



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**“MODELACIÓN ATÓMICA Y SIMULACIÓN
MESOSCÓPICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE
SURFACTANTES EN LA RECUPERACIÓN
MEJORADA DE HIDROCARBUROS”**

T E S I S

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



DEPARTAMENTO DE
EXÁMENES PROFESIONALES

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

GUSTAVO CONTRERAS PÉREZ

ASESORES:

DR. JOSÉ MANUEL MARTÍNEZ MAGADÁN

DR. RAÚL OVIEDO ROA

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO.

2008

M. 54 939



Universidad Nacional
Autónoma de México



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



DEPARTAMENTO DE

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

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

"Modelación Atómica y Simulación Mesoscópica de Soluciones Acuosas de Surfactantes en la Recuperación Mejorada de Hidrocarburos"

que presenta el pasante: Gustavo Contreras Pérez

con número de cuenta: 09813001-0 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 8 de septiembre de 2008

PRESIDENTE IQ. Guadalupe Franco Rodríguez

VOCAL Dr. José Manuel Martínez Magadán

SECRETARIO MC. Leticia Zúñiga Gómez

PRIMER SUPLENTE MC. María del Rosario Rodríguez Hidalgo

SEGUNDO SUPLENTE Dr. César Soto Figueroa

Esta tesis se llevó a cabo en el Centro de Supercómputo para la Modelación y Simulación de Procesos, Dirección de Investigación y Posgrado, del Instituto Mexicano del Petróleo, bajo la supervisión del Dr. José Manuel Martínez Magadán y del Dr. Raúl Oviedo Roa, dentro del proyecto D.31519 “Diseño y Desarrollo de Productos Químicos Modificadores de Mojabilidad”, a cargo del Dr. Simón López Ramírez del Programa de Ingeniería Molecular.

DEDICATORIAS

A tí que siempre me acompañaste a lo largo del camino,

A tí que me diste algo de mucho más de valor que el dinero:

Tu amor, tu cariño, tu sabiduría,

A tí que me criaste como uno más de tus hijos,

A tí que fuiste siempre mi amigo,

A tí querido viejo que no pudiste ver la culminación de mi obra porque dios así lo quiso,

Pero espero que donde estés puedas ver en lo que me he convertido, gracias

a tu apoyo incondicional que siempre me brindaste

A tí que simplemente eras mi abuelo pero tomaste el papel de padre

Con lágrimas en mis ojos y un nudo en la garganta al escribir estas líneas ya no encuentro las palabras para describir lo agradecido que estoy por todo lo que me diste.

Ésta es sólo una, de tus más grandes obras, espero que siempre estés orgulloso de mí tu hijo Gustavo.

GRACIAS PAPÁ FEDERICO PÉREZ (q.e.p.d.)

A mi mamá Florencia Ramírez por tomar el papel de madre siendo mi abuela gracias

por tus regaños, tus consejos, tu compañía y como dice mi tío Cele por tu buena y

tan rica comida. Te quiero mucho mamá Flor.

A mi mamá Federica Pérez Ramírez por todo tu esfuerzo en sacarme adelante, por tus

consejos, por las visitas inesperadas tanto al CCH como a la Universidad, por que cada día me despertabas para irme a la escuela gracias “flaca”, espero me disculpes por todas

las desveladas, los malos ratos que te hice pasar.

Siéntete orgullosa de mí, (de tu latoso) que yo siempre estaré muy orgulloso de ti.

A mi colega y tío el Ingeniero Celedonio Pérez por los consejos dados así como también

por la orientación en la carrera.

A tí amor que me enseñaste a ver las cosas de diferente manera,
Que a tu lado aprendí lo que es el amor, ya que eres única,
Porque solo tú, te has ganado mi alma y un lugar en lo más profundo de mi corazón.
Porque tu amor lo puede todo, las palabras, las fantasías, los versos, los poemas
son porque eres mi musa, mi inspiración de todo esto y sin inspiración, no hay poeta.

Porque he estado solo contigo dentro de mi mente
Y en mis sueños he besado tus labios mil veces
porque puedo verlo en tus ojos, en tu sonrisa, eres mi sueño hecho realidad.
Eres las respuestas a mis preguntas del por qué vivir, porque a tu lado me siento feliz.
Y al despertar a tu lado es lo más hermoso que he vivido.
Por todo esto y muchas cosas más lo puedo decir TE AMO mi amor secreto.

A mis tías Ofe, Nati, Estela, Emma (q.e.p.d.), y a mi tío Gerardo, por estar siempre a mi
lado en las buenas y en las malas.

A mis primos que son como mis hermanos Felipe (Mata), Janet (Tambache), Rosa
(Chiquita), Gerardo (Enano), Liz (Gordis), Fernando (Flaco), Juan Carlos.

A mis cuates que estuvieron conmigo en la Universidad haciendo más ligera la carrera:
Chávez, Negro, Darío, Andrés, Tierno, Viveros, Willy, la banda alterna Miguel,
Leonardo, Jill, Chéncho, Will, Emilio, Mauricio, Sandra, Marlene y si me falta alguien
perdón es que son muchos y en este momento se me olvidaron.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por formar parte de la extensa lista de alumnos de la cual me siento muy orgulloso de pertenecer a la máxima casa de estudios y con la frente en alto decir “SOY ORGULLOSAMENTE DE LA UNAM”.

Al Dr. José Manuel Martínez Magadán por permitirme aprender cada día mas de él, en todos los aspectos, por confiar y creer en mí y asimismo por motivarme a seguir con mi preparación.

Al Dr. Raúl Oviedo y al Dr. César Soto por apartar sus conocimientos para la realización de la presente tesis.

Al Dr. Simón López y A la Dr. Cecilia Durán por permitirme formar parte de su equipo de trabajo.

A la M. C. Leticia Zúñiga por su apoyo incondicional en todo el largo proceso de mi titulación.

ÍNDICE

<i>TEMA</i>	<i>PÁGINAS</i>
<i>ÍNDICE</i>	1
<i>OBJETIVOS</i>	3
<i>HIPÓTESIS</i>	4
<i>ÍNDICE DE FIGURAS</i>	5
 <i>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN</i>	
1.1 Antecedentes.....	7
1.2 Recuperación Mejorada de Hidrocarburos.....	9
1.3 Propiedades de la Dolomía.....	11
1.4 Tensión Superficial e Interfacial.....	14
1.5 Adsorción.....	17
1.6 Coloides de Asociación.....	18
1.7 Mojabilidad y Ángulo de Contacto.....	22
 <i>CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA</i>	
2.1 Dinámica Molecular.....	27
2.2 Campos de Fuerza.....	28
2.3 Parámetro de Solubilidad.....	30
2.4 Dinámica Disipativa de Partículas (DPD).....	31
2.4.1 Justificación del Método.....	33
2.4.2 Implementación.....	35

CAPÍTULO 3 MODELACIÓN MOLECULAR Y MESOSCÓPICA

3.1 Modelación Atomística de Sistemas	
Agua-Dodecano-Surfactante-Dolomita.....	43
3.2 Modelación Mesoscópica de Sistemas	
Agua-Dodecano-Surfactante-Dolomita.....	47

CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA EMPLEADA: SIMULACIONES MOLECULARES Y MESOSCÓPICAS

4.1 Simulaciones Moleculares y Mesoscópicas.....	49
--	----

CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Resultados y Análisis de Resultados de Simulaciones Moleculares (DM) y Mesoscópicas (DPD).....	60
--	----

<i>CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES</i>	78
---	----

<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	79
----------------------------------	----

OBJETIVOS

1. Estudiar en los niveles atómico y mesoscópico la modificación de la tensión interfacial en el sistema agua–dodecano mediante agentes surfactantes, a través de simulaciones clásicas, empleando en un primer nivel la dinámica molecular (DM) gobernada por campos de fuerza y en un segundo la dinámica disipativa de partículas (DPD)*.
2. Estudiar la modificación de la mojabilidad de la dolomita al dodecano debido la presencia de una solución acuosa del surfactante, con el fin de inducir la remoción del aceite desde la superficie de la dolomita y con ello mejorar la recuperación del aceite en un yacimiento fracturado.

* Por sus siglas en inglés, Dissipative Particle Dynamics.

HIPÓTESIS

La adición de agentes surfactantes en los sistemas líquido-líquido y líquido-sólido, en donde los primeros son completamente inmiscibles, reduce la tensión interfacial. Mediante simulaciones mesoscópicas es posible observar la formación de la película interfacial del surfactante en la interfase, de manera que si modificamos la tensión interfacial modificamos el ángulo de contacto que forma cualquiera de los líquidos sobre el sólido, debido a que existe una íntima vinculación entre estos dos fenómenos superficiales en la ecuación de Young-Dupré.

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>CAPÍTULO 1</i>	<i>PÁGINAS</i>
Figura 1. 1 Representación de la celda unitaria para a) Dolomita y b) Calcita.....	12
Figura 1. 2 Relación entre Magnesio (Mg^{2+}) y la edad de las rocas.....	14
Figura 1. 3 Fuerzas que actúan sobre las moléculas en la superficie de un líquido.....	15
Figura 1. 4 Película extendida en un aro rectangular.....	16
Figura 1. 5 Representación del ángulo de contacto con sus correspondientes tensiones interfaciales en equilibrio.....	23
 <i>CAPÍTULO 2</i>	
Figura 2. 1 Celda de simulación DPD.....	38
Figura 2. 2 Comparación de los resultados obtenidos por simulaciones DPD y DM....	40
 <i>CAPÍTULO 3</i>	
Figura 3. 1 Representación atomística del surfactante PTDSS.....	43
Figura 3. 2 Representación atomística del dodecano.....	44
Figura 3. 3 Representación atomística del agua.....	44
Figura 3. 4 Representación atomística de la dolomita en su forma amorfa.....	44
Figura 3. 5 Representación atomística del ión sodio.....	44
Figura 3. 6 Representación atomística del PTDSS y de los fragmentos moleculares (balines).....	45
Figura 3. 7 Representación de la superficie de Van der Wall del fragmento atomístico S_1	46
Figura 3. 8 Representación de la superficie de Van der Wall del fragmento atomístico S_2	46
Figura 3. 9 Representación de la superficie de Van der Wall del fragmento atomístico S_3	46
Figura 3. 10 Descripción mesoscópica en la cadena armónica unidimensional.....	47

CAPITULO 4

Figura 4. 1 Celdas de simulación para la estructura molecular S_1	50
Figura 4. 2 Celda de simulación para la estructura molecular S_2	51
Figura 4. 3 Celda de simulación para la estructura molecular S_3	52
Figura 4. 4 Celda de simulación para la estructura molecular del Agua.	53
Figura 4. 5 Celda de simulación para formula química de la Dolomita.....	54
Figura 4. 6 Celdas de simulación para el ion sodio.....	55
Figura 4. 7 Celdas de simulación para la estructura molecular Dodecano.....	56

CAPÍTULO 5

Figura 5. 1 Grafica de Tensión interfacial vs Número de Balines para el sistema agua-dodecano para $m = 1$	68
Figura 5. 2 Grafica de Tensión interfacial vs Número de Balines para el sistema agua-dodecano para $m = 2$	69
Figura 5. 3 Grafica de Tensión interfacial vs Número de Balines para el sistema agua-dodecano para $m = 3$	70
Figura 5. 4 Etapa representativa para el inicio de la simulación en donde el sistema está en desorden esto es en un $t = 0$	71
Figura 5. 5 Etapa representativa a un $t = 30$ en donde el sistema se empieza a separar debido a las fuerzas de repulsión existentes.....	72
Figura 5. 6 Etapa representativa a un $t = 75$ en donde existe una mayor separación.....	72
Figura 5. 7 Etapa representativa donde comienza a formarse la interfase a un $t=405$...	73
Figura 5. 8 En esta ultima etapa se observa la formación de la interfase en el $t=600$	73
Figura 5. 9 Representación de la pelicula interfacial en el sistema agua-dodecano.....	74
Figura 5. 10 Representación de la formación del ángulo.....	76
Figura 5. 11 Representación de la modificación del ángulo con el surfactante.....	77

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Hoy en día se tiene un gran interés en la recuperación mejorada de petróleo debido a que la mayoría de los yacimientos han alcanzado su límite de producción por métodos convencionales, es decir, el petróleo de fácil obtención a través de la recuperación primaria se está acabando. De acuerdo con el reporte *Beyond Petroleum (BP) Statistical Review of World Energy 2003*, los países productores del Golfo Pérsico cuentan con 64.8% de las reservas probadas en el mundo y producen el 26.9% del total de crudo. Esto es particularmente relevante en el caso de México, que tiene 1.2% de las reservas mundiales (12 mil 600 millones de barriles) y extrae 5% de la producción mundial (2.8 millones de barriles), de manera que el ritmo de producción va mucho más rápido que el de la recuperación primaria que se realiza por inyección de agua [1].

Como se sabe, el petróleo es la principal fuente de energía que tenemos en la actualidad, debido a esto, se están desarrollando diversas tecnologías de recuperación mejorada, también llamada “*recuperación terciaria de hidrocarburos*”. Estas tecnologías contemplan la aplicación de agentes surfactantes, polímeros y formación de espumas [2] para elevar el rendimiento de los pozos ya que éstos aún contienen aproximadamente el 65% del petróleo [3].

El proceso más común para la recuperación mejorada de hidrocarburos (Enhanced Oil Recovery, EOR) es el térmico, donde se inyecta vapor de agua incrementando así la temperatura del aceite y del gas en el yacimiento, lo que facilita el flujo y aumenta la producción. Otra técnica EOR consiste en inyectar una fase que es miscible simultáneamente con el petróleo y el gas en el yacimiento, a fin de disminuir los efectos de la tensión interfacial sobre la roca. La fase miscible puede ser dióxido de carbono (CO₂) o un gas inerte tal como el nitrógeno (N₂). Otras técnicas EOR menos utilizadas son las llamadas inundaciones químicas, en donde se inyecta una combinación

surfactante alcalino y un polímero (alkaline-surfactant-polymer, ASP) en el yacimiento. El polímero se utiliza para mejorar la eficiencia de arrastre por la invasión del fluido. Los surfactantes facilitan el intercambio entre el agua y el crudo sobre la roca del yacimiento [4].

Un parámetro fisicoquímico que permite controlar a la EOR es la mojabilidad, la cual se monitorea midiendo el ángulo de contacto entre las soluciones y la roca. En el presente trabajo se abordará el problema de la mojabilidad desde un enfoque teórico mediante la modelación y simulación molecular, empleando programas computacionales que hoy en día se han convertido en un medio importante para llevar a cabo la investigación científica. La simulación molecular empezó en paralelo con la historia de las computadoras; la primera simulación molecular de un líquido fue hecha por Metropolis *et al.* (1953) [5] en la computadora MANIAC en Los Álamos por el método de Monte Carlo.

Las técnicas de la modelación y simulación molecular son capaces de reproducir el movimiento de partículas tal y como ocurre en la naturaleza. Asimismo, la simulación molecular se utiliza para comprobar la validez de una hipótesis o conjetura teórica, o incluso para discriminar entre diferentes hipótesis. Debido al perfeccionamiento de estas técnicas en el transcurso de los años, podemos comprender mejor el comportamiento fisicoquímico que tiene un sistema, tanto en el nivel microscópico como en el mesoscópico.

Durante el desarrollo de la presente tesis se aplicarán estas técnicas de simulación molecular al estudio de las nuevas metodologías que se desarrollan y se aplican en un sistema real. Para esto, se realizarán simulaciones mesoscópicas donde se tratará de investigar el efecto de los agentes surfactantes sobre la tensión interfacial, calculando el ángulo de contacto entre el petróleo y la roca.

En este contexto, el Centro de Supercómputo para la Modelación y Simulación de Procesos, del Instituto Mexicano del Petróleo, ha realizado y publicado estudios en revistas internacionales de prestigio, que sirven como base para el presente trabajo de tesis; ellos son:

1) Aplicación de la técnica de simulaciones moleculares y mesoscópicas, las que han permitido formar una metodología para predecir la fase envolvente del calentamiento de un aceite crudo y el inicio de depósitos del asfalto [6]; 2) cálculo de la miscibilidad de un módulo de asfalto [7]; y 3) estudio del mezclado asimétrico copolímero/polímero [8]. Estas metodologías se aplicarán en el estudio de la mojabilidad inducida por sulfatos entre el aceite y la roca. Dada la complejidad de composición del aceite se representara por el n-dodecano.

1.2 Recuperación Mejorada de Hidrocarburos.

La explotación de un yacimiento de petróleo ocurre en tres etapas. En la ***primera etapa***, el petróleo se drena naturalmente hacia los pozos bajo el efecto del gradiente de presión existente entre el fondo de los pozos y el seno del yacimiento, en muchos yacimientos profundos la presión es mayor que la presión hidrostática, lo que hace que el petróleo llegue a la superficie con el solo aporte energético del yacimiento. A medida que se expanden los fluidos en el yacimiento, la presión tiende a bajar haciéndola inadecuada, o cuando se están produciendo cantidades demasiado importantes de gas ó agua lo cual nos indica que la primera etapa llego a su final [9].

La ***segunda etapa*** se inicia entonces para reestablecer el aporte energético que se ha perdido en el yacimiento, la cual consiste en inyectar un fluido menos costoso que el crudo para poder mantener el gradiente de presión que se ha perdido. Estos fluidos se inyectan por pozos inyectoros, los cuales desplazan o arrastran una parte del petróleo hacia los otros pozos productores [9].

La inyección de gas natural así como del agua son los dos métodos mas utilizados en la recuperación del petróleo haciendo a esté ultimo el principal en la recuperación de hidrocarburos; para describir que la recuperación de hidrocarburos es más compleja y que existen diversos factores que intervienen en esté proceso por los cuales existe la necesidad de llegar a una recuperación terciaria, estos factores se mencionan a continuación; de los mas importantes son los fenómenos superficiales. Uno de los más importantes es la presión capilar que es la fuerza impulsora para la extracción del crudo [10]. En el caso de un sistema agua–aceite la presión capilar es positiva y es el

mecanismo principal en la recuperación [11]. El flujo de crudo en la matriz esta controlado principalmente además de la presión capilar, por la fuerza de gravedad, la viscosidad, porosidad y la difusión. Otros factores que también intervienen en la recuperación mejorada son presión, temperatura, así como la composición del yacimiento.

De manera que tenemos que entender el ¿Por qué? Es necesario conocer el tipo de yacimiento, principalmente el mineral por el cual esta constituido para poder hacer un diseño óptimo en relación a los agentes surfactantes los cuales nos podrían favorecer para la tercera etapa ya las dos primeras etapas de recuperación están limitadas por dos factores:

- El tamaño de los poros, en donde el crudo alcanza una saturación residual suficientemente baja para encontrarse en forma de glóbulos discontinuos, atrapados por las fuerzas capilares.
- A escala del yacimiento existen ciertas zonas en las cuales el fluido inyectado durante la recuperación secundaria no penetra, por la baja permeabilidad de estas zonas, porque siguen caminos preferenciales, o porque la geometría de implantación de los pozos no es favorable.

Dado lo anterior se describirá de manera breve que es un yacimiento y se pueda comprender por que influye de manera importante su naturaleza. Se sabe que un yacimiento es esencialmente un medio poroso que consiste en un apilamiento desordenado de partículas de roca (arenisca o caliza) que se encuentran cementadas entre sí, donde en la mayoría de los casos se habla de un medio poroso consolidado, este medio significa que los granos de la roca han sido suficientemente compactos. Cada medio poroso tiene sus propias características: porosidad, permeabilidad, fluidos mojabilidad, tensión superficial.

Debido a su origen sedimentario, el medio poroso del yacimiento es a menudo heterogéneo. Estas heterogeneidades pueden existir a la escala de los poros o bien a la escala macroscópica en forma de zonas muy o poco permeables, y eventualmente de

grietas. Las heterogeneidades complican las operaciones de producción porque tienden a producir caminos preferenciales y segregaciones.

Teniendo todo estos factores en los cuales intervienen en la recuperación se inicia la **tercera etapa** de recuperación la cual consiste en la inyección de fluidos miscibles con el petróleo y de gases existentes en el yacimiento a altas presiones, además para la aplicación de la inundación química estos fluidos sirven como un medio de transporte para los agentes químicos bien sea en forma separada o combinada.

Debido a estudios que se han realizado con anterioridad tomando en cuenta todos los factores mencionados para los yacimientos que presenta el tipo de piedra arenisca se ha encontrado una aplicación efectiva en la inyección de agentes químicos, sin embargo se observa que la recuperación del aceite por imbibición capilar puede presentar variaciones dependiendo del tipo de roca, propiedades del fluido y concentración del agente químico.

Las características de adherencia en los minerales nos ayudan a entender la eficiencia de los agentes químicos como reductores del fenómeno de tensión interfacial así mismo como de la modificación de ángulo de contacto (mohabilidad). Éste último es utilizado para medir la adherencia en un sistema sólido-líquido, en donde se tienen dos fluidos inmiscibles, el cual nos indica que si el ángulo es menor de 180° el líquido no se separa de la superficie del mineral [12].

1.3 Propiedades de la Dolomía.

La dolomía es una roca compuesta mayoritariamente por dolomita, que es un carbonato doble de calcio y magnesio. Las dolomías, como todas las rocas carbonatadas, raramente son puras (monominerales), por lo que forman una serie de transición continua con las calizas, de manera que es posible encontrar prácticamente cualquier relación entre calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) entre los términos puros de la calcita (carbonato de calcio (CaCO_3)) y la dolomita (bicarbonato de calcio y magnesio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). En la Figura 1. 1 se representa una celda unitaria para la calcita, así como

para la dolomita en donde se puede observar la conformación de (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) en cada sistema.

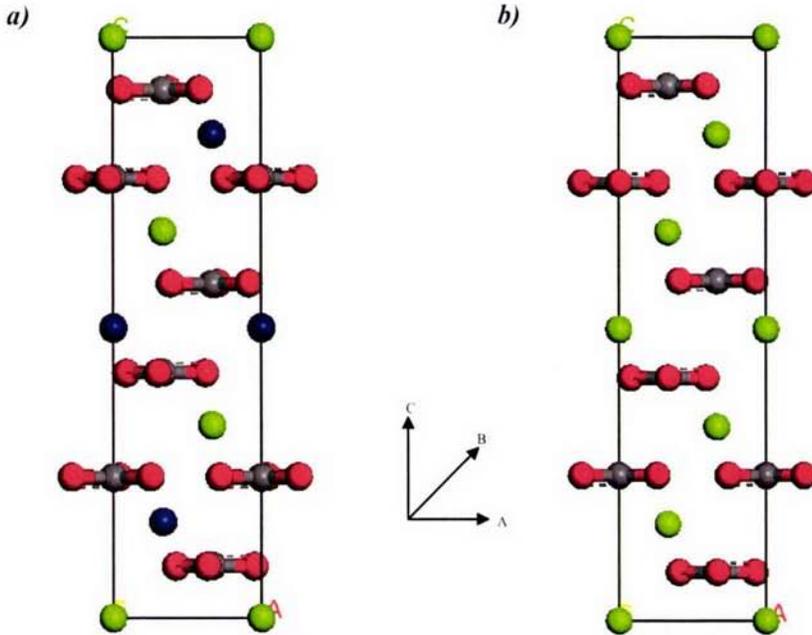


Figura 1. 1 Representación de la celda unitaria para a) Dolomita y b) Calcita en donde los átomos representan al carbono (gris), oxígeno (rojo), calcio (verde) y magnesio (azul), cuyas dimensiones son A, B = 4.8063 y C = 16.006 Å³.

La dolomía tiene muchas aplicaciones industriales, desde material granulado para construcción hasta la industria química básica, pasando por su uso como roca ornamental (mármoles dolomíticos), fabricación de cerámica, vidrio, pinturas, refractarios, como fundente siderúrgico y como ajustador de acidez de suelos agrícolas.

La dolomía cruda se utiliza en la industria química para la producción de cromatos y el refinado de azúcar. En la industria del vidrio, como estabilizante para disminuir la tendencia a la desvitrificación; en la industria cerámica, la dolomita en pequeñas

cantidades actúa como fundente, y se usa también en la fabricación de esmaltes; en agricultura, para neutralizar suelos ácidos y como aporte de Mg^{2+} [13].

En general, respecto a las calizas, las dolomías son rocas más duras y resistentes, menos solubles (4 veces menor en agua pura) y no reaccionan con el ácido clorhídrico en frío. En las dolomías predominan los colores amarillentos y pardos amarillentos. Con frecuencia se observan colores marrones en superficie debido al Fe contenido en la red de la dolomita que presenta una geometría trigonal (romboédrico) y grises en fractura; no muestran formas cóncavas de disolución en superficie como las calizas.

El Mg puede encontrarse sustituido en bajo porcentaje por Ca^{2+} (hasta un 8%) y por Fe (hasta un 30%), denominándose en este último caso ankerita (mineral isomorfo a la dolomita).

Las dolomías presentan menor variedad textural que las calizas. No obstante, también pueden observarse desde texturas lodosas (de grano fino) a texturas granuladas, aunque son frecuentes las texturas cristalinas. Además, observadas en detalle, las texturas granuladas muestran bordes de grano difusos, consecuencia del crecimiento de cristales y del reemplazamiento de la calcita por dolomita, lo que indica la existencia de una textura cristalina sobre impuesta a la falsamente granulada.

Las dolomías se presentan en todas las edades geológicas, siendo más abundantes entre más antiguas son las rocas (Figura 1. 2). Los depósitos actuales son muy escasos, correspondiendo a ambientes muy restringidos (hipersalinos). El porcentaje de dolomías en las series carbonatadas puede situarse alrededor del 65% en el precámbrico, 35% en el paleozoico, 10 % en el mesozoico y 5 % en el terciario.

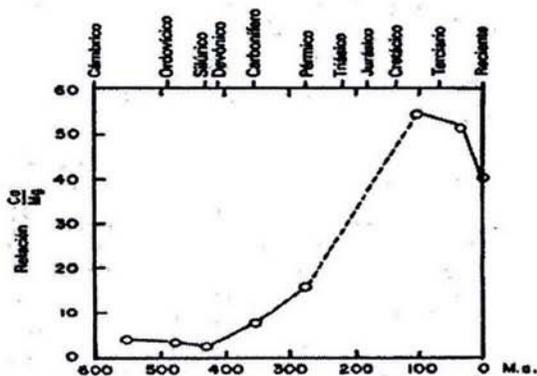


Figura 1. 2 Relación entre Magnesio (Mg^{2+}) y la edad de las rocas, la edad esta en Millones de años [14]

Los orígenes de la dolomía se pueden dividir en dos:

Origen Primario. En este caso, la escasez de depósitos actuales se justifica por cambios en la sedimentación, relacionados posiblemente con la evolución de la atmósfera terrestre. Así, en épocas pasadas la precipitación de dolomita en el agua de mar ha podido verse favorecida por incrementos en Mg^{2+} , CO_2 y la temperatura de los mares antiguos. Por otra parte, la aparición en el cretácico de organismos que sólo segregan caparazones de aragonito (el cual no contiene Mg^{2+}), colabora al actual predominio de las calizas.

Origen Secundario. Justifica la citada distribución en el hecho de que en cuanto más antigua es una roca, más probabilidad tiene de experimentar reemplazamiento de Mg^{2+} por Ca^{2+} [15].

1.4 Tensión Superficial e Interfacial

Los conceptos de *tensión superficial* y *tensión interfacial* son estudiados por la fisicoquímica de superficies [16]; la tensión interfacial es causada por la atracción entre las moléculas del líquido. En el seno del líquido cada molécula es atraída en todas

direcciones por las moléculas vecinas, dando por resultado una fuerza neta cero. En la superficie del líquido las moléculas son atraídas hacia adentro por otras moléculas que se encuentran en el seno del líquido. Estas fuerzas internas están balanceadas por la resistencia del líquido a la compresión Figura 1. 3 [17].

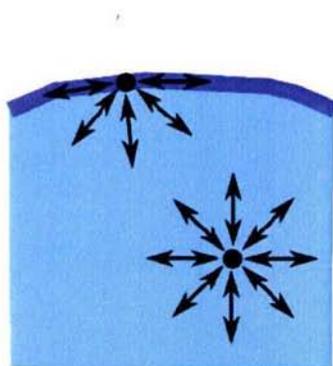


Figura 1. 3 Fuerzas que actúan sobre las moléculas en la superficie de un líquido.

En otras palabras, la superficie del líquido toma una forma tal que minimiza la energía total del sistema siendo plana para un líquido, contenido en un recipiente, o esférica para una gota de líquido en caída libre.

La tensión superficial e interfacial son fuerzas que se oponen a la deformación de la superficie en equilibrio; este hecho indica que dichas tensiones son fuerzas tangenciales a la superficie. En analogía con la de presión, la cual se aplica perpendicularmente sobre la superficie, las tensiones superficial e interfacial están dadas en dirección a la superficie del líquido.

La tensión de superficial, representada por el símbolo γ , se define como la fuerza a lo largo de una línea superficial, donde está es paralela a la fuerza de la superficie pero perpendicular a la línea. La tensión superficial por lo tanto se mide en fuerza por unidad de longitud. [18]

La determinación experimental de la tensión interfacial de una superficie líquida conlleva a un gasto de energía, es decir, se requiere la realización de trabajo (W) para

aumentar el área superficial de una película líquida. Para describir de una manera más simple el trabajo supongamos que tenemos una película de agua en un rectángulo y que uno de sus lados del aro es movable. Para aumentar el área (A) de la película es necesario ejercer una fuerza (F) sobre el lado móvil del aro rectangular. Esta fuerza es paralela a la superficie y perpendicular al borde de la superficie en contacto con el lado móvil Figura 1. 4.

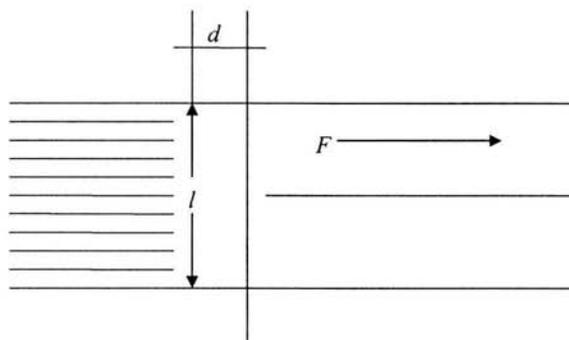


Figura 1. 4 Película extendida en un aro rectangular

En este caso, debido a que tenemos un aumento en la distancia d con respecto al incremento del área en $2ld$, el factor 2 se debe a que la película tiene dos lados, el trabajo realizado ($W = Fd$) para incrementar el área de la película del líquido es:

$$Fd = \gamma 2ld \quad (1.1)$$

La tensión superficial, γ que es la fuerza que actúa en dirección perpendicular sobre toda la línea de longitud en la superficie y es igual a la constante de proporcionalidad γ de donde

$$\gamma = F / 2l \quad (1.2)$$

γ = Es el trabajo necesario para aumentar en una unidad el área de las dos superficies.

De manera que hay que diferenciar la tensión interfacial de la superficial para esto se usa la nomenclatura γ_i para la primera y la segunda por γ_s . Si γ_s es la fuerza por centímetro, que tiende a contraer la superficie, en relación a las propiedades

centímetro, que tiende a contraer la superficie, en relación a las propiedades termodinámicas ya que al adquirir un estado de mínima energía tiende a contraerse espontáneamente.

1.5 Adsorción

La adsorción es el proceso por el cual, un átomo o una molécula de sustancia se adhiere en la superficie de un sólido o en la interfase entre dos fluidos esta propiedad se hace más marcada en el caso de sustancias finamente divididas [19]. La adsorción es un fenómeno esencialmente bidimensional, en oposición con la absorción que es tridimensional. La adsorción es un medio para neutralizar o satisfacer las fuerzas de atracción que existen en una superficie o una interfase, y que se deben a la discontinuidad en la naturaleza de la estructura. En consecuencia la adsorción produce una disminución de la energía libre interfacial (o tensión si se trata de una interfase fluido/fluido).

En los casos que nos interesan, a saber la adsorción de surfactante a partir de una solución en una interfase sólido/líquido o líquido/líquido existen varios tipos de mecanismos, susceptibles de producir la adsorción.

- Intercambio iónico, es decir el reemplazo de iones adsorbidos en el sustrato por otros iones. Es el caso por ejemplo de adsorción de amonios cuaternarios en sustitución de iones hidrógeno en el proceso de protección contra la corrosión.
- Emparejamiento iónico, es decir la adsorción de iones (surfactantes) en sitios cargados no ocupados. Es el caso de la adsorción de surfactantes catiónicos o anfóteros sobre sustratos cargados negativamente, en el proceso de suavización de ropa o en la eliminación de electricidad estática del cabello.
- Puente de hidrógeno, es decir el proceso clásico de enlace polar entre el hidrógeno de una molécula y un átomo cargado negativamente (O, S) en la superficie, o viceversa.
- Adsorción por polarización de electrones π , lo cual ocurre cuando se produce una atracción entre un núcleo aromático y un sitio positivo en la superficie del sustrato.

- Adsorción por fuerzas de London-Van der Waals, las cuales se producen entre sustratos y moléculas no polares, y que son las fuerzas de cohesión de los líquidos orgánicos, a menudo llamadas fuerzas de dispersión porque la frecuencia de oscilación de los electrones que es responsable de estas fuerzas está ligada con el índice de refracción del medio.
- Adsorción por rechazo hidrofóbico, cuando el empaquetamiento de moléculas de surfactante a la interfase asegura un enlace lateral entre la cola lipofílica de una molécula con las moléculas vecinas, y permite a la molécula escapar al ambiente acuoso.

Se notará que la adsorción en una interfase agua/gas o agua/aceite se debe a la combinación de varios efectos. Por eso esta es en general mucho más intensa que la adsorción en un sustrato sólido (aunque no siempre). El proceso de adsorción procede hasta que la energía haya alcanzado un mínimo. Cuando todos los sitios del sustrato están ocupados, o cuando el empaquetamiento de las moléculas adsorbidas produce fuerzas contrarias, la adsorción alcanza el equilibrio.

En realidad es un equilibrio dinámico entre el proceso de adsorción y el proceso opuesto llamado desorción, en el cual una molécula adsorbida regresa al seno del líquido. Este equilibrio existe cuando las fuerzas involucradas tienen un carácter físico es decir para la llamada fisorción. En ciertos casos se produce un enlace químico entre la molécula adsorbida y el sustrato; el proceso correspondiente, llamado quimisorción, es esencialmente irreversible [20].

1.6 Coloides de Asociación

Los sistemas coloidales (SC) se constituyen, de por lo menos, dos fases en las cuales el sistema consta de pequeñas partículas rodeadas por la sustancia dispersante, estas partículas se encuentran en un intervalo de 10 a 100 Å y alrededor de 1 μ [21]. Una subdivisión de los coloides los clasifica en *liófilos* y *liófilos*, en donde el medio de dispersión es agua se les dice *hidrófobos* e *hidrófilos* dependiendo de la interacción que estos presenten ya sea de manera repulsiva o atractiva respectivamente [22].

En este sentido los coloides de asociación Coloides de asociación son sustancias cuyas moléculas se aglomeran espontáneamente en un determinado disolvente para formar partículas coloidales termodinámicamente estables. Por lo tanto, difieren intrínsecamente de los coloides liófilos que, a pesar de cualquier estabilidad aparente, son termodinámicamente inestables con respecto a los cristales macroscópicos.

Los coloides de asociación también difieren de las soluciones estables de macromoléculas en las que las partículas de dimensiones coloidales son moléculas individuales que se mantienen unidas por enlaces químicos. Dado que la mayoría de las sustancias con actividad superficial, que se utilizan como detergentes o humectantes, suspensión, agentes emulsificantes, son coloides de asociación, su comportamiento es de enorme importancia práctica, así como de interés teórico.

Las moléculas que constituyen los coloides de asociación son llamadas anfipáticas; estas moléculas tienen un doble carácter, lo que significa que la misma molécula contiene un carácter dual, es decir, la molécula contiene un grupo liofóbico y un grupo liofílico. La parte liofílica de la molécula es químicamente similar al disolvente. La parte liofóbica es químicamente similar a los materiales que normalmente son insolubles en un disolvente dado. Oleato de sodio en el agua es un buen ejemplo de un coloide de asociación.

Clasificación de los coloides

Coloides orgánicos e inorgánicos: de acuerdo a su composición química, los coloides se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos; a su vez estos se subdividen en: metales, no-metales, soles de óxidos y sales coloidales, para los inorgánicos; y en soles homopolares, hidroxisoles y soles heteropolares.

Coloides esféricos y laminares: de acuerdo a la forma de la partícula que los forma, los coloides se clasifican principalmente en coloides esféricos y coloides lineales. Los coloides esféricos tienen partículas globulares mas o menos compactas, mientras que los coloides lineales poseen unidades largas y fibrosas.

La forma de las partículas coloidales influye en su comportamiento aunque sólo puede determinarse de manera aproximada, en la mayoría de los casos puede ser muy compleja. Como primera aproximación se puede reducir a formas relativamente sencillas, como la esfera que además representa muchos casos reales. Es la forma que adquieren las partículas esencialmente fluidas, como las gotitas de un líquido dispersas en otro para formar una emulsión. Las dispersiones de plásticos y caucho en agua (látex), así como en muchos negros de carbono son casi esféricas, al igual que en ciertos virus. Si la forma se desvía de la esférica, podemos considerar como modelos los elipsoides de revolución, como en muchas proteínas. Los elipsoides pueden ser oblatos (discos) o prolatos (forma de cigarro o puro). Si la partícula se aplana mucho, se asemejará a un disco caracterizado por su radio y espesor. Si se alarga mucho, tomará la forma de una barra de longitud y radio dados. Si las partículas se aplanan y alargan, su forma será de tablillas o cintas. Cuando se alargan mucho en comparación con las otras dos dimensiones, se forma un filamento (polietileno y caucho).

Coloides moleculares y micelares: también se pueden estudiar los coloides de acuerdo al tamaño de sus partículas como coloides moleculares y coloides micelares, a su vez estos coloides pueden ser orgánicos o inorgánicos, o fibrosos o laminares.

Las partículas de los coloides moleculares son macromoléculas sencillas y su estructura es esencialmente la misma que la de estructura de pequeñas moléculas, los átomos están unidos por ligaduras químicas verdaderas, a estos coloides moleculares se los llama coloides verdaderos. A este grupo de coloides moleculares pertenece la mayoría de los coloides orgánicos de nitrocelulosa, almidón, cloruro de polivinilo, caucho. Los esferocoloides también pueden ser moleculares.

La estructura de los coloides micelares es distinta, las partículas de estos no son moléculas, sino conglomerados de muchas moléculas pequeñas o grupos de átomos que son mantenidos juntos por valencias secundarias o por fuerzas de cohesión o de van der Waals. Muchos coloides inorgánicos, emulsiones, jabones y detergentes, forman coloides micelares. Estas sustancias pueden formar soluciones verdaderas o de tipo coloidal, dependiendo de las condiciones. En general una micela es menos estable que una macromolécula.

Coloides liofóbicos y liofílicos: las partículas de muchos coloides contienen grupos de átomos los cuales se disocian en iones, estos grupos ionizantes hacen que la partícula esta eléctricamente cargada. Las partículas pueden también cargarse por adsorción de iones de la solución; esta carga eléctrica es uno de los factores de estabilidad, ya que las partículas cargadas positivamente se repelen entre sí, al igual que, por ejemplo, en un sol negativamente cargado, su estabilidad se debe a la repulsión electrostática.

Otro importante factor de estabilidad es la solvatación (la adsorción de un líquido sobre la superficie de las partículas), debido a esta, las partículas están mas o menos completamente rodeadas por una capa de moléculas del líquido y se supone que esta capa puede prevenir la aglomeración de partículas. La solvatación depende de la afinidad del solvente por los átomos y grupos de átomos que forman la superficie de las partículas. De acuerdo a Perrin y Feundlich, los coloides pueden ser separados en liofóbicos y liofílicos.

Liofóbico significa no gustar de o temer a un líquido; en los soles liofóbicos no hay afinidad entre las partículas y el solvente, la estabilidad de estos depende principalmente de la carga de las partículas. Si el agua es el solvente, se utiliza el nombre hidrófobo.

Este tipo de coloides se caracteriza por presentar: baja estabilidad hacia la floculación por electrolitos, su visibilidad en el microscopio es buena y presentan una muy pequeña presión osmótica. Algunos ejemplos de estos coloides son: Au, Ag, AgCl, y algunas emulsiones.

Liofílico significa gustar de un líquido, en este tipo de coloides hay interacción entre las partículas y el solvente. Este tipo de soles es mucho más estable que los soles liofóbicos. Para el caso de los soles en agua se utilizara el término hidrofílico.

Este tipo de coloides se caracteriza por presentar: alta estabilidad hacia la floculación por electrolitos, su visibilidad en el microscopio es mala y presentan una considerable presión osmótica. Algunos ejemplos de estos coloides son: albúmina, glicógeno, hule y ácido silícico.

La mayoría de los coloides inorgánicos son hidrofóbicos, mientras que la mayoría de los coloides orgánicos son liofílicos.

1.7 Mojabilidad y Ángulo de contacto

No todos los líquidos se extienden igual sobre un material determinado, de forma similar estos materiales no son mojados de la misma manera por un líquido en específico. En la naturaleza existe un número infinito superficies las cuales presentan diferentes propiedades afectando así a la perfecta extensión de una sustancia sobre la superficie. La extensión nos va a permitir, según sean las necesidades que se requieran, aislarla o impermeabilizarla o incluso adherir a ella otro objetos.

La adecuada comprensión de los fenómenos relativos al mojado nos permite no sólo diseñar y modificar las superficies acorde con nuestras necesidades sino mejorar la comprensión de su comportamiento. Las características energéticas, así como la morfología de las superficies contribuyen notablemente a estos fenómenos. El estudio del mojado de superficies analiza estos fenómenos desde un punto de vista físico. Sin embargo en muchos fenómenos de adhesión ocurren enlaces y reacciones químicas que se escapan al ámbito del mojado de superficie entendido como parte de la física de superficies [23].

Para poder describir el fenómeno físico de la mojabilidades empezaremos por definir este concepto dejando a un lado todos los efectos que tengan naturaleza química, estos es, la reducción de energía superficial del sólido con el mojado y la energía superficial del líquido [24].

$$\mu \equiv \frac{\sigma_{SL} - \sigma_{SV}}{\sigma_{LV}} \quad (1. 3)$$

La mojabilidad por lo tanto es una magnitud intensiva propia de la superficie del sólido y relativa del líquido que lo moja. De manera que desde cualquier punto de la superficie tiene una energía superficial σ , así como tiene mojabilidad μ respecto a un líquido.

Por esta definición y dada su interpretación esta íntimamente relaciona con la ecuación de Young, haciendo uso del nuevo concepto queda de la siguiente forma

$$\cos \theta = \mu \quad (1. 33)$$

El coseno del ángulo de contacto es una medida de la mojabilidad de la superficie sólida por un líquido. El ángulo de contacto formado en las interfases líquido-gas, líquido-sólido, sólido-gas se genera mediante el equilibrio de sus correspondientes tensiones interfaciales (Figura 1. 5), por mencionar un claro ejemplo de este fenómeno lo podemos observar en las hojas de los árboles que al caer la lluvia se forman pequeñas gotas de agua sobre la superficie, dependiendo de las propiedades de la superficie sólida el ángulo presenta variaciones, esto se debe a las propiedades termodinámicas.

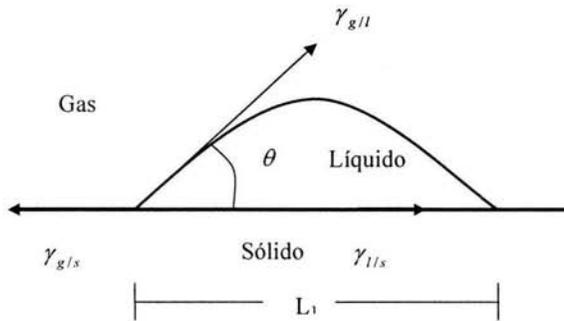


Figura 1. 5 Representación del ángulo de contacto con sus correspondientes tensiones interfaciales en equilibrio.

La teoría del ángulo de contacto en su expresión más simple nos permite resolver las tensiones que actúan en equilibrio mediante la ecuación de Young:

$$\gamma_{s/g} = \gamma_{s/l} + \gamma_{l/g} \cos \theta \quad (1. 5)$$

Conforme a la ecuación de Young, el ángulo θ está determinado por las magnitudes relativas a la adherencia del líquido al sólido ($w_{s/l}$) y la auto cohesión del sólido ($2\gamma_{l/g}$). Para un valor dado de $\gamma_{l/g}$, θ aumenta al disminuir la adherencia entre sólido y líquido, dando que $\theta = 180^\circ$ indica adherencia = 0, se puede conseguir θ alto en superficies

hidrofílicas normales. Uno de los factores que interfieren en la medición de este ángulo es la rugosidad de la superficie por adsorción de agua, impurezas o reorientación molecular en presencia de agua, influyendo mucho en la magnitud de θ . De manera que cuando

$\theta > 90^\circ$, No existe mojado superficial

y si

$\theta < 90^\circ$, Existe mojado superficial

La relación de Wenzel es una modificación a la ecuación de Young en donde se considera que la superficie es rugosa y posee más área a escala microscópica que a escala macroscópica; de modo que la contribución de la energía superficial del sólido es mucho mayor [25].

Se denomina al factor de rugosidad al cociente entre el área real de la superficie y el área aparente entonces la reducción de energía superficial con respecto a la mojabilidad se verá afectada por dicho factor la ecuación de Young tendrá la forma

$$\cos \theta = \frac{-r_w(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})}{\gamma_{LV}} \quad (1.6)$$

donde r_w es el factor de rugosidad el cual se da por

$$r_w = \frac{A_{real}}{A_{aparente}} \quad (1.7)$$

Otra de las modificaciones a la ecuación de Young, posterior a la que hizo Wenzel fue hecha por Cassie en donde plantea la posibilidad que la superficie estuviera constituida por dos componentes en donde cada uno presente una mojabilidad diferente. De tal

manera que el ángulo, será un promedio ponderado de las mojabilidades características de la superficie.

Dado que la superficie esta constituida por A y B donde la mojabilidades se encuentran en proporción el coseno del ángulo será

$$\cos \theta = \chi_A \mu_A + \chi_B \mu_B \quad (1.8)$$

donde las fracciones correspondientes a cada material suman la unidad

$$\chi_A + \chi_B = 1 \quad (1.9)$$

En función de las densidades de energía superficial

$$\cos \theta = \chi_A \frac{-(\gamma_{AL} - \gamma_{AV})}{\gamma_{LV}} + \chi_B \frac{-(\gamma_{BL} - \gamma_{BV})}{\gamma_{LV}} \quad (1.10)$$

En donde A y B corresponden alas tensiones interfaciales al sólido para cada uno de los componentes. Cuando la superficie esta constituida por un número inderteminado de componentes, o aún más, la heterogeneidad de la superficie, tiene una variación cualquiera en este caso el ángulo de contacto estará dado por un promedio ponderado de la mojabilidad a lo largo de la superficie.

$$\cos \theta = \langle \mu \rangle \quad (1.11)$$

Entonces el promedio será una suma

$$\cos \theta = \sum_i \chi_i \mu_i \quad (1.12)$$

o bien

$$\cos \theta = \int \mu dA \quad (1.13)$$

De manera que para poder realizar una mejor aproximación se deben considerar todos aquellos factores que interfieren en la medición del ángulo de contacto como son: rugosidad, impurezas, composición del sólido (dos o más componentes) por mencionar algunos que presenta la superficie sólida.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1 Dinámica Molecular

La simulación molecular permite la aplicación rigurosa de los principios de la mecánica estadística de un sistema. Un programa de simulación requiere la implementación de un algoritmo que involucra el cálculo de energías, fuerzas y orientación molecular. Desde el punto de vista en un sistema macroscópico las propiedades como presión o densidad son representadas con promedios, para el cálculo de un sistema real es necesario definir un conjunto de propiedades termodinámicas. La Dinámica Molecular (DM) resuelve las ecuaciones de movimiento de Newton para las moléculas generando una nueva configuración.

La fuerza que experimenta la partícula durante el desplazamiento es descrita por la segunda ley del movimiento de Newton, dicha fuerza es extremadamente complicada, ya que involucra efectos ocasionados por las iteraciones de largo y corto alcance, así como si los átomos pertenecen a una misma molécula. En la DM tales contribuciones se aproximan a través de los llamados campos de fuerza que posteriormente se describirán.

$$F_i = m_i a_i \quad (2.1)$$

Donde F es la fuerza que actúa en la partícula, m y a es la masa y la aceleración de la partícula. Se tiene el interés de la evolución de la simulación con respecto al tiempo de manera que es conveniente expresar la aceleración como la segunda derivada del desplazamiento de r (posición del vector) con respecto al tiempo.

$$\frac{dr^2}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} \quad (2.2)$$

El comportamiento dinámico del sistema puede obtenerse solucionando la ec. (2.2) para cada partícula, integrando la ec. (2.2) con respecto a un intervalo de tiempo pequeño durante el cual se producen las fuerzas

$$\frac{dr_i}{dt} = \left(\frac{F_i}{m_i} \right) t + c_1 \quad (2.3)$$

A un tiempo $t = 0$ el primer término desaparece y la velocidad esta dada por la constante c_1 que representa la velocidad inicial v_i . En general, a un tiempo t se obtiene

$$\frac{dr_i}{dt} = a_i t + v_i \quad (2.4)$$

Integrando la ec. (2.4) con respecto al tiempo, obtenemos

$$r_i = r_i t + \frac{a_i t^2}{2} + c_2 \quad (2.5)$$

Como la constante c_2 es la posición ocurrente de las partículas. La ec. (2.5) nos permite el cálculo de la dislocación de las partículas con relación a su velocidad y aceleración inicial.

2.2 Campos de Fuerza

Empezaremos por definir lo que es un campo de fuerza. En el contexto de la mecánica molecular, un campo de fuerza se refiere a la forma funcional y al conjunto de parámetros que se utilizan para describir la energía potencial de un sistema de partículas (normalmente, pero no necesariamente los átomos). Los campos de fuerza proporcionar parámetros para cada átomo en un sistema, incluido el hidrógeno, mientras que los átomos unidos por fuerza por ejemplo los de carbono en los grupos metilo ó metileno se consideran como un solo centro de interacción.

El uso del término "campo de fuerza" en la química computacional se distingue de su uso normal en la física. En química el uso de un campo de fuerza se define como una

función potencial, mientras que el término que se usa en la física se refiere a un gradiente de potencial negativo.

Los campos de fuerzas generalmente se parametrizan para reproducir propiedades estructurales. A pesar de ser utilizados para predecir otras propiedades, como por ejemplo, energías relativas, o propiedades espectroscópicas, no necesariamente estas propiedades no incluidas en la parametrización serán descritas correctamente. Un concepto muy común en los campos de fuerzas es el de tipo de átomo. En cambio en los modelos sencillos, es preciso aclarar por ejemplo, si se trata de un átomo de carbono unido a otros 4 grupos, a 3 grupos, un carbono (C) de un grupo carboxílico por ejemplo.

El propósito de un campo de fuerza es describir la superficie de energía potencial de las moléculas con exactitud. En cierto modo, el campo de fuerza extrapola los datos empíricos de un sistema pequeño de modelos usados para aplicación de parámetros a un sistema más grande. Algunos campos de fuerza pueden ser de alta exactitud permitiendo una buena predicción de características moleculares pero solo para un sistema limitado de elementos; otros sin embargo tienen una cobertura más amplia de la tabla periódica con una exactitud necesariamente más baja, los campos de fuerza comúnmente usados para describir las moléculas, emplean una combinación de coordenadas y de términos internos, como son distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos de torsión, por mencionar algunos.

Para modelar las interacciones entre moléculas en un cálculo de Dinámica Molecular una aproximación empleada es la introducción de un modelo de campo de fuerza tal como: CVFF (Consistent Valence forcefield), PCFF (Polymer Consistent forcefield) y el COMPASS (Condensed phase optimized molecular potentials for atomics simulation studies) [28]. El campo de fuerza utilizado en la presente tesis es el COMPASS el cual describe de forma específica el potencial de interacción E_{pot} que esta dado por:

$$\begin{aligned}
E_{pot} = & \sum_b \left[K_2 (b - b_0)^2 + (b - b_0)^3 + (b - b_0)^4 \right] + \sum_\theta \left[H_2 (\theta - \theta_0)^2 + (\theta - \theta_0)^3 + (\theta - \theta_0)^4 \right] \\
& + \sum \left[V_1 (\phi - \phi_0^0) \right] + V_2 [1 - \cos(2\phi - \phi_2^0)] + V_3 [1 - \cos(3\phi - \phi_3^0)] + \sum_x K_x X^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0) (b' - b_0') \\
& + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta_0') + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\
& + \sum_{b'} \sum_{\phi'} (b' - b_0') [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] + \sum_\theta \sum_{\phi} (\theta - \theta_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\
& + \sum_\theta \sum_{\phi} (\theta - \theta_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\
& + \sum_\phi \sum_{\theta'} \sum_{\theta''} K_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta_0') + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right]
\end{aligned}$$

(2.6)

De tal manera que la longitud de enlace b , el ángulo de curvatura θ , el ángulo de torsión ϕ , distancia S , el ángulo de torsión impropio ϕ_{imp} , y la distancia de no enlace r_{ij} , son funciones de las coordenadas cartesianas del sistema. Los parámetros restantes que se tienen, longitud de enlace de equilibrio (b_0), constantes de fuerza de enlace (K_b), ángulo de curvatura de equilibrio (θ_0), constante de fuerza (K_θ); los cuales caracterizan al COMPASS en la ecuación 2.6 la cual contiene una suma sobre los pares unidos, términos angulares, términos de torsión y pares de no enlace. Los términos de enlace y curvatura son funciones del oscilador armónico.

El término del ángulo de torsión es una función coseno, una función mínima múltiple que permite las diferentes conformaciones (estructuras), por ejemplo, cis y trans. Las interacciones incluyen los términos de Coulómbicos y de Lennerd – Jones, además la ecuación contiene términos angulares de torsión Urey – Bradley (iteraciones armónicas). Lo anterior permite una forma para fijar datos experimentales. El uso de un campo de fuerza y la imposición de una conectividad particularmente entre los átomos evita el tratamiento de eventos químicos donde los enlaces se forman o se rompen. [26]

2.3 Parámetro de solubilidad

Los concepto de energía de cohesión y densidad de energía cohesiva fueron introducidos en el teorema de tratamiento de mezclas por Scartchard [27], Hildebrand

[28,29] y Hildebrand y Wood [30]. En la simulación atomística, la energía cohesiva es definida por el incremento de energía por mol; la densidad de energía cohesiva corresponde a la energía de cohesión por unidad de volumen; Scatchard dá la energía de la mezcla (ΔE^M) de dos líquidos como se representa en la ecuación siguiente:

$$\Delta E^M = const \left(\left[(E_{CED_1})^{V_2} - (E_{CED_2})^{V_1} \right]^2 \right) \phi_1 \phi_2 \quad (2.7)$$

o bien

$$\Delta E^M = const (\delta_1 - \delta_2) \phi_1 \phi_2 \quad (2.8)$$

donde ϕ es la fracción de volumen de las dos especies, $E_{CED,i}$, es la densidad de energía cohesiva (Cohesive Energy Density CED), y δ es el parámetro de solubilidad.

El cálculo de la densidad de energía cohesiva (CED) se puede realizar en una serie de estructuras almacenadas, estas estructuras son generadas por una trayectoria de la dinámica molecular o bien en una sola conformación escogida al azar de la dinámica.

2.4 Dinámica de Partícula Disipativa (DPD)

Para la realización de la simulación mesoscópica utilizaremos el método de Dinámica de Partícula Disipativa (DPD) el cual fue introducido por Hoogerbrugge y Koelman [31,32], este aprovecha la fuerzas individuales de la partículas agrupándose para bajar la fricción y la fluctuación. Este acercamiento no proporciona una descripción atomística correcta del movimiento molecular, tiendo la ventaja de reproducir el comportamiento hidrodinámico correcto en largas trayectorias. [33]

El algoritmo básico que utiliza DPD es muy similar al que utiliza la dinámica molecular (MD) la diferencia es que además de la fuerza conservativa que actúa entre las partículas, ahora también contiene una fuerza disipativa y una fuerza aleatoria (ver ecuación 2.9)

$$f_i = \sum_{j \neq i} \left[f^C(r_{ij}) + f^D(r_{ij}, v_{ij}) + f^R(r_{ij}) \right] \quad (2.9)$$

La fuerza conservativa f_{ij}^C puede, por instancia, ser derivada de un par potencial que actúa entre las partículas i y j . La fuerza disipativa f_{ij}^D corresponde a la fuerza friccional que depende tanto de las posiciones como de las velocidades relativas de las partículas:

$$f^D(r_{ij}, v_{ij}) = -\gamma \omega^D(r_{ij})(v_{ij} \cdot \hat{r}_{ij})\hat{r}_{ij} \quad (2.10)$$

donde $r_{ij} = r_i - r_j$ y $v_{ij} = v_i - v_j$, y \hat{r}_{ij} es el vector unitario en la dirección de r_{ij} . γ es un coeficiente controlado por la fuerza fraccional entre las partículas DPD. $\omega^D(r_{ij})$ describe la variación del coeficiente de fricción con la distancia y de las posibles opciones de que r dependa del coeficiente de fricción. La fuerza aleatoria $f^R(r_{ij})$ es de la forma:

$$f^R(r_{ij}) = \sigma \omega^R(r_{ij}) \xi_{ij} \hat{r}_{ij} \quad (2.11)$$

σ determina la magnitud del par de fuerzas aleatorias entre las partículas de DPD. El parámetro ξ_{ij} es una variable aleatoria con distribución Gaussiana, varianza unitaria y $\xi_{ij} = -\xi_{ji}$, mientras que $\omega^R(r_{ij})$ describe la variación de la fuerza aleatoria con la distancia. Las funciones $\omega^R(r)$ y $\omega^D(r)$ no se pueden escoger independientemente. El orden para que las configuraciones de los sistemas sea el adecuado con respecto al peso de Boltzmann, debe satisfacer la siguiente relación:

$$\omega^D(r_{ij}) = [\omega^R(r_{ij})]^2 \quad (2.12)$$

γ ó σ están relacionadas con la temperatura de acuerdo a

$$\sigma^2 = 2k_B T \gamma \quad (2.13)$$

A primera vista, el método DPD se parece mucho al método llamado de dinámica Browniana; ambos esquemas emplean una combinación de fuerzas aleatorias y disipativas; sin embargo, en la dinámica Browniana las fuerzas de fricción y aleatorias no conservan el momentum. De hecho, la única propiedad que se conserva en la

dinámica Browniana es el número total de partículas. En DPD, sin embargo, las formas funcionales particulares de las fuerzas de fricción y aleatorias aseguran que todas las fuerzas obedezcan a la tercera ley de Newton (acción, reacción e igualdad) de aquí que el modelo conserva el momentum. Esto es esencial para recuperar el comportamiento “hidrodinámico” correcto del tipo Navier-Stokes, en escalas grandes [34].

2. 4. 1 Justificación del Método

El primer paso en la justificación del método es investigar la relación entre DPD y termodinámica; el método original se propuso usando argumentos heurísticos. Español y Warren proporcionaron una base de mecánica estadística. Español y Warren [35] han demostrado que DPD puede ser escrita en forma de la ecuación de Fokker-Plank [36]

$$\partial_t N(r, p; t) = L_C N(r, p; t) + L_D N(r, p; t) \quad (2. 14)$$

Donde L_C es el operador usual Liouville de un sistema Hamiltoniano interactuando con las fuerzas conservativas F^C ,

$$L_C \equiv - \left[\sum_i \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial r_i} + \sum_{i,j} f_{ij}^C \frac{\partial}{\partial p_i} \right] \quad (2. 15)$$

Y el operador L_D toma en cuenta los efectos de las fuerzas disipativa y la aleatoria:

$$L_D \equiv \sum_{ij} \rho_{ij} \frac{\partial}{\partial p_i} \left[\gamma \omega_D(r_{ij}) (\rho_{ij} \cdot v_{ij}) + \sigma^2 \omega_R^2(r_{ij}) \rho_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_j} \right) \right] \quad (2. 16)$$

La derivación de estas ecuaciones usa técnicas desarrolladas para ecuaciones diferenciales estocásticas. La importancia de presentar las ecuaciones de DPD en una forma Fokker-Plank es que podemos usar la teoría de los procesos Markov para probar que el sistema evoluciona hacia una distribución al equilibrio; i.e., la solución de estado estacionario de la ecuación (2. 14) corresponde a

$$\partial_t N_{eq}(r, p; t) = 0 \quad (2.17)$$

Para hacer la conexión con la mecánica estadística, la solución del estado estacionario debe corresponder al ensamble canónico (NVT)

$$\begin{aligned} N_{eq}(r, p; t) &= \frac{1}{Q_{NVT}} \exp[-\beta H(r, p)] \\ &= \frac{1}{Q_{NVT}} \exp\left[-\beta\left(\sum_i p_i^2/2m_i + V(r)\right)\right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

donde $V(r)$ es el potencial que aumenta con respecto al incremento de las fuerzas conservativas, $H(r, p)$ es el Hamiltoniano, y Q_{NVT} es la función de partición del ensamble NVT. Por definición, esta distribución al equilibrio satisface

$$L_C N_{eq}(r, p; t) = 0 \quad (2.19)$$

Por lo tanto necesitamos asegurar que

$$L_D N_{eq}(r, p; t) = 0 \quad (2.20)$$

Estos se logra imponiendo que

$$\omega_R^2(r) = \omega_D(r) \quad \text{y} \quad \sigma^2 = 2k_B T \gamma$$

Demostrando que en la longitud ambas escalas de tiempo son lo suficientemente grandes, por lo que el fluido DPD obedece a la ecuación de la hidrodinámica de Navier-Stokes. En el presente, no existe una demostración rigurosa de que esto sea cierto para un fluido DPD arbitrario; sin embargo, todos los estudios numéricos existentes sugieren que, en el límite donde el paso del tiempo de integración $\delta t \rightarrow 0$, el comportamiento a una escala mayor del fluido DPD se describe por la ecuación de Navier-Stokes. La teoría cinética para las propiedades de transporte de los fluidos DPD puede tolerar esta conclusión [37].

Un límite interesante del modelo DPD es “gas ideal disipativo” i.e., un fluido DPD sin las fuerzas conservativas. Las propiedades estáticas de este fluido son aquellas de un gas ideal. Sin embargo, este comportamiento de transporte es el de un fluido viscoso.

La diferencia del DPD sobre la DM convencional (atomística) es que involucra un modelo de grano-grueso. Esto hace la técnica útil cuando se estudia la estructura mesoscópica de líquidos complejos. Sin embargo, si solo estamos interesados en propiedades estáticas, podemos usar una MC o DM estándar en un modelo con las mismas fuerzas conservativas, pero sin disipación. La ventaja real del DPD se deja ver cuando tratamos de modelar la dinámica de líquidos complejos.

2. 4. 2 Implementación del Método

Una simulación DPD puede implementarse en cualquier programa que tenga como base el método de Dinámica Molecular. El único cambio es en la integración de las ecuaciones de movimiento. Como las fuerzas entre las partículas dependen de sus velocidades relativas, la velocidad estándar del esquema de Verlet no puede ser usado.

En su publicación original Hoogerbrugge y Koelman [32] usaron un algoritmo tipo Euler para integrar las ecuaciones de movimiento. Sin embargo, Marsh y Yeomans encontraron que, con tal algoritmo, la temperatura de equilibrio efectivo depende del paso de tiempo que se uso en una simulación DPD [38]. Solo en el límite del paso de tiempo aproximándose a cero se recupero la temperatura de equilibrio correcta. Un resultado similar se obtuvo por Groot y Warren [39] usando un algoritmo modificado de Verlet.

Hay, sin embargo, algo importante que falta en estos algoritmos; si comparamos los esquemas de integración DPD con aquellos usados en una simulación de DM, todos los “buenos” esquemas DM son intrínsecamente reversibles al tiempo mientras que los esquemas DPD no son. Pagonabarraga *et al.* [40] discuten que la reversibilidad al tiempo es también importante en una simulación DPD, a partir de un solo esquema de integración reversible al tiempo se puede obedecer a un balance detallado.

Varios algoritmos son equivalentes al régimen Verlet. El más simple de ellos es el algoritmo Leap-Frog. Este algoritmo evalúa la velocidad a la mitad de tiempo y utiliza estas velocidades para calcular las nuevas posiciones [41]. El cual para obtener las nuevas velocidades se utiliza la ec. 2. 21

$$v(t + \Delta t / 2) = v(t - \Delta t / 2) + \Delta t \frac{f(t)}{m} \quad (2. 21)$$

Y para obtener las posiciones se utiliza la ec. 2. 22

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t + \Delta t / 2) \quad (2. 22)$$

En DPD, la fuerza a un tiempo t depende de las velocidades. La velocidad a tiempo t se aproxima por la ecuación 2. 23

$$v(t) = \frac{v(t + \Delta t / 2) + v(t - \Delta t / 2)}{2} \quad (2. 23)$$

Esto implica que el término $v(t + \Delta t / 2)$ en la ecuación (2. 21) aparece en ambos lados de las ecuaciones. En el esquema de Pagonabarraga et al., [40] estas ecuaciones se resolvieron auto-consistentemente, el valor para $v(t + \Delta t / 2)$ calculado de la ecuación (2. 21) tiene que ser el mismo que el valor para $v(t + \Delta t / 2)$ usado para calcular la fuerza a tiempo t . Esto implica que tenemos que hacer muchas iteraciones antes de que las ecuaciones de movimiento puedan ser resueltas. El esquema auto-consistente implica que las ecuaciones se resuelven en tal modo que se preserve la reversibilidad de tiempo.

Para ver como esta reversibilidad de tiempo es relativa al balance detallado, consideramos un paso simple DPD como un paso en una simulación Monte Carlo, si solo tenemos fuerzas conservativas, DPD es idéntico a Monte Carlo, de hecho podemos usar el esquema híbrido Monte Carlo para las partículas DPD; para el Monte Carlo híbrido es esencial que se use un algoritmo reversible en tiempo para integrar las ecuaciones de movimiento [33].

En el caso del Monte Carlo híbrido el balance detallado implica que si invertimos las velocidades, las partículas deberían regresar a sus posiciones originales; Si este no es el

caso el balance detallado no se obedece. Si usamos un esquema no iterativo para resolver las ecuaciones de movimiento en nuestro esquema DPD, la velocidad que calculamos a tiempo no es consistente con la velocidad que es usada para computar la fuerza a este tiempo; de aquí, si regresamos, las velocidades las partículas no regresan a sus posiciones originales y no se obedece el balance detallado.

En DPD, si se simula un sistema de dos componentes, la fuerza conservativa es una fuerza suave repulsiva que esta dada por

$$f_{ij}^c = \begin{cases} a_{ij}(1-r_{ij})\hat{r}_{ij} & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2.24)$$

en la cual $r_{ij} = \|r_{ij}\|$ y r_c es el radio de corte.

Donde r_c es la longitud de una cara de la celda tridimensional de simulación y se relaciona con el volumen de esferas suaves a balines (V_b) ver

Figura 2. 1 por

$$r_c^3 = \delta V_b \quad (2.25)$$

$$r_c = \sqrt[3]{\delta V_b} \quad (2.26)$$

δ = densidad de DPD (es el número de partículas dentro de una celda).

V_b = Volumen de la partícula o esfera suave referido a el número de moléculas de agua contenidas en el balín.

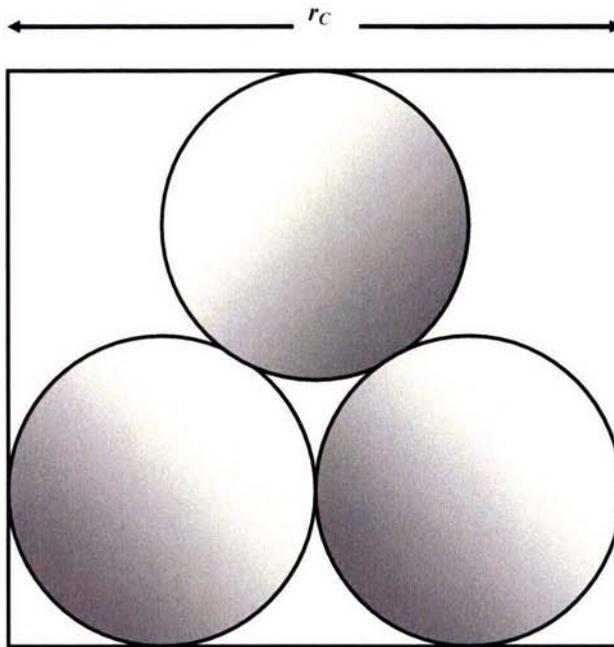


Figura 2. 1 Celda de simulación DPD

Las fuerzas aleatorias expresadas en la ecuación (2. 11) y las fuerzas disipativas expresadas en la (2. 10). Relaciona la fuerza total en una partícula es igual a la suma de fuerzas individuales:

$$f_i = \sum_{i \neq j} (f_{ij}^C + f_{ij}^S + f_{ij}^R + f_{ij}^D) \quad (2. 27)$$

Para obtener una distribución canónica usamos

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (2. 28)$$

$$w^D(r_{ij}) = [w^R(r_{ij})]^2 \quad (2.29)$$

Una elección simple pero útil es

$$w^D(r_{ij}) = \begin{cases} (1 - r_{ij}/r_c)^2 & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases}$$

Las cantidades termodinámicas se calcularon usando solo la fuerza conservativa. La presión del sistema se calculó usando

$$p = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \sum_{ij} \langle r_{ij} \cdot f_{ij}^c \rangle \quad (2.30)$$

Si tenemos una interfase en nuestro sistema podemos calcular la tensión interfacial del tensor de presión por dinámica molecular así como por DPD en la Figura 2. 2 se muestran los resultados obtenidos por ambos métodos. En un sistema homogéneo al equilibrio la presión termodinámica es constante e igual en todas direcciones. Para un sistema no homogéneo el equilibrio hidrodinámico requiere que el componente del tensor de presión normal a la interfase sea constante a través del sistema. Los componentes tangenciales a la interfase pueden variar en la región interfacial, pero deben ser igual al componente normal en el seno del líquido.

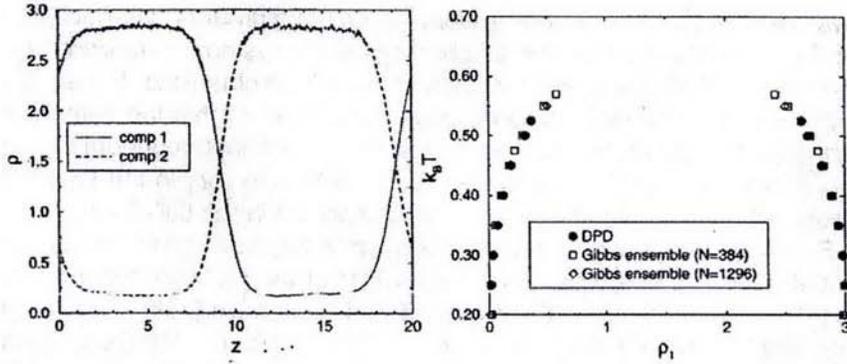


Figura 2. 2 Comparación de los resultados obtenidos por simulaciones DPD y DM en donde se muestra que ambas técnicas dan resultados idénticos. Claro, debido a la presencia de una interfase se requiere muchas más partículas en la simulación DPD. Se escoge la dirección z perpendicular a la interfase. El lado izquierdo de la figura muestra los perfiles típicos de los dos componentes. En el lado derecho, se grafica la concentración de uno de los componentes en las fases coexistentes [33].

Para un fluido no homogéneo existe un método ambiguo, para poder computar los componentes normal (p_n) y tangencial (p_t) del tensor de presión, se usa la convención Kirkwood-Buff [42]. El sistema es dividido en N_{sl} igual paralelo al plano x, y , los componentes normal local ($p_n(k)$) y tangencial ($p_t(k)$) del tensor de presión se dan por [42]

$$p_n(k) = k_B T \langle \rho(k) \rangle - \frac{1}{V_{sl}} \left\langle \sum_{(i,j)}^{(k)} \frac{z_j^2}{r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr} \right\rangle \quad (2.31)$$

y

$$p_t(k) = k_B T \langle \rho(k) \rangle - \frac{1}{2V_{sl}} \left\langle \sum_{(i,j)}^{(k)} \frac{x_j^2 + y_j^2}{r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr} \right\rangle \quad (2.32)$$

Donde $\langle \rho(k) \rangle$ es la densidad promedio en la porción k , $V_{sl} = L_x L_y L_z / N_{sl}$ es el volumen de una porción, $U(r)$ es el potencial intermolecular del cual las fuerzas conservativas pueden ser derivadas. $\sum_{(i,j)}^{(k)}$ significa que la suma va de todos los pares de partículas i ,

j para la cual la porción k (parcialmente) contiene la línea que conecta las partículas i con j . La porción k tiene una contribución $1/N_O$ de un par dado (i, j) donde N_O es el número total de porciones las cuales intersectan esta línea.

El cálculo de la tensión superficial DPD de dos componentes es mediante la diferencia de las tensiones normales y tangenciales a través de la interfase. Es decir, si x es el eje normal al interface y P el tensor de esfuerzos, la tensión interfacial σ es

$$\sigma = \int dx \left(P_{xx} - \frac{1}{2}(P_{yy} + P_{zz}) \right) \quad (2.33)$$

La tensión interfacial que sigue de una simulación DPD es una buena base a comparar con el tratamiento teórico [39]. La tensión interfacial es adimensional en DPD. El factor $\frac{1}{2}$ corrige las dos interfases que tenemos debido a las condiciones periódicas a la frontera.

El nombre de dinámica de partícula disipativa implica que durante una simulación se disipa energía. El hecho de que la energía no se conserva en una simulación DPD puede ser una desventaja para algunas aplicaciones, por ejemplo, si tenemos un sistema en el cual hay un gradiente de temperatura, tal gradiente de temperatura solo puede ser sostenido artificialmente en una simulación DPD; una solución a esto es introducir una variable adicional caracterizando la energía interna en una simulación DPD.

Para este fin, asociamos con cada partícula DPD una “reserva” de energía interna, ésta reserva absorbe o libera la energía que normalmente iría a los grados de libertad internos del grupo de moléculas que se representan por una partícula simple DPD.

Durante una colisión de energía esta reserva puede crecer o decrecer. La energía interna de una partícula DPD es denotada por ε_i , con esta variable podemos asociar una entropía variable $s_i = s(\varepsilon_i)$ y temperatura $T_i = [\partial s_i / \partial \varepsilon_i]^{-1}$. El siguiente paso es introducir una ecuación de movimiento para esta energía interna. Hay dos procesos que

pueden cambiar la energía interna. El primero es la “conducción de calor” causada por las diferencias de temperatura entre dos partículas, la segunda es “calentamiento viscoso” debido a las fuerzas de fricción.

Si las partículas DPD están en reposo, la derivada de tiempo de la energía interna esta dada por

$$d\varepsilon_i = \sum_j K_{ij} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j} \right) \omega(r_{ij}) dt + \sum_j \xi_{ij}^T \quad (2.34)$$

donde $\omega(r)$ es una función que determina el rango de influencia entre partículas. El parámetro ξ_{ij}^T es un radio al flujo de calor aleatorio que sucede espontáneamente debido a fluctuaciones térmicas. Podemos asociar una energía mecánica total al sistema de partículas DPD

$$E_{mec} = \sum_{i < j} u(r_{ij}) + \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.35)$$

Si consideramos el cambio en la energía mecánica, un incremento en la energía potencial sería compensado con un decrecimiento en la energía cinética si no hubiera fuerzas disipativas y aleatorias. Ahora imponemos que la suma de la energía interna y la mecánica es constante

$$dE = dE_{mec} + d \sum_i \varepsilon_i = 0 \quad (2.36)$$

esto implica para la derivación con respecto al tiempo de la energía interna:

$$d\varepsilon_i = \frac{m_i}{2} \left[\sum_j [\gamma \omega^D(r_{ij})(v_{ij} \cdot p_{ij})^2 - \sigma^2 (\omega^R(r_{ij}))^2] dt - \sum_j \sigma \omega^R(r_{ij})(p_{ij} \cdot v_{ij}) \xi_{ij} \right] \quad (2.37)$$

El cambio total de energía es una combinación de calentamiento de convección (2.36) y viscoso (2.37).

CAPÍTULO 3

MODELACIÓN MOLECULAR Y MESOSCÓPICA

3.1 Modelación atómica de sistemas agua-dodecano-surfactante-dolomita

Se estudiaron las propiedades de adherencia de una solución acuosa de surfactantes y dodecano representado al aceite sobre la superficie de dolomita, mediante la realización de simulaciones atómicas y mesoscópicas.

La primera etapa consiste en la modelación atómica, del surfactante pentadecil tetrapropoxy dietoxy sulfato de sodio (PTDSS) (Figura 3. 1) el cual es obtenido del su correspondiente alcohol y del SOCl_2 , tal como se muestra en la referencia⁴³; de igual manera se toma al dodecano (Figura 3. 2) como el hidrocarburo representativo del petróleo, el agua (Figura 3. 3), la unidad fórmula de la dolomita (Figura 3. 4) y al átomo de sodio (Figura 3. 5).

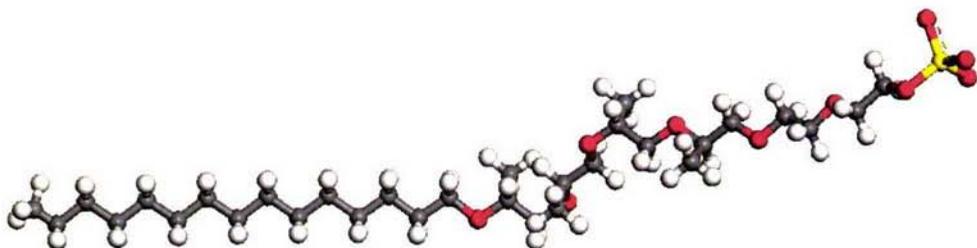


Figura 3. 1 Representación atómica del surfactante PTDSS

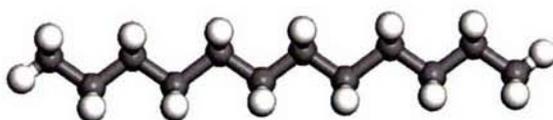


Figura 3. 2 Representación atomística del Dodecano

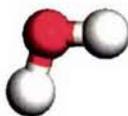


Figura 3. 3 Representación atomística del agua

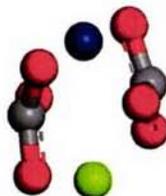


Figura 3. 4 Representación atomística de la dolomita en su forma amorfa



Figura 3. 5 Representación atomística del ion sodio

Se generan los fragmentos (segmentos estadísticos) correspondientes para la simulación atomística del modelo del PTDSS (Figura 3. 1), en fragmentos de volúmenes similares, los fragmentos se saturan con hidrogeno, por ello, y con el fin de evitar extremos polares artificiales y evitando terminaciones en oxígenos, tomando en cuenta que se deben conservar las propiedades de los grupos funcionales, y las propiedades fisicoquímicas del PTDSS. Para los fragmentos se toma como nomenclatura S_1 , S_2 y S_3 (Figura 3. 6) esta división se realiza para calcular el parámetro de solubilidad individual

para cada segmento, el cuál se calcula en celdas de simulación conteniendo N número de moléculas de las mismas.

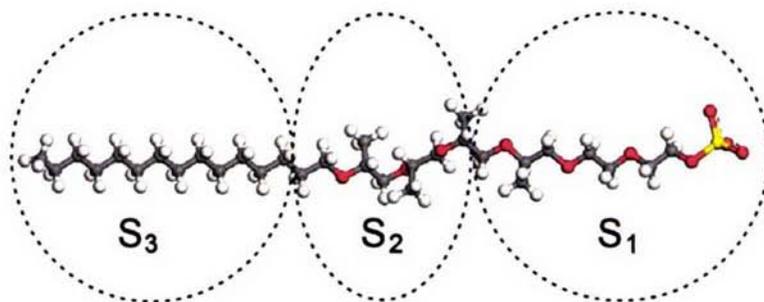


Figura 3. 6 Representación atomística del PTDS y de los fragmentos moleculares (balines) que se utilizan para el cálculo del parámetro de solubilidad en donde cada fragmento representa su grupo funcional: hidrofóbico (S_3), grupos etoxy (S_2) y hidrofílico (S_1). Los colores de los átomos representan el hidrógeno (blanco), el carbono (gris), el oxígeno (rojo) y el azufre (amarillo).

El átomo de sodio se modela ionizado en el agua. En cuanto a la dolomita existen dos formas de hacer la modelación del sistema cristalino como un sistema amorfo, en este caso se hace la modelación atomística en un sistema amorfo tomando simplemente la estructura química $MgCa(CO_3)_2$, de igual forma se hace para el dodecano y el agua.

Para el sistema amorfo se toman N unidades de su estructura química de manera aleatoria contenidas en una celda cúbica de dimensiones $L_x \times L_y \times L_z$. Los fragmentos moleculares utilizados se representan individualmente en donde volumen ocupado se representa de manera esquemática (Figura 3. 7- 3. 9).

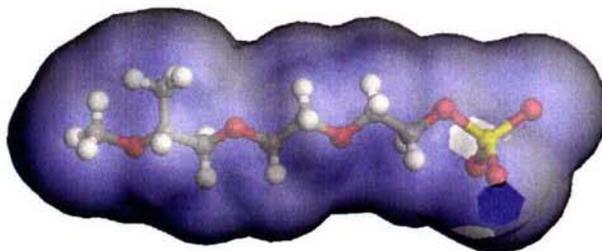


Figura 3. 7 Representación de la superficie de Van der Wall del fragmento atomístico S_1

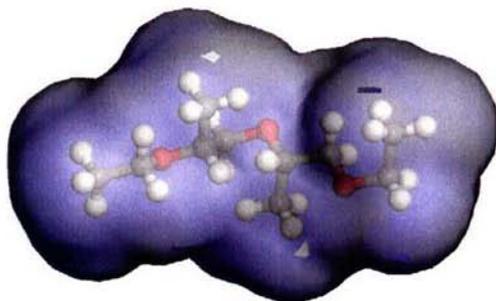


Figura 3. 8 Representación de la superficie de Van der Wall del fragmento atomístico S_2

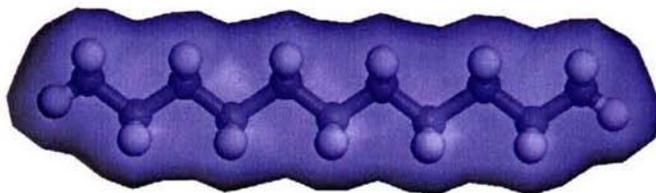


Figura 3. 9 Representación de la superficie de Van der Wall del fragmento atomístico S_3 .

3.2 Modelación mesoscópica de sistemas agua-dodecano-surfactante-dolomita

Para comprender el comportamiento de los fluidos y de sistemas complejos como son los sólidos no basta con conocer sus estructuras químicas, sino que también se debe tener en cuenta escalas microscópicas y mesoscópicas las cuales afectan a sus propiedades reológicas macroscópicas [45]. Como se mencionó en el capítulo 2, una forma simple de describir el modelo que toma DPD es que dicho modelo consta de un número de partículas o balines unidas entre sí por resortes con una misma constante, modelo de cadena Gaussiana (Figura 3. 10).

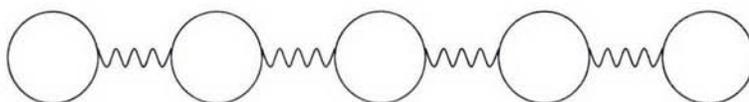


Figura 3. 10 Descripción mesoscópica en la cadena armónica unidimensional

En el modelo DPD, todos los balines tienen el mismo tamaño y conservan las propiedades fisicoquímicas de las moléculas originales tales como son: densidad, volumen, parámetro de solubilidad y energía de cohesión. El tamaño de los balines es tal que equivale a 1, 2, 3 moléculas de agua para ver cual es la variación en la tensión interfacial calculada por DPD. La modelación de nuestro sistema: el agua, sodio, y la dolomita va estar representada por un solo balín. Cabe señalar que el volumen de DPD de estos balines no es el mismo que el de los fragmentos moleculares, lo que tienen en común los fragmentos moleculares y los balines es el parámetro de solubilidad.

El surfactante se representara por tres balines S_1 , S_2 y S_3 unidos tal y como previamente fueron construidos en la simulación atomística, a la molécula de dodecano se le hará un barrido para ver cuantos balines nos representan dicha molécula para tener una mejor aproximación.

El barrido que se realizó para las moléculas de dodecano y agua tomando como referencia la tensión interfacial medida experimentalmente para este sistema donde su valor es de 52.55 ergs/cm^2 [44] de tal manera que se mantuvieron constante los parámetros de interacción de DPD, y variando el número de balines para este caso se tendrá como límite 13 balines debido a que es el número de moléculas de agua que pueden contener la molécula de dodecano. Los resultados obtenidos se analizan en los siguientes capítulos.

CAPÍTULO 4

SIMULACIONES MOLECULARES (DM) Y MESOSCÓPICAS (DPD)

4.1 Simulaciones Moleculares (DM) y Mesoscópicas (DPD)

Se realizaron simulaciones mediante dinámica molecular de las propiedades termodinámicas para cada uno de los fragmentos moleculares para relacionar éstas con los parámetros de interacción de los balines que se utilizarán en la dinámica mesoscópica DPD. Los pasos a seguir son los siguientes:

1. Construcción del modelo molecular que representa el balín
2. Asignación de cargas y campos de fuerzas al fragmento molecular
3. Construcción de una celda de simulación con un número N de fragmentos moleculares
4. Optimización por mecánica molecular del sistema construido
5. Realización de una dinámica molecular con el ensamble NPT ($p = 1 \text{ atm}$; $t = 273.15 \text{ K}$)
6. Cálculo del volumen y densidad de la especie que representa el segmento molecular a condiciones estándar
7. Construcción de una nueva celda de simulación imponiendo la densidad calculada, seguida del paso 4
8. Realización de una dinámica molecular con el ensamble NVT
9. Cálculo de la Energía de Cohesión y del parámetro de solubilidad

Como se menciona con anterioridad una vez realizada la construcción de los fragmentos moleculares se optimizan sus dichas estructuras, esto es, por el método de COMPASS se le asigna los campos de fuerza y las cargas correspondientes a cada una de ellas, con estas estructuras se realiza la construcción de una celda de simulación.

Las celdas de simulación tienen las dimensiones de $25 \times 25 \times 25 \text{ \AA}$ (ver figura 4. 1-4. 7) debido a las aproximaciones para el cálculo de los parámetros de solubilidad para

diversos compuestos, como hace referencia Maiti [45] mediante este tamaño. Las optimizaciones correspondientes para cada celda de simulación consisten en obtener un estado de mínima energía, esto es, durante la de simulación las estructuras moleculares contenidas en la celda tienen un reordenamiento hasta llegar a este estado.

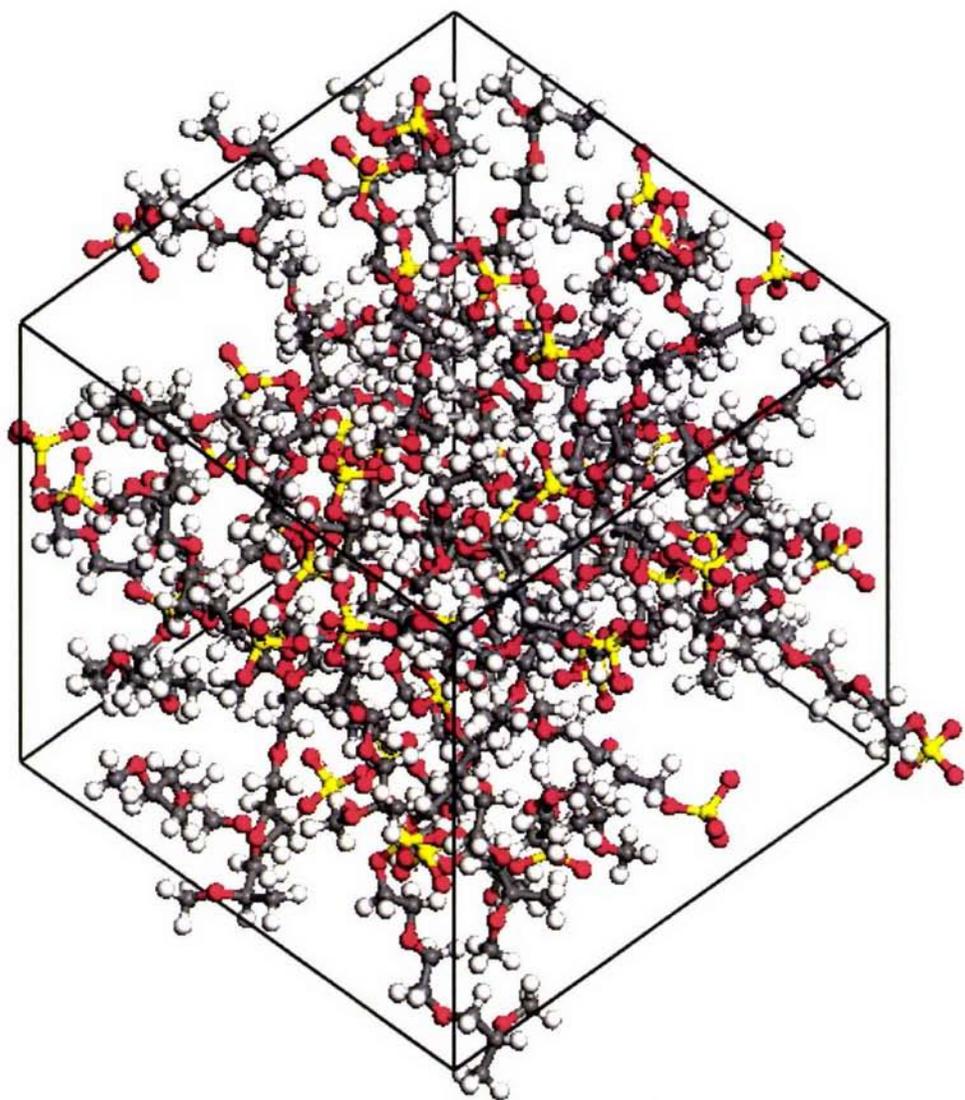


Figura 4. 1 Celdas de simulación para la estructura molecular S_1 . Los colores de los átomos representan el hidrógeno (blanco), carbono (gris), oxígeno (rojo), azufre (amarillo).

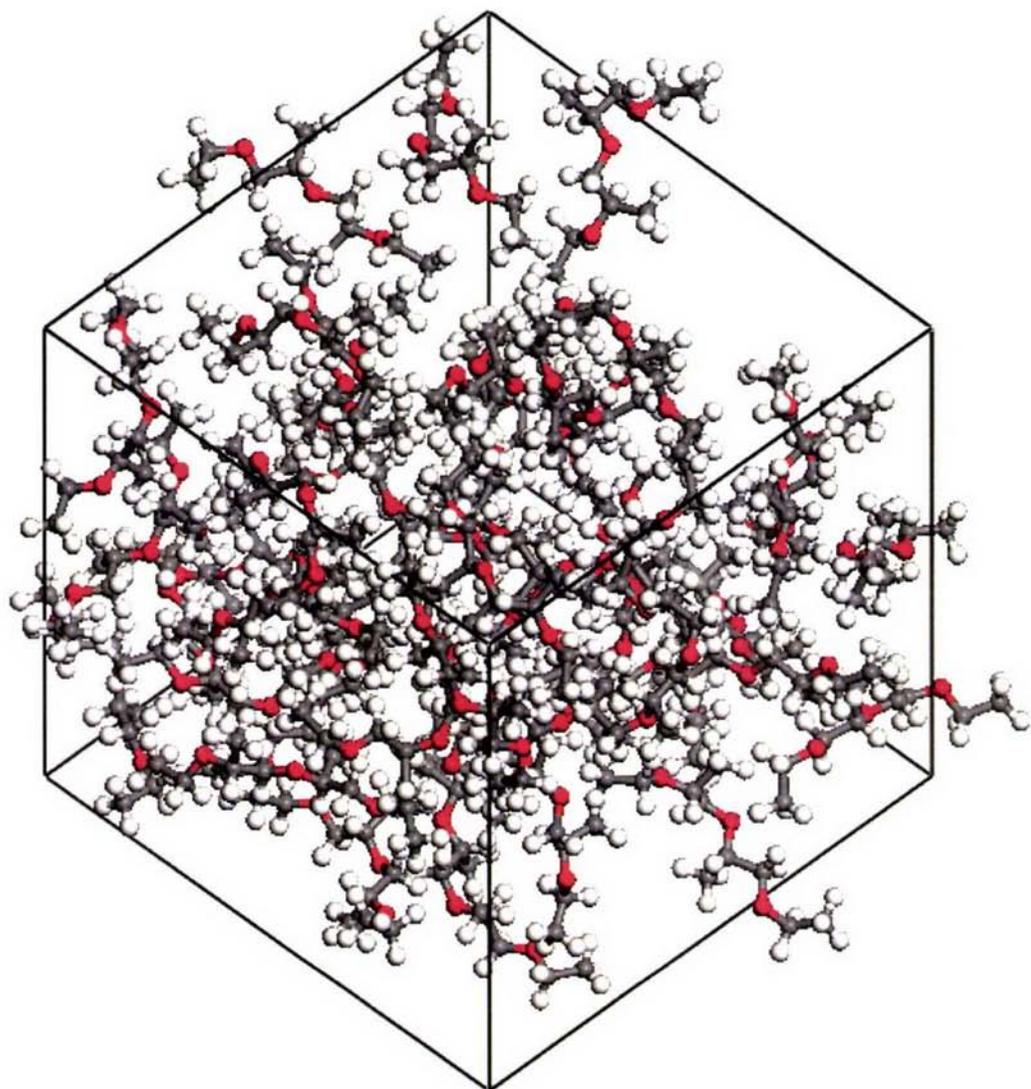


Figura 4. 2 Celda de simulación para la estructura molecular S_2 . Los colores de los átomos representan el hidrógeno (blanco), carbono (gris), oxígeno (rojo).

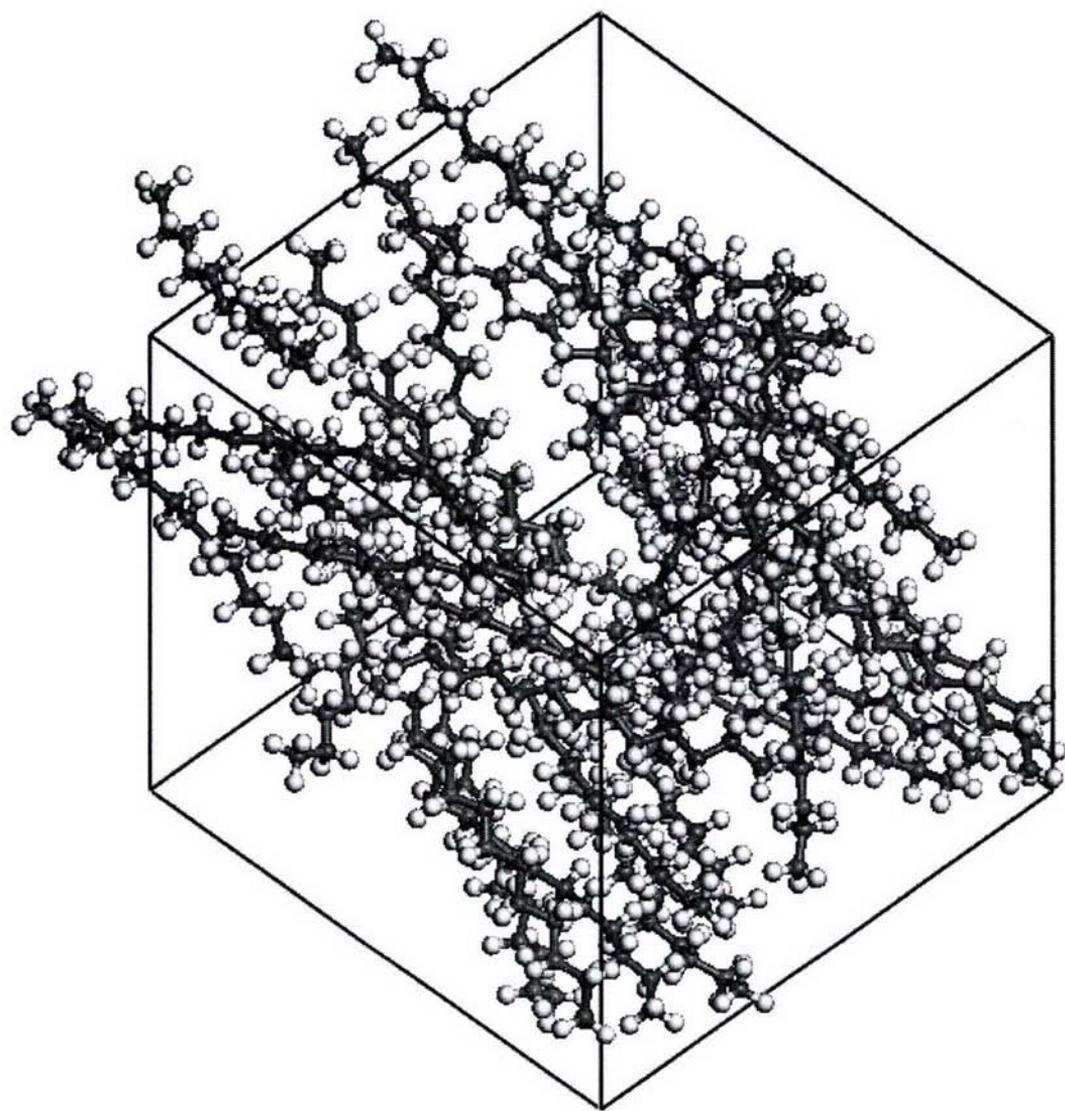


Figura 4.3 Celda de simulación para la estructura molecular S_7 . Los colores de los átomos representan el hidrógeno (blanco), carbono (gris).

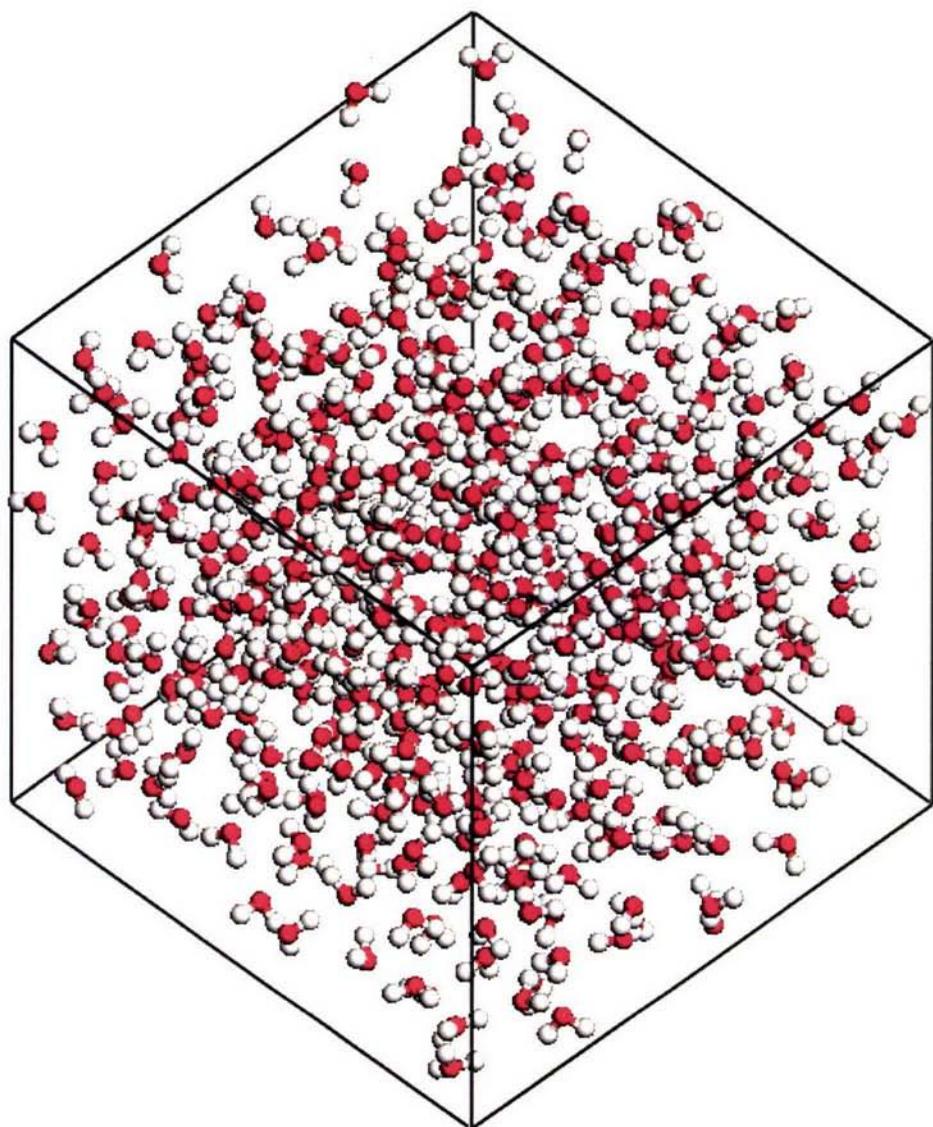


Figura 4. 4 Celda de simulación para la estructura molecular del Agua. Los colores de los átomos representan el hidrógeno (blanco), oxígeno (rojo).

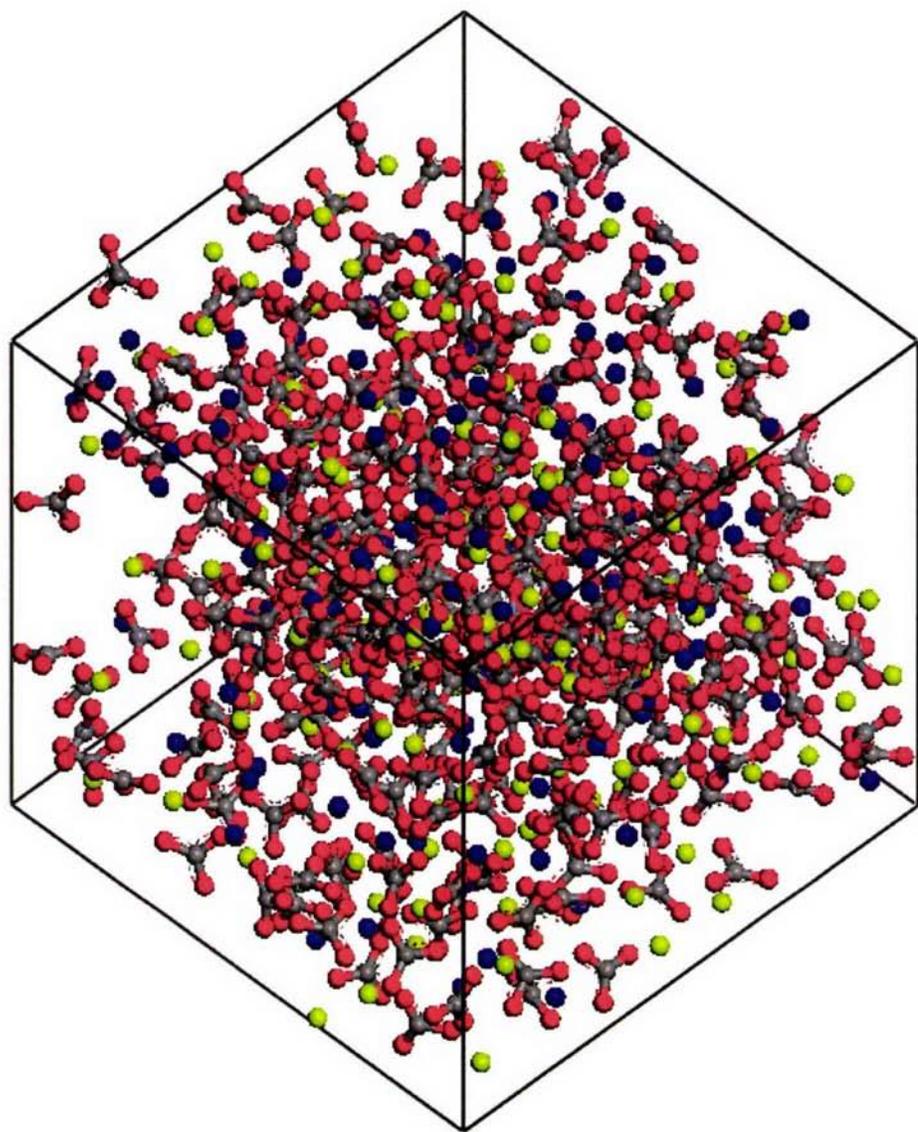


Figura 4. 5 Celda de simulación para la fórmula química de la Dolomita. Los colores de los átomos de carbono (gris), oxígeno (rojo), calcio (verde), magnesio (azul).

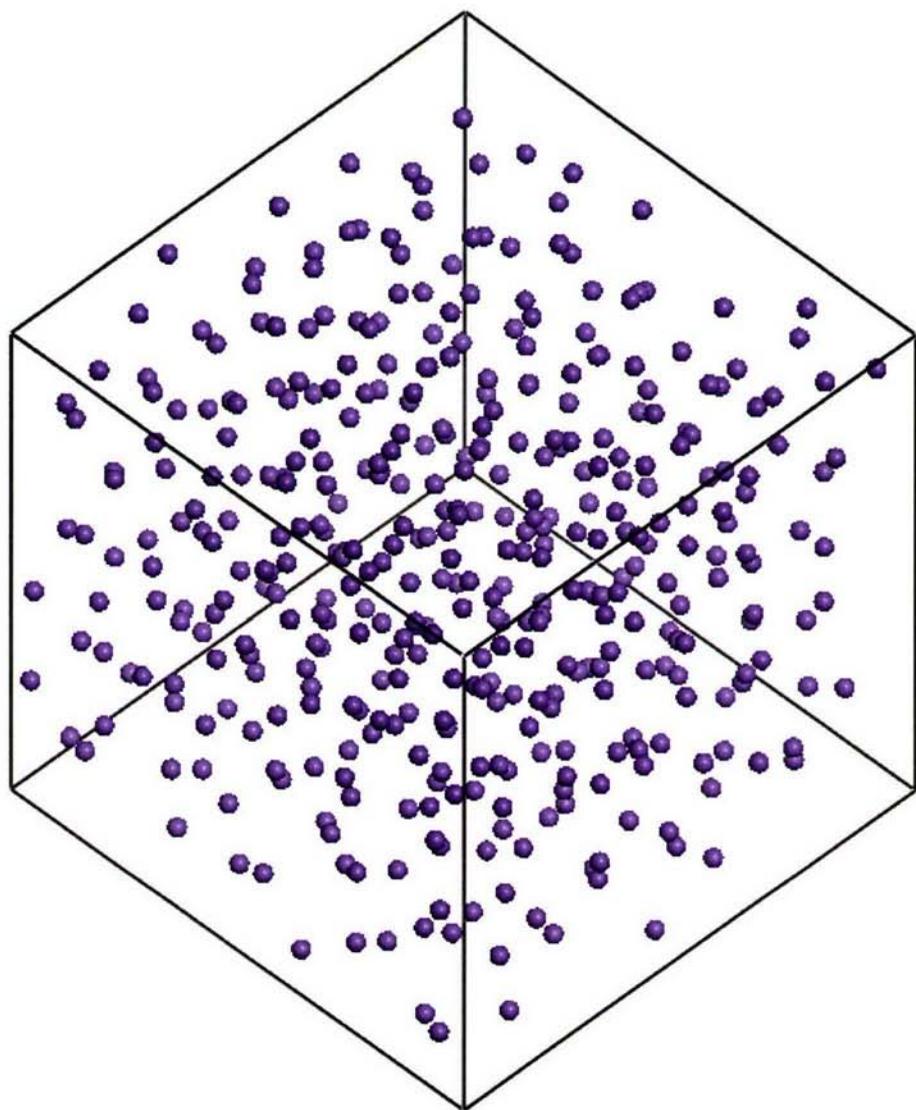


Figura 4. 6 Celdas de simulación para el ión sodio. Los átomos de representan sodio (lila).

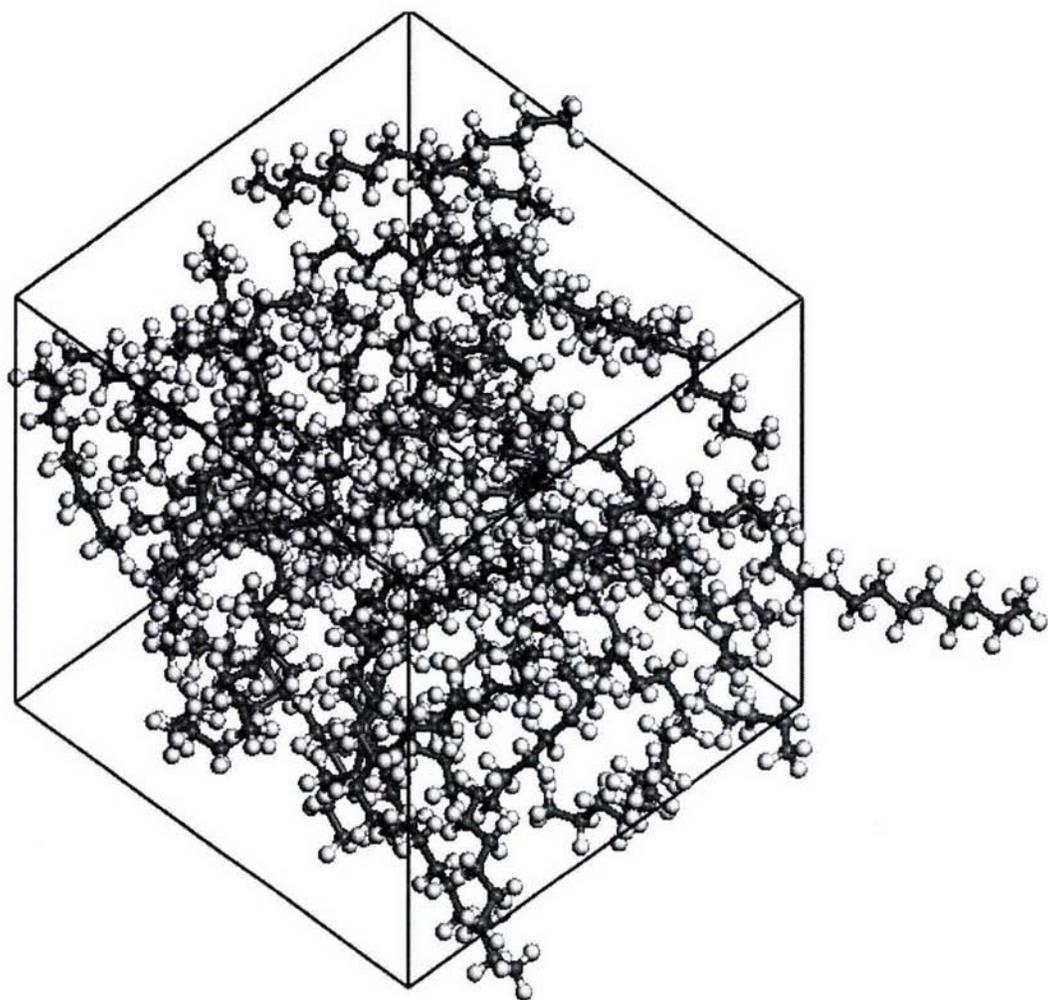


Figura 4. 7 Celdas de simulación para la estructura molecular del dodecano. Los colores de los átomos representan el hidrógeno (blanco), carbono (gris).

Posteriormente se realiza una Dinámica Molecular con el ensamble NPT, es decir, aquella en la que el Número de partículas, la Presión y la Temperatura se mantienen constantes, la cual se dividió en dos etapas, una de equilibración térmica y otra de producción, correspondientes a 15000 y 60000 pasos de simulación, respectivamente, este aumento en el número de iteraciones se debe a que deseamos observar si el sistema ya no presenta modificaciones. La dinámica NPT nos permite con un margen de error menor al 10% obtener el volumen y la densidad de cada unas de las estructuras moleculares en equilibrio térmico partiendo de la densidad del agua.

Para saber si realmente los volúmenes y las densidades calculadas mediante la dinámica NPT fueron obtenidas con una aproximación aceptable o simplemente que tengan una validez para poder relacionarlos con el volumen y la densidad de la molécula original, en primera instancia partimos tomando como referencia la densidad del agua ($1\text{g}/\text{cm}^3$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$) para cada uno de las estructuras, incluso para el agua misma esto con el fin de tener una mejor aproximación, en base a este hecho se realizan las simulaciones con la densidad impuesta para posteriormente calcular la densidad y el volumen real y así poder validar este resultado.

El cálculo de la densidad así como el volumen nos permita un margen de error no mayor al 10%, el cálculo de la densidad real es de suma importancia ya que se tiene que construir una nueva celda de simulación imponiendo la densidad calculada, al imponer esta nueva densidad el tamaño de celda de simulación tiende a disminuir, de modo que se tiene que hacer un ajuste que consiste en aumentar el número de moléculas para seguir conservando el tamaño inicial y nuevamente se realiza una optimización de la celda de simulación por mecánica molecular.

Esta nueva celda la implementaremos para la realización de una dinámica molecular con el ensamble NVT es decir, el Número de partículas, el Volumen y la Temperatura constantes en la cual sobre el número de conformaciones que durante la simulación se obtienen se realizara el cálculo del parámetro de solubilidad el cual se calcula mediante un promedio sobre dichas conformaciones dadas por el tiempo de simulación, esta dinámica al igual que la NPT sigue el mismo procedimiento.

El parámetro de solubilidad calculado se utilizará para el obtener el parámetro de interacción Chi (χ_{ij}) de la termodinámica de mezclas binarias de Flory-Huggins, mediante la ecuación:

$$\chi_{ij} = \frac{V}{kT} (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (4.1)$$

En donde

V es el volumen calculado para cada una de las moléculas

k es la constante de Boltzmann

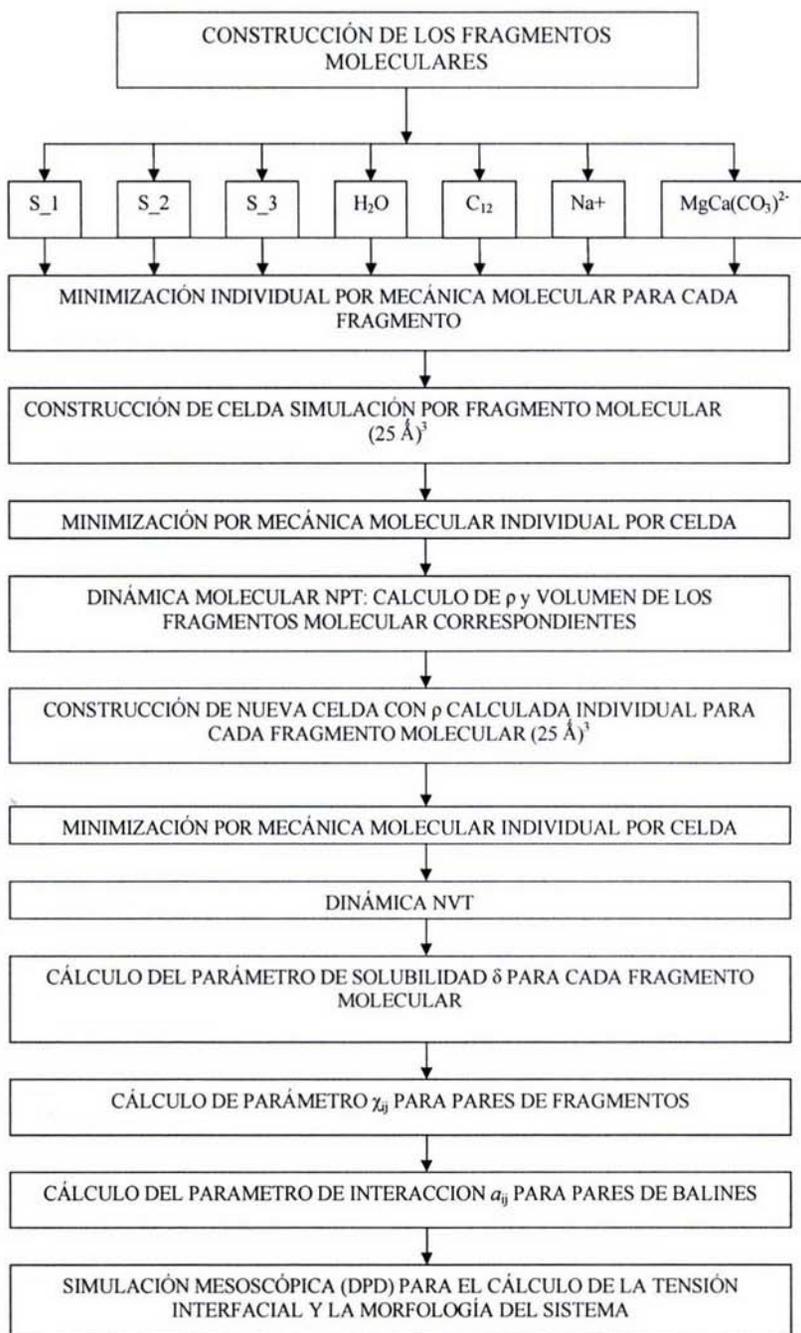
T es la temperatura del sistema

δ_i y δ_j son los parámetros de solubilidad de las especies i y j respectivamente.

Para realizar la simulación por el método DPD necesitamos calcular el parámetro de interacción a_{ij} en donde utilizaremos la ecuación:

$$a_{ij} = 25 + 3.5\chi_{ij} \quad (4.2)$$

En el siguiente cuadro se sintetiza cada uno de los pasos que se siguieron en la realización de las simulaciones moleculares.



CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Resultados y Análisis de Resultados de Simulaciones Moleculares (DM) y Mesoscópicas (DPD)

En este capítulo se dan a conocer los resultados obtenidos en las simulaciones moleculares así como mesoscópicas. Una manera simple de empezar el análisis será mediante la metodología descrita en el capítulo 3.

Al construir la celda de simulación de la dinámica molecular introduciendo aleatoriamente las estructuras moleculares para cada celda construida, el sistema presenta una inestabilidad debido a que rara vez, si no es que nunca la geometría inicial cae en algún máximo local de la energía potencial. De forma que, previo a la realización de la dinámica molecular al sistema lo tenemos que llevar a un estado de mínima energía.

En la Tabla 5. 1 se reportan los datos obtenidos mediante la aproximación empleada inicialmente para el cálculo de los volúmenes en el nivel molecular para cada una de las moléculas utilizadas en este análisis como son: agua, dodecano, ión sodio y la unidad fórmula de la dolomita así como también para los fragmentos del surfactante.

Asimismo se reportan los valores obtenidos mediante Dinámica Molecular (DM) en donde comparar los valores publicados en la literatura para cada caso. Cabe señalar que para los fragmentos del surfactante se desconocen dichos valores ya que no existen valores reportados en la literatura. Se puede observar que el margen de error es menor del 10 % de los valores calculados mediante DM con los reportados, de tal forma que podemos decir que las densidades para los fragmentos del surfactante son valores adecuados para cada sistema.

Tabla 5. 1 Densidades calculadas mediante Dinámica Molecular mediante el ensamble NPT en comparación con las reportadas en la literatura

Balín	Volumen (Å^3) _{aproximado}	Volumen (Å^3) _{calculado}	Densidad(g/cm^3) _{calculada}	Densidad(g/cm^3) _{reportada [48-49]}
S 1	250.43	334.3834027	1.277875569	-----
S 2	223.61	348.4052535	0.907292314	-----
S 3	236.70	453.0217153	0.676235366	-----
Dodecano	183.43	393.5876903	0.718733857	0.751
Agua	19.22	30	0.9853	0.99708
Sodio	48.36	38.1634	0.9567	0.968
Dolomita	102.18	103.2640286	2.96819818	2.872

Tabla 5. 2 Volúmenes de balines correspondientes para cada molécula en Å^3

Volumen del balín (Å^3)						
S 1	S 2	S 3	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
334.38340	348.40525	453.02171	393.58769	30	38.1634	103.26402

Con los volúmenes obtenidos (Tabla 5. 2) mediante la dinámica molecular NPT para cada uno de los fragmentos moleculares, se realizó un promedio dando como resultado:

$$\bar{V} = \frac{334.3834 + 348.40525 + 453.02172 + 393.58769 + 30 + 38.1634 + 103.26403}{7}$$

$$\bar{V} = 242.97507 \text{ Å}^3$$

de la misma manera mediante la dinámica molecular NVT se realizó el calculo para el parámetro de solubilidad. En la realización de un calculo preliminar para el parámetro de solubilidad en un tamaño de celda de $10 \times 10 \times 10 \text{ Å}$ se obtuvieron valores por debajo del reportado para el agua (Tabla 5. 3) [45] por lo cual se incrementa el tamaño a $25 \times 25 \times 25 \text{ Å}$ (Tabla 5. 4) en donde se pudo aproximar el valor reportado para cada una

de las especies en cuestión, los cuales se emplean para el cálculo del parámetro χ_{ij} de Flory-Huggins, el cual se calcula por la ecuación 4. 1

Tabla 5. 3 Parámetro de Solubilidad para una de los fragmentos moleculares en celdas de 10x10x10

Å

PARAMETRO DE SOLUBILIDAD ((J/cm ³) ^{1/2})						
S ₁	S ₂	S ₃	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
17.8539	15.4207	13.6925	14.4855	42.7157	31.6743	234.872

Tabla 5. 4 Parámetro de Solubilidad para una de los fragmentos moleculares en celdas de 25x25x25

Å.

PARAMETRO DE SOLUBILIDAD ((J/cm ³) ^{1/2})						
S ₁	S ₂	S ₃	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
46.1179	18.0089	14.6591	15.6378	47.8502	37.8337	332.675

Las densidades y los parámetros de solubilidad calculados con el tamaño de celda de simulación de dimensiones de 10x10x10 Å (Tabla 5. 3), se alejan de los valores experimentales en donde el error es del 30%. Al incrementar el tamaño a 25x25x25 Å se tienen un error menor al 10% (Tabla 5. 4), respecto a los valores experimentales. A pesar de esta mejora en las densidades por la aproximación empleada mediante el incremento de la celda de simulación se debe tener en cuenta que es solamente una aproximación, y no así el valor real para los fragmentos moleculares del surfactante. Los valores del parámetro de solubilidad para cada fragmento molecular así como del volumen promedio se utilizaron para realizar el cálculo del parámetro χ_{ij} (Tabla 5. 5) el cual sirve para posteriormente calcular los parámetros de interacción para la simulación DPD (Tabla 5. 6).

Balín	S 1	S 2	S 3	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
S 1	0						
S 2	73.47664	0					
S 3	92.03284	1.043509	0				
Dodecano	86.39553	0.522827	0.08907539	0			
Agua	0.279064	82.81214	102.447611	96.494978	0		
Sodio	6.3820425	36.54905	49.9439674	45.8146174	9.33019102	0	
Dolomita	7636.2632	9207.854	9404.94398	9347.14527	7544.21657	8084.16519	0

Balín	S 1	S 2	S 3	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
S 1	25						
S 2	281.911357	25					
S 3	346.793166	28.6486337	25				
Dodecano	327.082305	26.8280676	25.3114524	25			
Agua	25.9757504	314.552947	383.208431	362.395028	25		
Sodio	47.3148341	152.793905	199.629257	185.19097	57.6230455	25	
Dolomita	26725.2211	32220.2963	32909.4195	32707.3261	26403.3796	28291.3119	25

Como podemos ver los valores de los parámetros de interacción a_{ij} se salen del intervalo valido para la simulación DPD en cual es de 25 a 100 para fluidos no polares.

Para corregir este problema se considero que debe tomarse el volumen ocupado por una molécula de agua, 30 \AA^3 , para poder tener una mejor aproximación se tomo una variación de las moléculas contenidas en dicho volumen, donde se propone como limite 3 moléculas, es decir, $V_b = mV_{H_2O}$ donde m es el número de moléculas de agua. Los valores del parámetro χ_{ij} de Flory-Huggins se indican en las tablas de la 5. 7 a la 5. 9.

Balín	S 1	S 2	S 3	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
S 1	0						
S 2	5.761148	0					
S 3	7.216100	0.081819	0				
Dodecano	6.774090	0.040993	0.006984	0			
Agua	0.021903	6.493124	8.032699	7.565966	0		
Sodio	0.500410	2.865780	3.916041	3.592285	0.731572	0	
Dolomita	598.7432	721.9683	737.4217	732.8898	591.5260	591.6041	0

Balín	S 1	S 2	S 3	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
S 1	0						
S 2	11.52225	0					
S 3	14.43132	0.163638	0				
Dodecano	13.54813	0.081897	0.013968	0			
Agua	0.043761	12.98620	16.06534	15.13188	0		
Sodio	1.000801	5.731449	7.831976	7.184431	1.463116	0	
Dolomita	1197.482	1470.666	1474.838	1465.775	1183.048	1267.7204	0

Balín	S 1	S 2	S 3	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
S 1	0						
S 2	17.28338	0					
S 3	21.64823	0.245457	0				
Dodecano	20.32220	0.122980	0.209525	0			
Agua	0.065642	19.47931	24.09802	22.69782	0		
Sodio	1.501202	8.597174	11.74796	10.77664	2.194674	0	
Dolomita	1796.223	2165.898	2212.258	2198.105	1774.572	1901.580	0

Una vez obtenidos estos valores se puede ver que ahora solo los valores de χ_{ij} para la dolomita son excesivamente altos con respecto a los valores de las demás moléculas. En la simulación DPD el surfactante va a estar representando por 3 balines, ya que éstos van a representar los fragmentos moleculares S₁, S₂ y S₃ ¿Pero cuántos balines representan al dodecano? para poder tener una mejor aproximación al valor real, se hizo un barrido del número de balines que representarían a la molécula de dodecano.

En este barrido se realizó haciendo la correspondiente simulación mesoscópica (DPD) para el sistema dodecano-agua donde la tensión interfacial de este sistema medida experimentalmente es de 52.55 ergs/cm² [44], para esto se calcularon los valores del parámetro de interacción χ_{ij} mediante ecuación 3. 2 los cuales se reportan en las Tablas

5. 7 a la 5. 9 ya teniendo este valor se siguió con el procedimiento previamente establecido y se calcularon los parámetros de interacción α_{ij} para cada sistema (tabla 5. 10 a la 5. 12).

Tabla 5. 10 Parámetro de interacción α_{ij} ($m=1$)

Balín	S 1	S 2	S 3	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
S 1	25						
S 2	45.16401	25					
S 3	50.25635	25.28636	25				
Dodecano	48.70931	25.14347	25.02444	25			
Agua	25.07658	47.72593	53.11444	51.48088	25		
Sodio	26.75144	35.03023	38.70614	37.57299	27.56050	25	
Dolomita	2120.601	2551.889	2605.975	2590.114	2095.341	2095.6144	25

Tabla 5. 11 Parámetro de interacción α_{ij} ($m=2$)

Balín	S 1	S 2	S 3	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
S 1	25						
S 2	65.32790	25					
S 3	75.50965	25.57273	25				
Dodecano	72.41848	25.28664	25.04888	25			
Agua	25.15316	70.45172	81.22872	77.96159	25		
Sodio	28.50280	45.06007	52.41191	50.14440	30.12090	25	
Dolomita	4216.189	5172.331	5186.935	5155.212	4165.669	4462.0217	25

Tabla 5. 12 Parámetro de interacción α_{ij} ($m=3$)

Balín	S 1	S 2	S 3	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
S 1	25						
S 2	80.49186	25					
S 3	100.7688	25.85910	25				
Dodecano	96.12773	25.43043	25.07333	25			
Agua	25.22974	93.17759	109.3430	104.4423	25		
Sodio	30.25420	55.09011	66.11787	63.71826	32.68136	25	
Dolomita	6311.783	7605.643	7767.903	7718.367	6236.003	6680.532	25

Los valores para la dolomita aumentan de manera considerable de tal forma que se ajustaran para estar dentro del margen permitido el cual es de 25 a 100 para sistemas no polares, dividiendo los valores entre 20 se escoge éste valor intermedio, con relación al número de balines contenidos en una celda de simulación que puede ser 3 y 5 en donde el valor de la diagonal en la matriz DPD es de 25 y 15 respectivamente. Se utilizara el valor de 3 para la simulación DPD los valores obtenidos mediante este se ajuste se reportan en las tablas 5. 13-5. 15.

Balín	S 1	S 2	S 3	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
S 1	25						
S 2	45.16401	25					
S 3	50.25635	25.28636	25				
Dodecano	48.70931	25.14347	25.02444	25			
Agua	25.07658	47.72593	53.11444	51.48088	25		
Sodio	26.75144	35.03023	38.70614	37.57299	27.56050	25	
Dolomita	106.03005	127.59445	130.29875	129.5057	104.76705	104.78072	25

Balín	S 1	S 2	S 3	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
S 1	25						
S 2	65.32790	25					
S 3	75.50965	25.57273	25				
Dodecano	72.41848	25.28664	25.04888	25			
Agua	25.15316	70.45172	81.22872	77.96159	25		
Sodio	28.50280	45.06007	52.41191	50.14440	30.12090	25	
Dolomita	210.80945	258.61655	259.34675	257.7606	208.28345	223.101085	25

Balín	S 1	S 2	S 3	Dodecano	Agua	Sodio	Dolomita
S 1	25						
S 2	80.49186	25					
S 3	100.7688	25.85910	25				
Dodecano	96.12773	25.43043	25.07333	25			
Agua	25.22974	93.17759	109.3430	104.4423	25		
Sodio	30.25420	55.09011	66.11787	63.71826	32.68136	25	
Dolomita	315.58915	380.28215	388.39515	385.91835	311.80015	334.0266	25

Debido a la variación del tamaño de los balines los correspondientes radios de corte presentan una variación en la tabla 5. 16 se indica dichos valores

Tabla 5. 16 radios de corte (r_c)	
Tamaño del Balín (m)	r_c (cm)
1	4.481404×10^{-8}
2	5.646216×10^{-8}
3	6.463304×10^{-8}

Para convertir de la tensión superficial de DPD en valores de ergs/cm^2 , emplea la ecuación [45].

$$\sigma_{\text{calculada}} = \frac{k_B T}{r_c^2} \sigma_{\text{DPD}} \quad (5. 1)$$

k_B = Constante de Boltzmann ($\text{ergs}/^\circ\text{K}$)

T = Temperatura del sistema ($298 \text{ }^\circ\text{K}$)

r_c = radio de corte (cm)

En las tablas 5. 17-5. 19 damos los valores de la tensión interfacial DPD, y de la tensión calculada por la ecuación 5. 1 así como también las gráficas representativas de estos valores (Figuras 5. 1-5. 3).

Tabla 5. 17		
Balines	σ DPD	σ (ergs/cm^2)
1	2.126136585	43.5858
2	2.486039024	50.9638
3	2.610926829	53.524
4	2.645	54.2225
5	2.724478049	55.8518
6	2.743985366	56.2517
7	2.774507317	56.8774
8	2.837439024	58.1675
9	2.816678049	57.7419
10	2.801497561	57.4307
11	2.822482927	57.8609
12	2.793643902	57.2697
13	2.84077561	58.2359

Número de Balines vs Tensión Interfacial

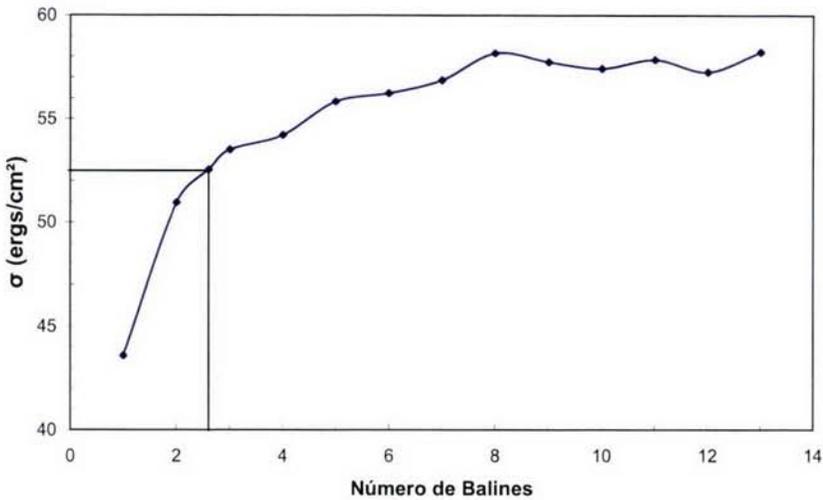


Figura 5. 1 Grafica de Tensión interfacial vs Número de Balines para el sistema agua-dodecano para $m = 1$

Balines	σ DPD	σ (ergs/cm ²)
1	3.48913	45.0305905
2	3.76434	48.5824412
3	3.86272	49.8521301
4	3.90905	50.4500635
5	3.945447	50.9198019
6	3.98367	51.4131066
7	4.01868	51.8649444
8	4.083775	52.7050582
9	4.097555	52.8829024
10	4.02704	51.9728383
11	4.0042	51.6780661
12	4.0233	51.92457
13	4.02059	51.8895948

Número de Balines vs Tensión Interfacial

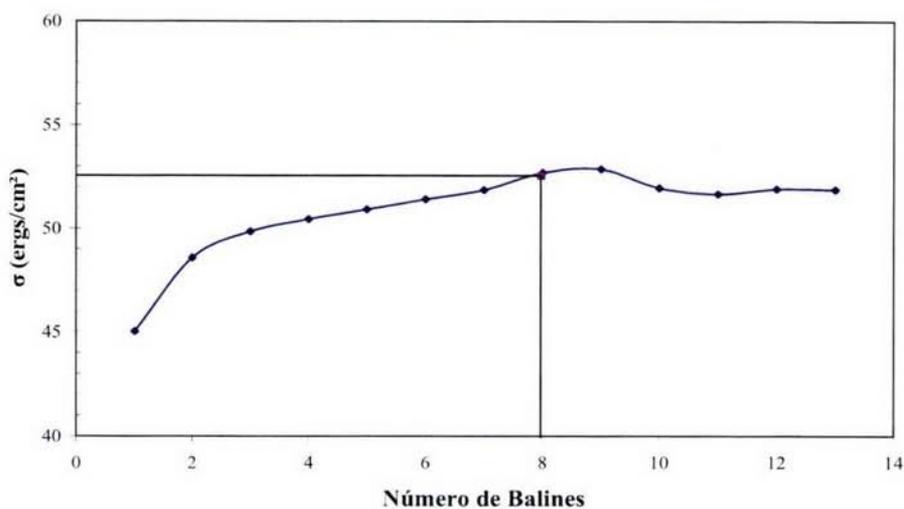


Figura 5. 2 Grafica de Tensión interfacial vs Número de Balines para el sistema agua-dodecano para $m = 2$

Tabla 5. 19		
Balines	σ dpd	σ (ergs/cm ²)
1	4.2411	41.7707551
2	4.47812	44.105174
3	4.54231	44.7373838
4	4.61106	45.4145052
5	4.744475	46.7285146
6	4.65114	45.8092546
7	4.65782	45.8750462
8	4.68377	46.1306287
9	4.67974	46.0909371
10	4.67683	46.0622764
11	4.71875	46.4751481
12	4.69804	46.2711745
13	4.71104	46.399212

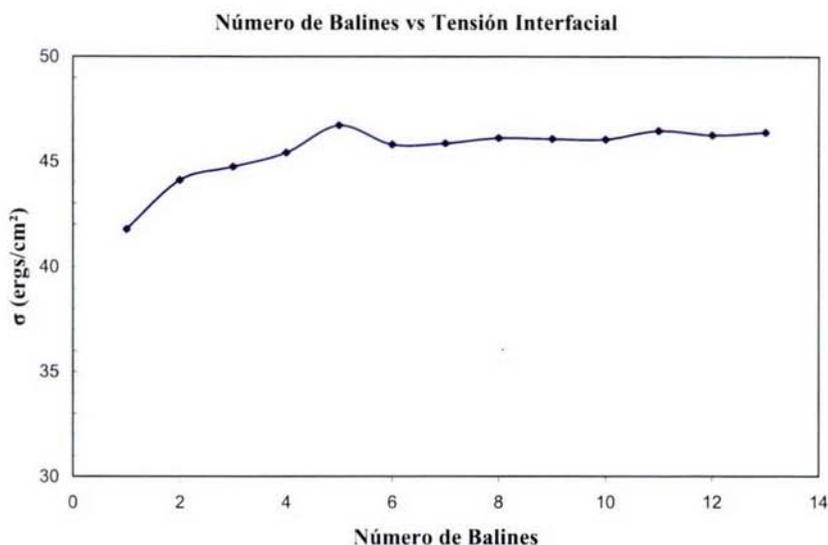


Figura 5. 3 Grafica de Tensión interfacial vs Número de Balines para el sistema agua-dodecano para $m = 3$

El criterio para determinar el número de balines necesarios que representan adecuadamente a la molécula de dodecano para cada tamaño de balín, es la tensión interfacial experimental. Como lo podemos ver en las Figuras 5. 1-5. 3 obtenemos el número de balines que nos representan a la molécula de dodecano, en donde para $m = 1$ y 2 obtenemos que la tensión interfacial calculada es aproximada a la experimental usando 3 y 8 balines, respectivamente, mientras que cuando $m = 3$ la tensión interfacial calculada con este tamaño de balín quedo por debajo del valor experimental.

Las siguientes figuras muestran el comportamiento del sistema en cada una de las etapas, estas se escogieron al azar de forma que se representara solo una de las conformaciones durante el tiempo de simulación. Inicialmente observamos que el sistema está desordenado completamente sin embargo al transcurso del tiempo tiende al equilibrio de manera que llega a formar la interfase.

La Figura 5. 4 es el inicio de de la simulación DPD en donde todo el sistema se encuentra en desorden esto es en un $t = 0$ el cual esta dada en unidades de DPD es decir en términos de $\sqrt{m/kT}$ en donde:

m : es la masa promedio contenida en los balines

k : a la constante de Boltzmann

T : la temperatura del sistema (298.15 K)

INICIO

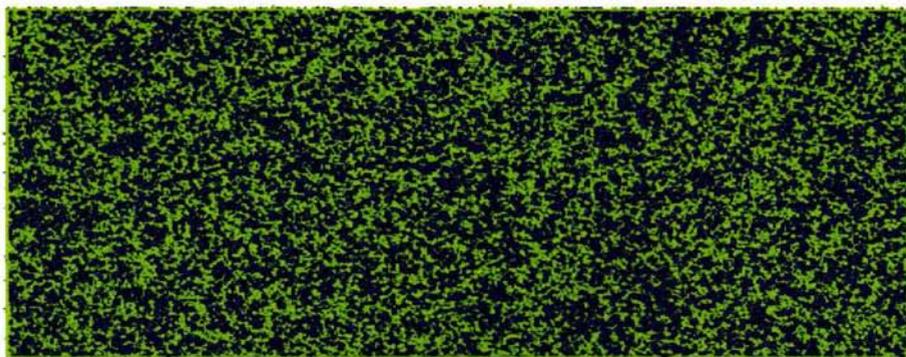


Figura 5. 4 Etapa representativa para el inicio de la simulación en donde el sistema está en desorden, el sistema esta constituido por el agua (azul) y el dodecano (verde) los cuales están completamente mezclados.

A medida que transcurre el tiempo de simulación el sistema va tomando un ordenamiento debido a las fuerzas de repulsión que existen en el sistema lo cual lo podemos observar en las Figuras 5. 5-5. 7.

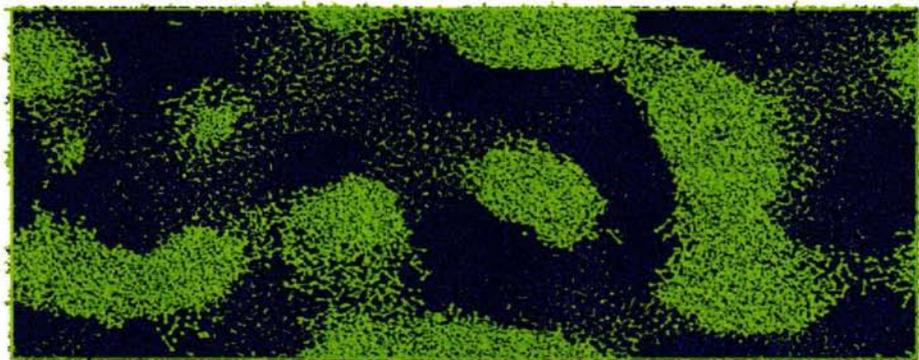


Figura 5.5 Etapa representativa a un $t = 30$ en donde el sistema se empieza a separar debido a las fuerzas de repulsión existentes.

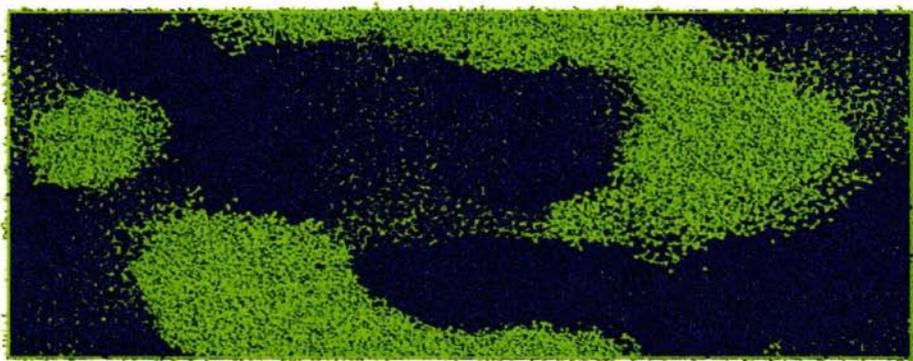


Figura 5.6 Etapa representativa a un $t = 75$ en donde existe una mayor separación.

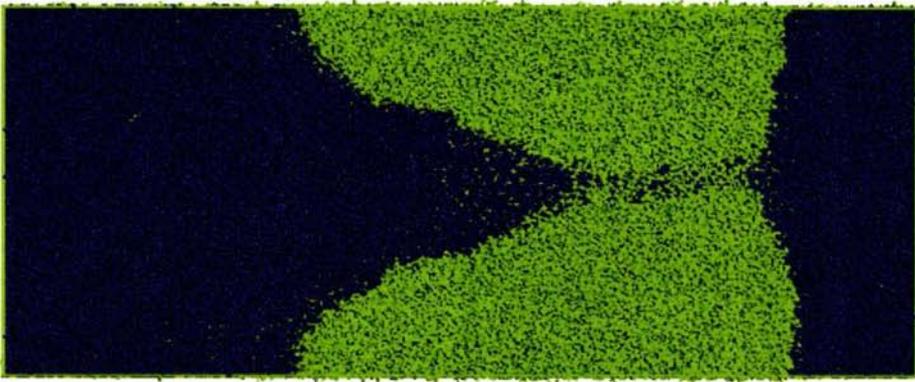


Figura 5.7 Etapa representativa donde comienza a formarse la interface a un $t = 405$

En la Figura 5.8 es la ultima etapa en donde se observa la formación de la interfase en el $t = 600$, lo cual ocurre para los sistemas propuestos ($m = 1$, $m = 2$, y $m = 3$), las tensiones interfaciales encontradas fueron de 53.524 ergs/cm^2 y 52.705 ergs/cm^2 para $m = 1$ y $m = 2$ respectivamente, podemos ver que el sistema que mejor se aproxima a la tensión experimental es donde se representa al dodecano con 8 balines, dado con este valor tenemos un porcentaje de error del 0.2854%.

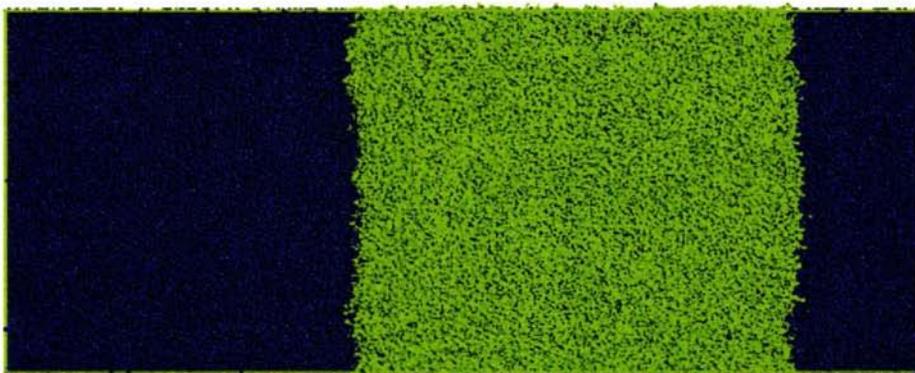


Figura 5.8 En esta ultima etapa se observa la formación de la interfase en el $t = 600$

En la Figura 5. 9 el sistema agua-dodecano se introduce el surfactante (PTDSS) para simular el efecto que tiene este sobre la tensión interfacial en este sistema la simulación se realiza de la misma manera que para el sistema en donde no hay surfactante, nos referimos a que el procedimiento, las figuras y el tiempo de simulación son similares. Asimismo como, el tamaño de la celda de simulación tienen la misma proporción.

Podemos ver la formación de la película interfacial en el limite en donde gobierna cada componente, así como, el ión sodio se encuentra en la fase acuosa, el efecto del surfactante sobre la tensión interfacial de ambos sistema en los cuales se modelo para $m = 1$ y $m = 2$ el surfactante (PTDSS) tiene el efecto de reducir la tensión interfacial para ambos casos en un promedio de 33. 333%

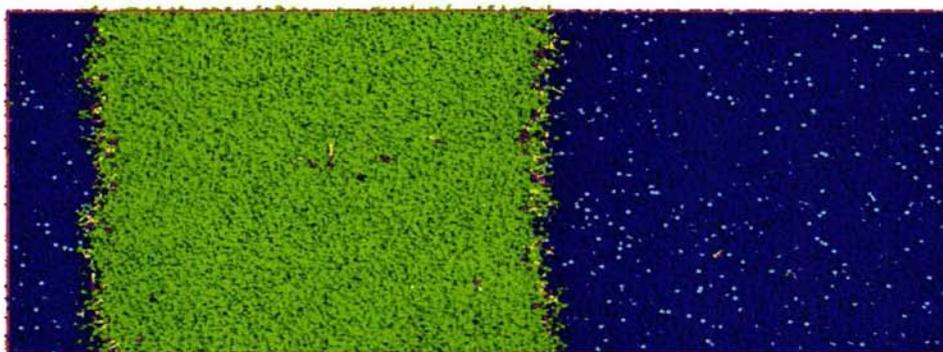


Figura 5. 9 Representación de la película interfacial en el sistema agua-dodecano

Mediante la ecuación de Young la cual describe el fenómeno de la formación del ángulo de contacto, cuándo se deposita una gota de líquido sobre una superficie en la zona de contacto, ya que este se rige únicamente por las energías interfaciales involucradas en el sistema.

En este caso analizaremos el ángulo de contacto que forma el dodecano (representando al aceite) con respecto a la dolomita. En un principio este análisis se hará de manera cuantitativa mediante la imagen formada en esta simulación ya que los parámetros así

como la modelación del sólido, fueron ajustados para permitir la realización de las simulaciones mesoscópicas por DPD. Debido a que aún no se tiene una metodología para poder modelar cualquier tipo de sólido en esta simulación, de manera que se espera que los cálculos obtenidos no presenten un cambio mayor con respecto al sistema real.

Con gran frecuencia podemos encontrar sistemas en los que el ángulo de contacto observable o macroscópico difiere de aquel microscópico, a menor escala, que encontraríamos con ayuda de un microscopio de igual manera podemos esperar que en este sistema mesoscópico presente una alguna variación la cual se mínima. Éste ángulo puede diferir del ángulo observable, que presente en apariencia el sistema, o bien del que se obtendría de la experimentación.

El ángulo de contacto que se representa en el siguiente sistema es una magnitud relativa. Como podemos ver el sistema que representa a la dolomita (gris) presenta irregularidades o rugosidades, debido en la forma que se modelo el sistema ya que para su forma cristalina la energía contenida en el sólido quedaba po encima de un 500% del limite permito por DPD, de manera como se menciono anteriormente nos basamos de su estructura molecular (sistema amorfo) para poder calcular los parámetro de solubilidad y así poder tener una mejor aproximación.

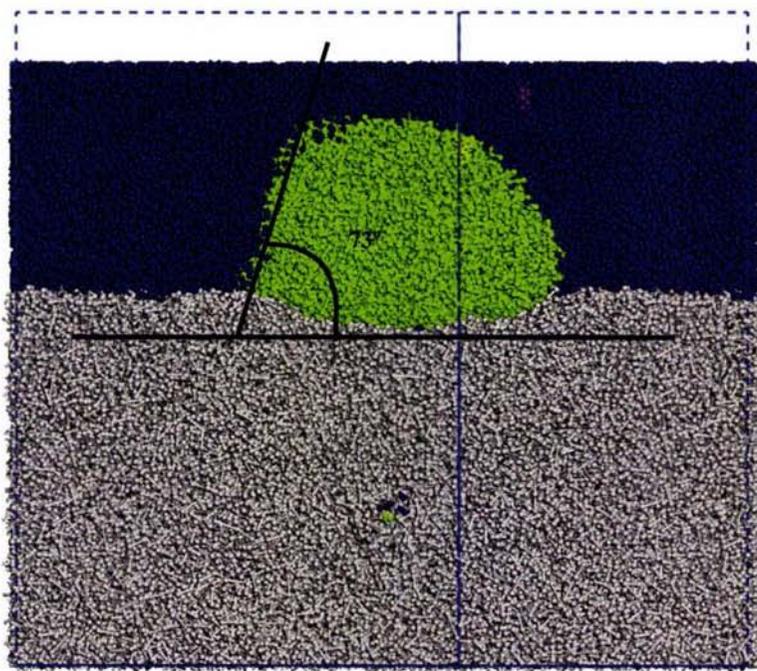


Figura 5. 10 Representación de la formación del ángulo.

El ángulo formado en la Figura 5. 10 tiene una magnitud aproximada de 73° en el sistema donde no tenemos la presencia del surfactante, se tiene el conocimiento que el surfactante se va a la interfase en un sistema líquido-líquido [46], el comportamiento de éste en donde tenemos dos líquido inmiscibles y un sólido, el efecto que presenta es totalmente lo contrario a lo que se reporta en la literatura en donde se describe que el surfactante se coloca de manera que forma una capa sobre el sólido impidiendo que el aceite se vuelva a depositar.

La simulación mesoscópica nos permite ver que el surfactante no se adhiere al sólido si no que encapsula al aceite de la misma manera podemos ver el ángulo de contacto se incrementa, lo cual nos indica que en efecto el surfactante modifica la mojabilidad del sólido hacia el dodecano, através del aumento de la solubilidad del dodecano en la fase acuosa.

De manera que el ángulo de contacto se incrementa a un valor de 113° con respecto al valor inicial, de modo que la disminución de la tensión interfacial interviene directamente con la modificación del ángulo de contacto ya que estos dos fenómenos están íntimamente relacionados a través del número capilar el cual está dado por la ecuación

$$N_c = \frac{\mu v}{\sigma_{w/o} \cos \theta}$$

La cual describe la relación que existe entre estos dos factores. Dado lo anterior y con respecto a los resultados obtenidos mediante las simulaciones DPD, descritas las aproximaciones realizadas en nuestro caso, surge la necesidad de profundizar más en el tema para poder describir de manera más amplia la acción que tiene la intervención del surfactante en un sistema físico.

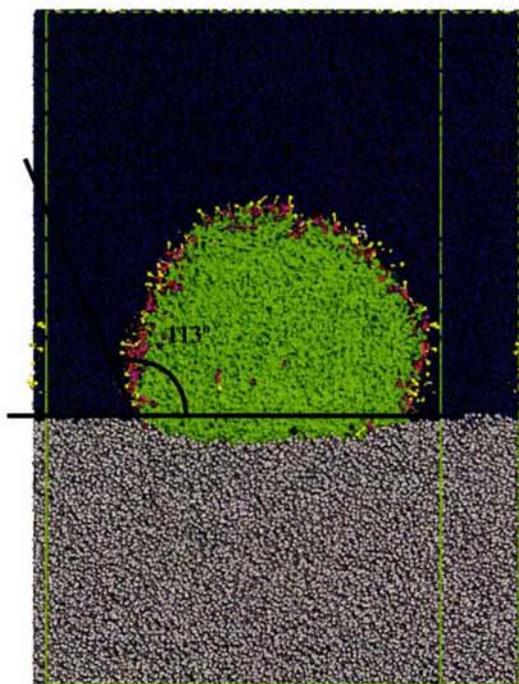


Figura 5. 10 Representación de la modificación del ángulo con el surfactante.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES.

Se investigó el efecto de inyección de un surfactante en una mezcla de agua-aceite en contacto con una roca de yacimiento petrolífero con el fin de mejorar el proceso de recuperación del aceite, es decir, se investigó mediante modelación y simulación molecular la modificación a la mojabilidad de la roca al aceite por la presencia de un surfactante en el agua. La metodología teórica propuesta en la presente tesis consistió en medir el ángulo de contacto de una gota de aceite sobre la superficie de la roca en presencia de agua y surfactante, a partir de la imagen virtual (en pantalla) del sistema en equilibrio estático agua-surfactante-aceite-roca obtenida mediante simulaciones computacionales de dinámica mesoscópica, es decir, de dinámica realizada en una escala intermedia entre microscópica (medio continuo) y nanoscópica (detalle atómico). Modelamos al surfactante, al aceite y a la roca mediante el Pentadecil Tetrapropoxy Dietoxy Sulfato de Sodio (PTDSS), el dodecano y la dolomita, respectivamente. La metodología teórica se validó calculando a partir de la dinámica mesoscópica la tensión interfacial de la mezcla inmiscible agua-dodecano, obteniendo una desviación respecto del valor experimental menor al 10%, lo que da confiabilidad en la aplicación del método en la simulación del comportamiento de los líquidos dentro del yacimiento.

En presencia del surfactante PTDSS, la simulación mesoscópica revela que la tensión interfacial entre el agua y el dodecano disminuye 33.33% respecto del valor obtenido en ausencia de aquel, lo que trae como consecuencia que la adición del surfactante incrementa el ángulo de contacto de una gota de dodecano sobre la superficie de dolomita. Asimismo, de la dinámica mesoscópica se aprecia que las moléculas de surfactante migran hacia la interfase agua-dodecano, no así hacia la superficie de la dolomita, lo que implica que la disminución de la tensión interfacial se debe al cambio de solubilidad entre los fluidos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Morales, G. C. *Las reservas de Hidrocarburos en México, PEMEX Exploración y Producción*, México D.F., 2007
- [2] Shah, D.O. *Keynote Paper Fundamental Aspects of Surfactant–Polymer Flooding, presented at European Symposium on Enhanced Oil Recovery*, Bournemouth, UK, Elsevier, Lausanne, Switzerland 1981.
- [3] <http://csse.che.ufl.edu/misc/Publications/2002/Kanicky%202.pdf> (Visitada el 14 de Enero de 2008)
- [4] <http://surface.akzonobelusa.com/bulletins/Enhanced%20Oil%20Recovery-Tech-bulletin.pdf> (Visitada el 10 de Marzo de 2008)
- [5] Sadus, R.J., *Molecular Simulation of Fluids. Theory, Algorithms and Object Orientation*, Elsevier, Hawthorn Victoria, 1999.
- [6] López–Chávez, E.; J.H., Pacheco–Sánchez, J.M., Martínez–Magadán, F. de L., Castillo–Alvarado, C. Soto–Figuroa, and I. García–Cruz, , *Methodology for Predicting the Phase Envelope of a Heavy Crude Oil and Its Asphaltene Deposition Onset*, *Petroleum Science and Technology*, **25**, 2007,19 – 39,.
- [7] Luis Vicente, C., Soto, H., Pacheco–Sánchez, J., Hernández–Trujillo, J.M., Martínez–Magadán, *Application of Molecular Simulation to Calculate Miscibility of a Model Asphaltene Molecule*, *Fluid Phase Equilibria*, **239**, 2006,100–106.
- [8]C., Soto–Figuroa, Luis Vicente, J.M., Martínez–Magadán, María–del–Rosario Rodríguez–Hidalgo, *Self-Organization Process of Ordered Structures in Linear and Star Poly(styrene)-Poly(isoprene) Block Copolymers: Gaussian Models and Mesoscopic Parameters of Polymeric Systems*, *Polymer*, **46**, 2005,7485-7493.
- [9] Salager J.L., *Recuperación Mejorada del Petróleo, Cuaderno FIRP S357-C*, Universidad de Los Andes, Merida Venezuela 2005.
- [10] Oen, P.M., Ensell-Jensen, M., Barendregt, A.A., Skojold F., North S.D.: *Early Evaluations of Oil Recovery Through Water Imbibition in a Fractured Reservoir*. *SPE Reserv. Eng.*, 1988, 17 – 22.
- [11] Karimaie, H.; Torsæter, O.; Esfahani, M.R.; Dadashpour, M.; Hashemi, S.M. *Experimental Investigation of Oil Recovery During Water Imbibition*, *Journal of Petroleum Science & Engineering*, **52**, 2006, 297 – 304
- [12] Gence, N., *Wetting Behavior of Magnesite and Dolomite Surface*, *Applied Surface Science*, **252**, 2006, 3744-3750

-
- [13] [Http://www.igme.esinternetRecursosMineralespanoramamineroHistorico93-94DOLOMIA.pdf](http://www.igme.esinternetRecursosMineralespanoramamineroHistorico93-94DOLOMIA.pdf) (visita 27 de febrero de 2008)
- [14] Aubouin, J., R. Brousse, y J.P. Lehman,. *Tratado de Geología*, Tomo 1: Petrología. Omega, Barcelona, 602 p. 1981.
- [15] [Http://petro.uniovi.es/Docencia/prs/Doc-Dolomias.pdf](http://petro.uniovi.es/Docencia/prs/Doc-Dolomias.pdf)(visita 27 de febrero de 2008)
- [16] Toral M.T., *Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Disperses*, URMO, Bilbao España, 1973
- [17] [Http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension](http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension) (visitada el 21 de Abril de 2008)
- [18] Sears, F.W., Zemanski, M.W., *Física Universitaria*, 2ª ed., Addison Wesley, 1955
- [19] [Http://fing.uncu.edu.ar/catedras/industrial/fisicoquimica/archivos/fisicoquimica/adsorcion.pdf](http://fing.uncu.edu.ar/catedras/industrial/fisicoquimica/archivos/fisicoquimica/adsorcion.pdf) (visitada el 2 de Septiembre de 2008)
- [20] Salager J.L., *Adsorción y Mojabilidad, Cuaderno FIRP S160-A*, Universidad de Los Andes, Merida Venezuela 1998.
- [21] Vold J.M., *Colloid Chemistry*, The Science of Large Molecules, Small Particles, and Surfaces, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964.
- [22] Rodríguez J.L., *Sistemas Coloidales: Características Generales*, Facultad de Farmacia, Universidad de Salamanca, 1997.
- [23] Gea J.P.M., *Mojado de no Equilibrio sobre Superficies Reales*, Tesis Doctoral en Ciencias Físicas, Universidad de Granada, 2006.
- [24] Amirfazli A., S. Hänig, A. Müller, and A.W. Neuman, *Measurements of Line Tension for Solid-Liquid-Vapor System Using Drop Size Dependence of Contact Angles and Its Correlation with Solid-Liquid Interfacial Tension*, Langmuir, 16, 2000, 2024-2031.
- [25] Wenzel R.N., *Restance of Solido Surfaces to Wetting by Water*. Ind. Eng. Chem., 28 (8), 1936, 988-992.
- [26] Soto F.C., *Simulación Molecular de Copolímeros Dibloque: Morfología y Propiedades Mecánicas*, Tesis Doctoral en Ciencia y Ingeniería de Materiales, Instituto de Ingeniería en Materiales, UNAM, 2005.
- [27] Scatchard, G., *Equilibria in Non-Electrolyte Solutions in Relation to the Vapor Pressures and Densities of the Components*, Chem. Rev., 8, 321, 1931
- [28] Hildebrand, J. H., *Solubility*, J. Am. Chem. Soc., 38, 1452, 1916.
- [29] Hildebrand, J. H., *Solubility III. Relative Values of Internal Pressures and their Practical Application*; J. Am. Chem. Soc., 41, 1067, 1919.

-
- [30] Hildebrand, J.H., Prausnitz, J.M., Scott, R.L., *Regular and Related Solutions, van Nostrand*, New York, 1970.
- [31] Kolman J.M.V.A., and Hoogerbrugge P.J., *Dynamic Simulation of Hard-Sphere Suspensions Under Steady Shear*. Europhys Letters, **21**, 1993, 363-368.
- [32] Hoogerbrugge P.J. and Kolman J.M.V.A., *Simulating Microscopic Hydrodynamics Phenomena with Dissipative Particle Dynamics*, Europhys Letters, **19**, 1992, 155-160
- [33] Frenkel D. and Berend S., *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed., San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo. 2002.
- [34] Lowe C.P., *An Alternative Approach to Dissipative Particle Dynamics*, Europhys Letters, **47**, 1999, 145-151.
- [35] Español P. and P.B. Warren, *Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics*, Europhys Letters, **30**, 1995, 191 – 196.
- [36] Van Kampen N.G. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam, 1980
- [37] Masters A.J. and P.B. Warren, *Kinetic Theory for Dissipative Particle Dynamic: The Importance of Collisions*. Europhys Letters, **48**, 1999, 1-7.
- [38] Marsh C.A., G. Backx, and M.H. Ernst, *Static and Dynamics Properties of Dissipative Dynamics: The Importance of Collisions*, Phys. Rev. E., **56**, 1997, 1676-1691.
- [39] Groot, R.D., and P.B. Warren, *Dissipative Particle Dynamics: Bridging the Gap Between Atomic and Mesoscopic Simulation*, J. Chem. Phys., **107**, 1997, 4423-4435.
- [40] Pagonabarra I., M.H.J. Hagen, and Frenkel D., *Self-Consistent Dissipative Particle Dynamics*. Europhys Letters, **42**, 1998, 377-382.
- [41] Hockney R.W. and J.W. Eastwood, *Computer Simulations Using Particles*, McGraw-Hill, New York, 1981.
- [42] Nijmeijer M.J.P., A.F. Bakker, C.Bruin, and J.H. Sikkenk, *A Molecular Dynamics Simulations of the Lennar-Jones Liquid-Vapor Interface*. J. Chem. Phys., **89**, 1988, 3789-3792.
- [43] Milter, J., Austad T., *Chemical Flooding of Reservoirs 7. Oil Expulsion by Spontaneous Imbibition of Brine With and Without Surfactant in Mixed-Wet, Low Permeability Chalk Material*, Colloids and Surfaces, **117**, 1996, 109-115

-
- [44] Susana Z., Rodríguez J., and López de Ramos A. L. , *Interfacial Tension of Alkane + Water Systems*, J. Chem. Eng., 46, 2001, 1086-1088
- [45] Maiti A. and Simon Mc., *Bead-Bead Interaction Parameters in Dissipative Particle Dynamics: Relation to Bead-Size, Solubility Parameters, and Surface Tension.*, 120 (3), 2004, 1594-1601.
- [46] Salager J.L., *El Mundo de los Surfactantes, Cuaderno FIRP S311-A*, Universidad de Los Andes, Merida Venezuela, 1992.