



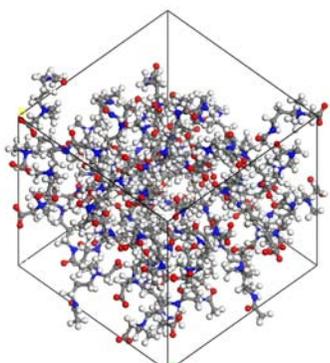
1



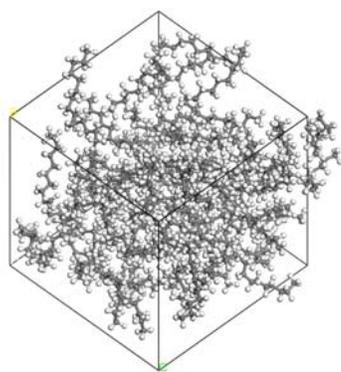
2



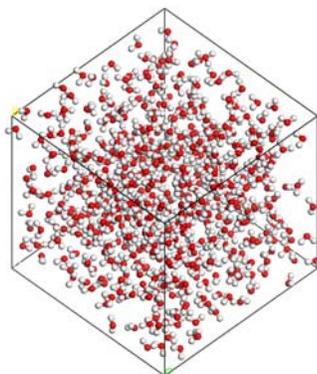
3



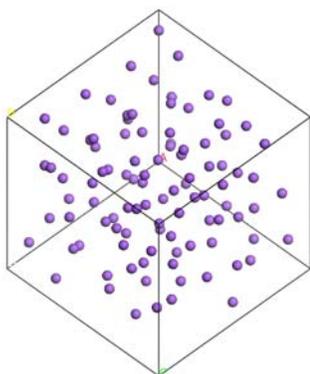
4



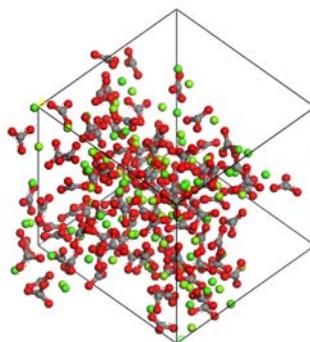
5



6

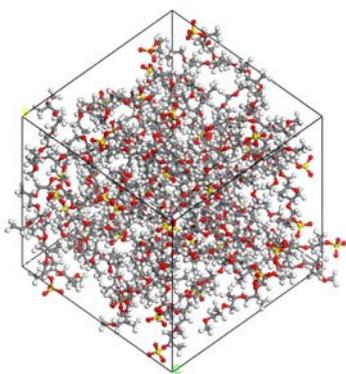


7

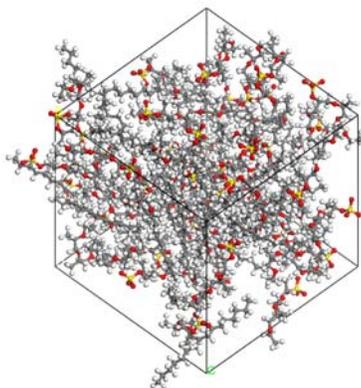


8

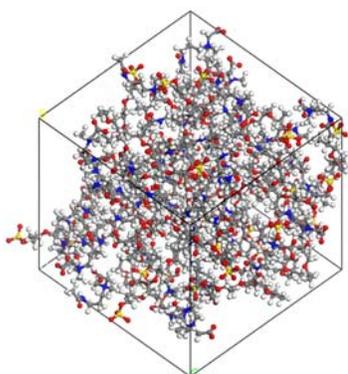
Las celdas de las mezclas se presentan a continuación:



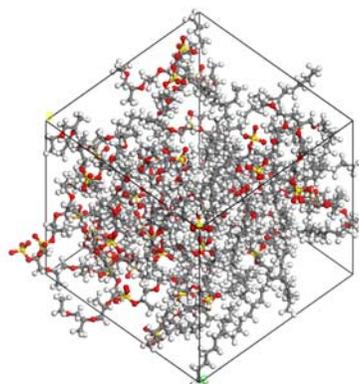
9



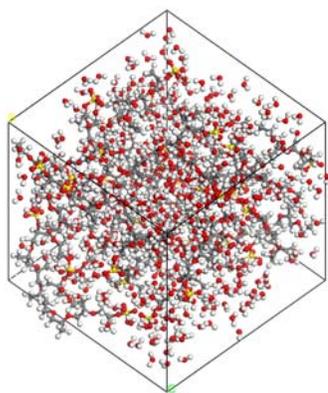
10



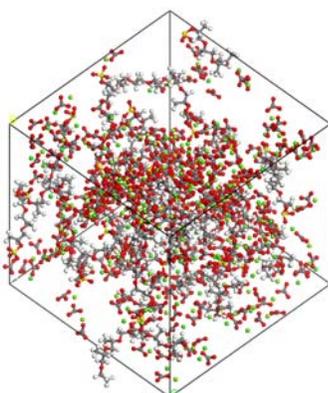
11



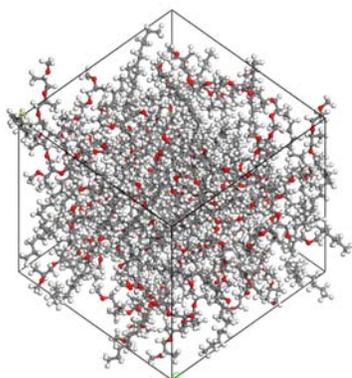
12



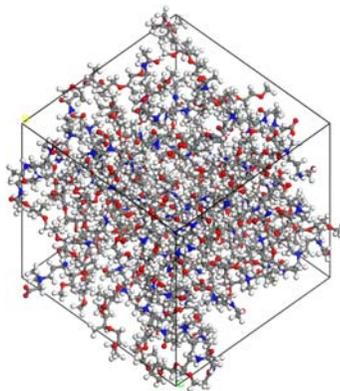
13



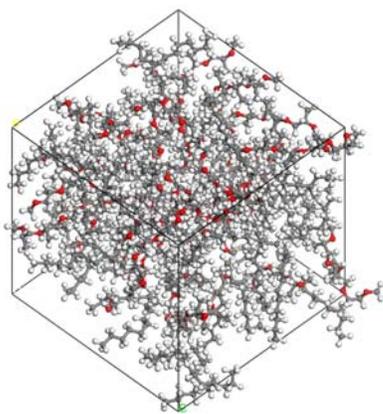
14



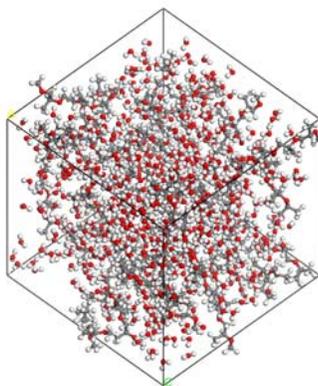
15



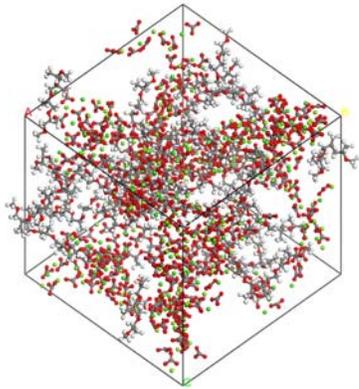
16



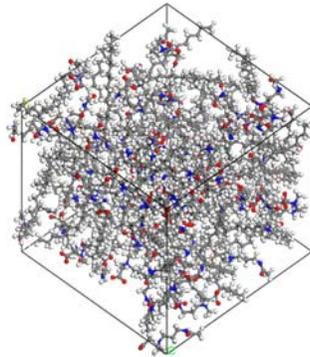
17



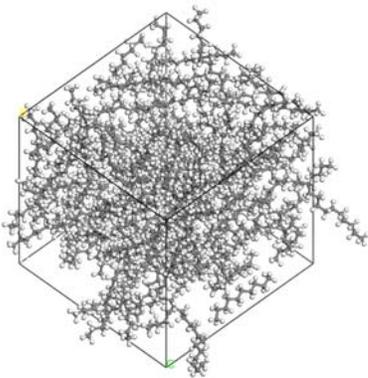
18



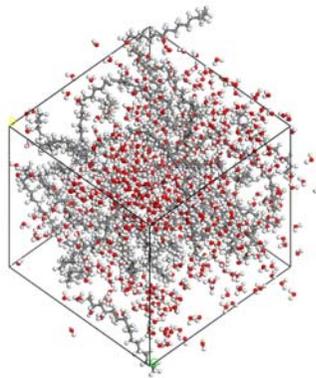
19



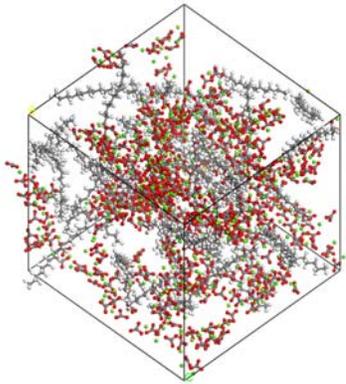
20



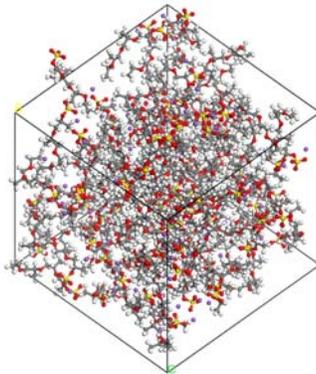
21



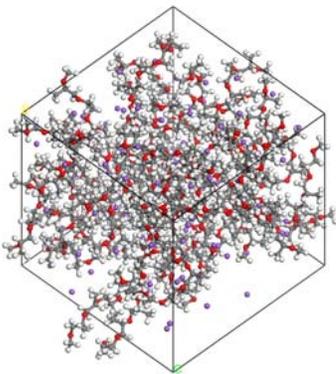
22



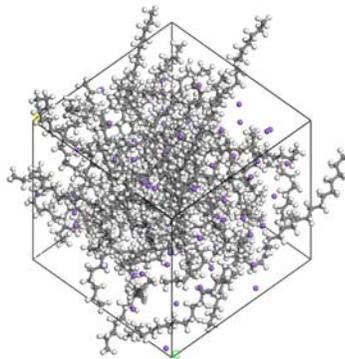
23



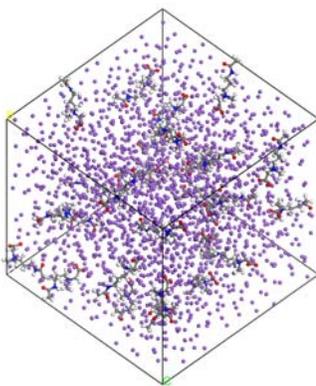
24



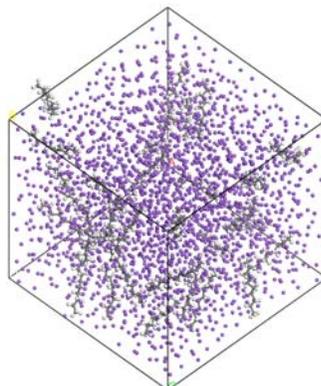
25



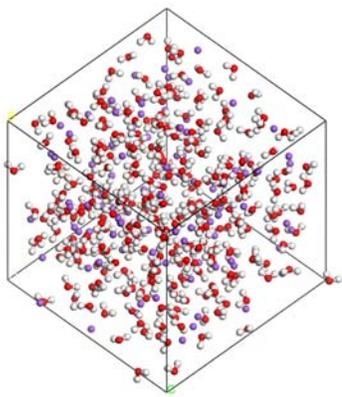
26



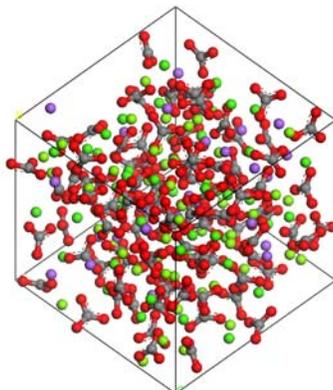
27



28



29



30

Tabla 4 Celdas de Simulación PBC.

Número de figura	Celda
1	Celda APS-1
2	Celda APS-2
3	Celda APS-3 (n-Hexadecano).
4	Celda CCAPB-1
5	Celda CCAPB-2 (<i>n</i> -Decano).
6	Celda agua
7	Celda Sodio
8	Celda Dolomita.
9	Celda Mezcla APS-1/APS-2.
10	Celda Mezcla APS-1/APS-3
11	Celda Mezcla APS-1/CCAPB-1.
12	Celda Mezcla APS-1/CCAPB-2.
13	Celda Mezcla APS-1/Agua.
14	Celda mezcla APS-1/Dolomita.
15	Celda Mezcla APS-2/APS-3.
16	Celda Mezcla APS-2/CCAPB-1.
17	Celda Mezcla APS-2/CCAPB-2.
18	Celda Mezcla APS-2/Agua.
19	Celda Mezcla APS-2/Dolomita.
20	Celda Mezcla APS-3/CCAPB-1.
21	Celda Mezcla APS-3/CCAPB-2.
22	Celda Mezcla APS-3/Agua.
23	Celda Mezcla APS-3/Dolomita.
24	Celda Mezcla Sodio/APS-1.
25	Celda Mezcla Sodio/APS-2.
26	Celda Mezcla Sodio/APS-3.
27	Celda Mezcla Sodio/CCAPB-1.
28	Celda Mezcla Sodio/CCAPB-2.
29	Celda Mezcla Sodio/Agua.
30	Celda Mezcla Sodio/Dolomita.

Una vez realizadas las dinámicas moleculares de las celdas periódicas como se indicó anteriormente, para los segmentos puros en la etapa denominada de producción, obtenemos las densidades de energía cohesiva y volumen por molécula que se recaban en la Tabla 5. Los valores de las CEDs se reportan en unidades de $10^9 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$, de acuerdo a los datos proporcionados en los archivos de salida del MS; no es indispensable realizar la conversión a otras unidades, por ejemplo $\text{kcal}\cdot\text{cm}^{-3}$, ya que lo que importa es el parámetro de interacción χ de Flory-Huggins, el cual es adimensional. Como se puede apreciar el mayor valor de densidad de energía cohesiva corresponde al de la dolomita, lo cual concuerda con su estado de agregación que como sabemos es sólido, por otro lado, el segmento con el menor valor de densidad de energía cohesiva es el CCAPB-2 (*n*-Decano).

Tabla 5 Valores de CED y Volumen por Molécula Obtenidos a Través de Dinámica Molecular.

<i>Fragmento</i>	<i>Densidad de Energía Cohesiva (J/m^3)$\times 10^9$</i>	<i>Volumen por molécula (Å^3)</i>
APS-1	1.54	419.25
APS-2	0.338	482.10
APS-3 (<i>n</i>-Hexadecano)	0.267	500.19
CCAPB-1	1.03	307.51
CCAPB-2 (<i>n</i>-Decano)	0.262	319.95
Agua	2.21	30.00
Dolomita	37.9	91.54
Sodio	22.3	42.42

Los cálculos de las densidades de energía cohesiva de las mezclas posibles entre los fragmentos (Tabla 6), se realiza de la misma manera que para las sustancias puras, tratando de guardar siempre que sea posible una relación de volúmenes en la mezcla lo más cercana al 50% para cada especie con el fin de facilitar los cálculos de la fracción volumétrica en el cambio de energía de dichas combinaciones, (16). Debido a que la CED es una cantidad intensiva, es necesario realizar estas simulaciones de mezclas, es decir, no es suficiente conocer las CEDs de las sustancias puras para estimar las de las mezclas; lo anterior se demuestra en la Tabla 6 donde los valores de la CED se ven influenciados por ambas especies y su afinidad mutua. Es de notar de esta tabla que las CEDs de las mezclas agua-dolomita y sodio-dolomita presentan los valores más grandes, dado que se trata de sistemas con fuerte interacción polar.

Tabla 6 Densidades de Energía Cohesiva para las Mezclas Posibles entre Segmentos.

<i>Fragmentos en la Mezcla.</i>	<i>Densidad de Energía Cohesiva (J/m³) ×10⁹</i>
APS-1/APS-2	0.896
APS-1/APS-3	0.818
APS-1/CCAPB-1	1.24
APS-1/CCAPB-2	0.875
APS-2/APS-3	0.307
APS-2/CCAPB-1	0.686
APS-2/CCAPB-2	0.297
APS-3/CCAPB-1	0.599
APS-3/CCAPB-2	0.267
CCAPB-1/CCAPB-2	0.639
APS-1/Agua	2.18
APS-2/agua	1.18
APS-3/agua	1.10
CCAPB-1/agua	1.83
CCAPB-2/agua	1.16
Dolo/APS-1	15.4
Dolo/APS-2	13.4
Dolo/APS-3	15.3
Dolo/CCAPB-1	12.4
Dolo/CCAPB-2	14.8
Dolo/Agua	16.9
Sodio/APS-1	21.3
Sodio/APS-2	21.9
Sodio/APS-3	2.61
Sodio/CCAPB-1	21.6
Sodio/CCAPB-2	1.85
Sodio/Agua	168
Sodio/Dolo	43.8

4.4 Dinámica Mesoscópica.

La representación por esferas suaves que resumen a grupos de átomos, es una de las maneras de pasar de un nivel molecular a un nivel mesoscópico, el cual se ubica entre las escalas atómica y macroscópica [37] (Figura 14).

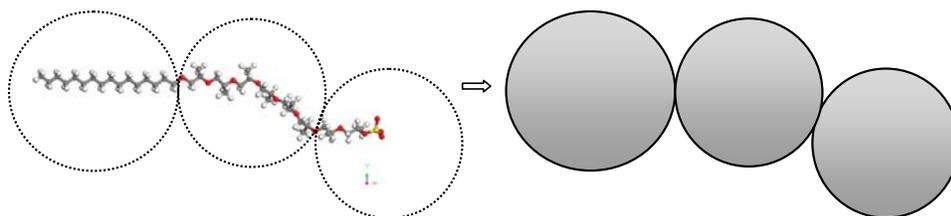


Figura 14 Representación de la Molécula Surfactante a Través de Esferas Suaves.

Las dinámicas DPD se llevan a cabo a partir de mesoestructuras construidas con el fin de poder condicionar tanto nuestro estado inicial requerido, es decir, una capa de aceite en contacto con la superficie rocosa, así como el hecho de que la superficie de dolomita permanezca fija durante toda la simulación. Los sistemas fueron elaborados de manera tal que se pudiera apreciar el efecto surfactante de las dos especies con actividad superficial por separado y a su vez, el efecto cosurfactante al agregar una mezcla de ambas, lo cual se puede apreciar de la Figura 15 a la Figura 19 donde se muestra el estado inicial y final de la dinámica que consta de dos partes como en la dinámica molecular, termalización que consta de 50,000 pasos y otra de producción que comprende 100,000, esto con el fin de obtener promedios confiables sobre los valores de tensión interfacial reportados en la

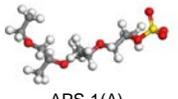
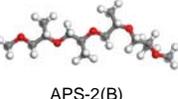
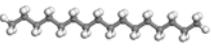
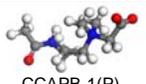
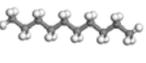
Tabla 8.

Los valores del parámetro de interacción a_{ij} , que es el valor efectivo de la repulsión entre esferas suaves DPD se concentran en la Tabla 7. El cálculo de los parámetros a_{ij} a través de las densidades de energía cohesiva y no de los parámetros de solubilidad, nos da la oportunidad de obtener valores menores de 25, que es el valor mínimo según el algoritmo DPD, lo cual nos

representa de una manera más adecuada la física del sistema sin tener que recurrir a otras aproximaciones para lograr dichos valores [38].

Es de notar que los valores por debajo de cero que se consiguen para las interacciones entre los iones sodio, el agua y la dolomita, sugieren una atracción más que una repulsión. Sin embargo, dado que a_{ij} representa repulsión, a los parámetros para estas interacciones se les asigna el valor de cero.

Tabla 7. Parámetros de Interacción a_{ij} Calculados para los Diferentes Segmentos Moleculares.

	APS-1(A)	APS-2(B)	APS-3(C)	CCAPB-1(P)	CCAPB-2(D)	Agua(W)	Dolomita(R)	Sodio(N)
 APS-1(A)	25	33.79	42.27	33.49	40.55	18.78	111.10	4.53
 APS-2(B)	33.79	25	24.03	24.96	25.06	26.91	140.34	11.78
 APS-3(C)	42.27	24.03	25	34.93	24.95	52.88	115.85	44.33
 CCAPB-1(P)	33.49	24.96	34.93	25	25.90	20.70	166.88	5.51
 CCAPB-2(D)	40.55	25.06	24.95	25.90	25	41.24	148.58	59.38
 Agua(W)	18.78	26.91	52.88	20.70	41.24	25	89.09	-3095.55
 Dolomita(R)	111.10	140.34	115.85	166.88	148.58	89.09	25	-249.24
 Sodio(N)	4.53	11.78	44.33	5.51	59.38	-3095.55	-249.24	25

La Figura 15 muestra el estado estacionario para un sistema agua-aceite-dolomita desde una situación inicial en el que el aceite está impregnando a la roca. En todo el tiempo de la simulación el aceite se mantiene adherido aunque se observa un poco de difusión hacia el sistema acuoso, debida en parte a que en este modelo el aceite se contrae para formar un cilindro.

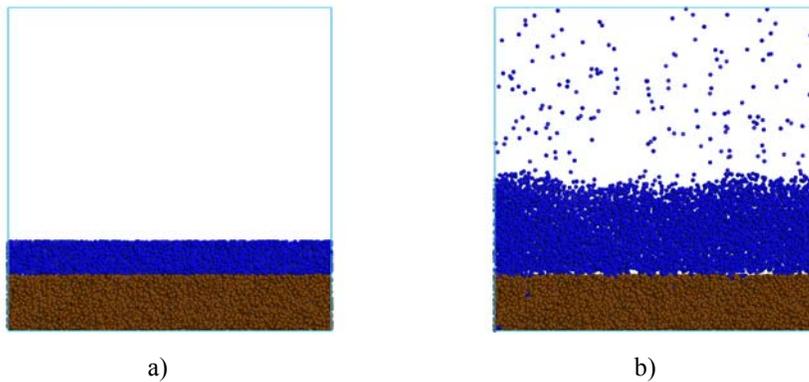


Figura 15 Sistema Roca (café), Aceite (Azul) y Agua (el agua se ocultó para mejor visualización), a) inicial $\Delta t=0$, b) final $\Delta t=150000$ (DPD ts).

La Figura 16 muestra el efecto de introducir el surfactante APS en el agua: la mojabilidad de la roca al aceite se reduce considerablemente; en la

Tabla 8 se observa que este fenómeno se asocia a una reducción de la tensión interfacial entre los fluidos.

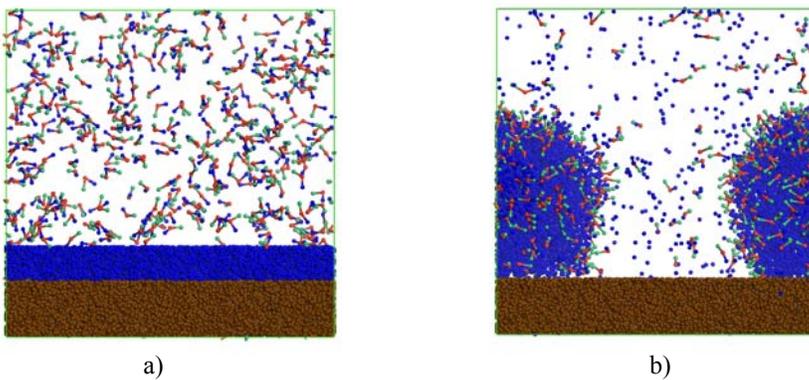


Figura 16 Sistema Roca, Aceite y Solución surfactante APS. a) Estado inicial, b) estado final.

Tabla 8. Tensiones Interfaciales Obtenidas por Simulación Mesoscópica.

Sistema	Tension interfacial DPD
Agua/<i>n</i>-Decano	1.16059
Agua/<i>n</i>-Hexadecano	2.25743
Agua/Aceite^{***}	2.12356
Agua/Aceite/Surfactante Cacamidopropil betaina	1.41069
Agua/Aceite/Surfactante APS	1.50785
Agua/Aceite/Surfactantes	1.1024

La Figura 17 muestra el efecto de otro surfactante considerado en el presente estudio, el CCAPB, en el sistema agua-aceite-dolomita. De igual manera que con el primer surfactante, el aceite está menos adherido a la roca ya que la tensión interfacial disminuyó.

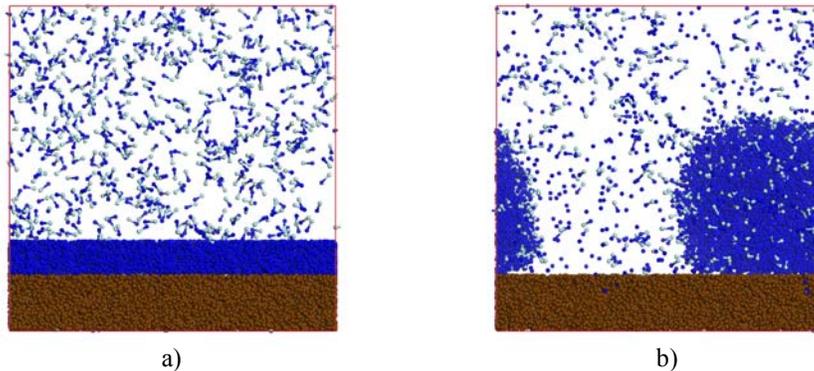


Figura 17 Sistema Roca, Aceite y Solución surfactante CCAPB. a) Estado inicial, b) estado final.

Por último, la Figura 18 describe el efecto de agregar ambos surfactantes en el agua y se observa una clara tendencia al desprendimiento de la gota de aceite encapsulada en una película

^{***} Aceite se refiere a la mezcla de *n*-Decano y *n*-Hexadecano.

de surfactante. Este sistema es el que observa una disminución mayor en la tensión interfacial derivada de un sinergismo entre los surfactantes de acuerdo con la teoría de Rosen [39].

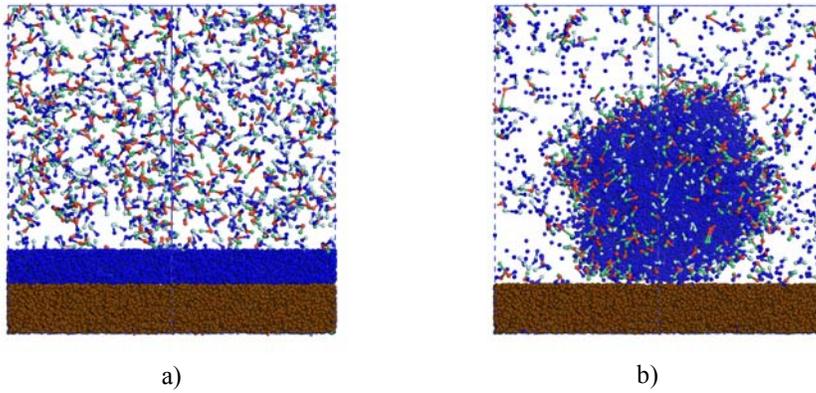


Figura 18 Sistema Roca, Aceite y Solución de los Surfactantes APS y CCAPB. a) Estado inicial, b) estado final.

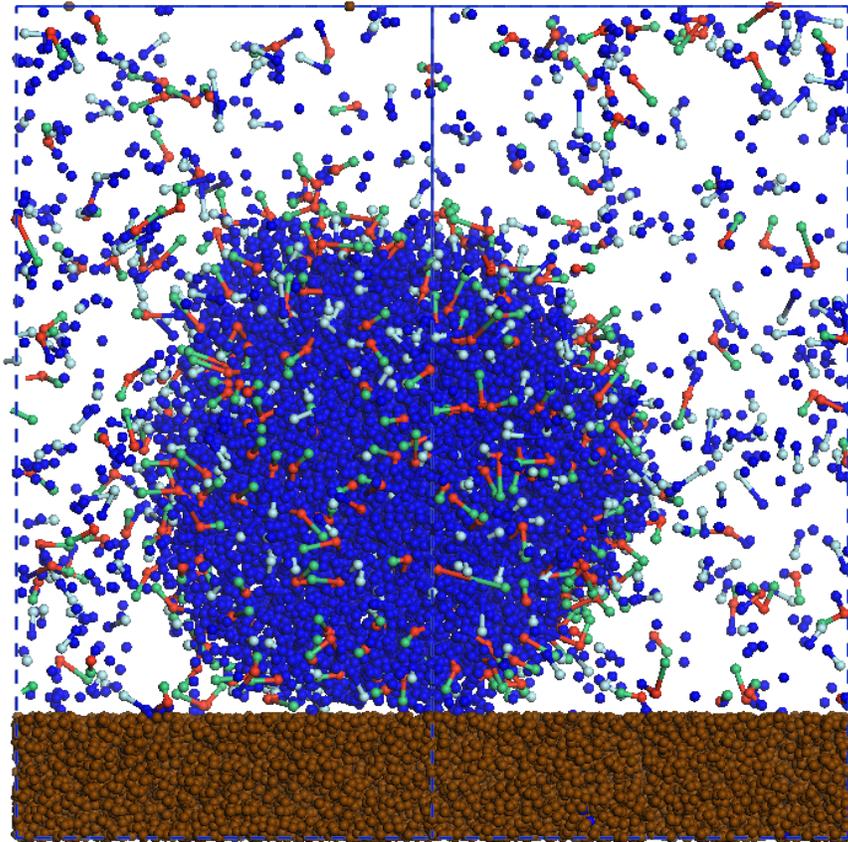


Figura 19 Desprendimiento de la Gota de Aceite Debido a la Combinación de Surfactantes.

La Figura 19, que es una magnificación de la Figura 18, muestra el acomodo de las especies surfactantes formando una monocapa mixta alrededor del aceite, lo cual favorece su desprendimiento de la roca a través del abatimiento de la energía libre superficial por estas especies.

Nótese que en presencia de surfactantes puros o combinados, en contraste al caso de agua pura, se forman gotas esféricas, revelando el poder de los surfactantes para desprender el aceite. Esto tiene un impacto directo en el número capilar, ya que el incremento del ángulo de contacto, es decir, la disminución de su coseno (Ecuación (13)), junto con la disminución de la tensión interfacial, incrementan el número capilar, favoreciendo la remoción del petróleo remanente en el yacimiento.

4.5 Conclusiones

- 1) Se expone una metodología que abarca tres escalas, electrónica, molecular y mesoscópica, de la descripción de las interacciones entre la roca y la fase líquida del yacimiento. Esto para contribuir a sentar las bases para el desarrollo de sistemas surfactantes con fundamento teórico para la recuperación mejorada de aceite.
- 2) La determinación de las propiedades electrónicas de la superficie (104) de la dolomita, muestra que los enlaces covalentes del ión carbonato describen en esencia la densidad de estados electrónicos de la dolomita, y que la gran diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO del cristal dificulta que el LUMO pueda llenarse. Asimismo la diferencia HOMO-LUMO de las moléculas surfactantes y de hidrocarburos son comparables o mayores que en el caso de la dolomita, revelando que la interacción roca-fluido es fisisorción más que quimisorción, teniendo la superficie una mayor afinidad hacia los surfactantes debido tanto a su menor brecha energética como a la localización específica del LUMO en la cabeza polar de los surfactantes; en contraste los hidrocarburos tienen una alta brecha energética y su LUMO se encuentra extendido a lo largo de la cadena alquílica.
- 3) Las simulaciones molecular y mesoscópica, regidas por la mecánica estadística clásica, permiten ver el detalle de lo que sucede en la interfase agua-aceite-roca, es decir, la migración de las especies surfactantes investigadas, la cocamidopropil betaína (CCAPB) y el sulfonato polimetil etoxilado (APS), hacia las interfases líquidas, lo cual tiene su origen los parámetros de interacción menores a 25 que muestran una gran afinidad de los surfactantes en su segmento polar hacia el agua, es decir se toma en cuenta la miscibilidad mediante valores negativos del parámetro de Flory-Huggins.
- 4) Ya que no se observa adsorción apreciable de surfactantes a la superficie sólida, la modificación del ángulo de contacto se debe al abatimiento de la tensión interfacial aceite-agua, no tanto al cambio de la tensión roca-fluido.

- 5) La tensión interfacial entre el aceite y la solución surfactante, comparado con su valor para la interfase aceite – agua pura, disminuye en 28% cuando se emplea el APS y 33% para el CCAPB, mientras que con la combinación de ambos la disminución es de 48%, mostrando la sinergia cosurfactante de acuerdo con la teoría de Rosen [39]. Lo anterior nos permite concluir que estos surfactantes y su mezcla tendrán un buen desempeño en la recuperación mejorada de hidrocarburos ya que son adecuados para incrementar el número capilar hacia valores que permiten disminuir apreciablemente la saturación residual de petróleo en el yacimiento.

5 Bibliografía.

- [1] Salager, J.L. Recuperación Mejorada de Petróleo. Cuaderno FIRP S357-C, Universidad de los Andes, (2005).
- [2] Unger, Philippe. *Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry*. Editions TECHNIP, U.S.A. (2005).
- [3] Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev. B*, (1964) **136**, 864-871
- [4] Levy, M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, (1979) **76**, 6062-6065.
- [5] Basiuk, Vladimir A. *J. Phys. Chem. A*. (2005) **109**, 3704-3710.
- [6] Hasnip, P. J., Probert, M. J. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, (2005) **220**(5-6), 567-570
- [7] Andrés, Juan – Beltrán, Juan. *Química Teórica y Computacional*. Universitat Jaume. España 2000.
- [8] Sun, H. *J. Phys. Chem.* (1998) **102**, 7338.
- [9] Lifson, S.; Halger, A. T. ; Dauber, P. *J. Am. Chem. Soc.* (1974) **101**, 5111.
- [10] Bicerano, Josef. *Prediction of Polymer Properties*. Marcell Dekker, Inc. Tercera Edición. New York 2002.
- [11] Levine, Ira. *Fisicoquímica*. Ed. Mc Graw-Hill. Tercera Edición. México 1993.
- [12] Hoogerbrugge P. J. , Koelman J. M. V. A. *Europhysics Letters*. (1992) **19**, 155-160.
- [13] Koelman J. M. V. A., Hoogerbrugge P. J. *Europhysics Letters*. (1993) **21**, 363-368.
- [14] Soto-Figueroa, César; Vicente, Luis, Martínez-Magadán, José-Manuel; Rodríguez-Hidalgo, María-del-Rosario, *J. Phys. Chem. B* (2007) **111**, 11756-11764.
- [15] Español *Physical Review E*. (1995) **52**, 1734-1742.
- [16] Español, P.; Warren, P., *Europhys. Lett.*, (1995) **30**, 191-196.
- [17] Español, P., *Physical Review E.*, (1995) **52**, 1734-1742.
- [18] Groot, Robert D.- Warren, Patrick B. *J. Phys. Chem. A*. (1997) **107**, 11, 4423-4435.
- [19] Toral, Ma. Teresa, *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*, Ediciones Urmo. Chapman and Hall, 1982
- [20] Hartley, G. S.; *Paraffin-Chain Salts*, Hermann&Cie, París (1936).
- [21] Faisal, A, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1996) **35**, 3223-3232
- [22] Rivas, Hercilio; Gutiérrez, Xiomara, *Acta Científica Venezolana*, (1999) **50**, 54-65.
- [23] Young, T., *Phyll. Trans.* (1805) **95**, 65- 82
- [24] Taber, J. J., *Soc. Petrol. Eng.* (1969) **9**, 3
- [25] Shah, D. O., and Schechter, R. S., *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Academic Press, New York (1977)
- [26] Rivas, H., Gutierrez, X., Zirit, J. L., Antón, R., and Slager, J. L., *Industrial Applications of Microemulsions. Surfactant Science Series*. Ed. C. Solans and H. Kunieda. Marcel Dekker, Inc. New York. (1997)
- [27] Hansen, L.B., *Physical Review B*. (1999) **59** (11), 7413-7421.
- [28] B. Delley, *J. Chem. Phys.* (1990) **92**, 508.
- [29] B. Delley, *J. Chem. Phys.* (2000) **113**, 7756.
- [30] Kresse, G. and Forthmüller, J., *Comput. Mater. Sci.* (1996) **6**, 15

-
- [31] Cygan, Randall, Wright, Kate, *Molecular Simulation*, (2002) **28**, 475-495.
- [32] Segall, Matthew D., Clark, S. J., *Zeitschrift fuer Kristallographie*, (2005) **220 (5-6)**, 567-570
- [33] Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* (1941) **9**, 660.
- [34] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, (1953).
- [35] Zvelindovsky, G.J.A. – Fraaije, J.G.E.M. *Physical Review E*. (1998) **57**, 5, 57
- [36] Fermeglia, Mauricio. *Progress in Organic Coatings*. (2007) **58**, 187-199.
- [37] Maiti, A., Mc Grother, S. *Journal of Chemical Physics*. (2004) **120**, 1594-1601.
- [38] Groot, Robert D. *Langmuir*, (2000) **16**, 7493-7502.
- [39] Rosen, Milton J., *Surfactants and interfacial phenomena*, Segunda edición, John Wiley & Sons, New York 1988