



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

DESORCIÓN DE DECANO DE SUPERFICIES SÓLIDAS EN PRESENCIA DE
DODEC-2-EN-1-SULFONATO DE SODIO (AOS), DODECIL COCO AMIDO
PROPIL BETAINA Y SUS MEZCLAS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. CARLOS GILBERTO ARANDA BRAVO

DR. HÉCTOR DOMÍNGUEZ CASTRO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MÉXICO D.F., SEPTIEMBRE DE 2015



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

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DESORCIÓN DE DECANO DE SUPERFICIES SÓLIDAS EN PRESENCIA DE
DODEC-2-EN-1-SULFONATO DE SODIO (AOS), DODECIL COCO AMIDO
PROPIL BETAINA Y SUS MEZCLAS**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. CARLOS GILBERTO ARANDA BRAVO

**DR. HÉCTOR DOMÍNGUEZ CASTRO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**



México, D. F., septiembre de 2015

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por todos los momentos entrañables que he vivido en sus magníficas instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), institución que me otorgó una beca para realizar estudios de Doctorado (número de becario: 195727).

Al Posgrado en Ciencias Químicas (UNAM), por todo el apoyo que recibí para obtener mi grado de Maestro en Ciencias Químicas y por permitirme seguir soñando en la obtención de un logro personal que ha sido anhelado por mí desde hace mucho tiempo.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM), por darme la oportunidad de cursar la Licenciatura en Química.

A la Escuela Nacional Preparatoria #7 “Ezequiel A. Chávez” (UNAM), lugar donde tuve la oportunidad de convertirme en Universitario.

A mi tutor principal el Dr. Héctor Domínguez Castro, por la paciencia que me tuvo a lo largo de este proyecto.

Al Dr. José Guillermo Méndez Bermúdez, por el apoyo, la paciencia, la disponibilidad, las discusiones de trabajo y las ganas de ayudar de la mejor manera, a mí y a todos los compañeros del grupo de Simulación Molecular del Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM).

Al Dr. Rafael Herrera Nájera, por su apoyo, orientación y consejos que me ha brindado desde que estudie en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (UNAM).

A los miembros de mi jurado, les agradezco el tiempo dedicado para la revisión de este trabajo, al igual que sus observaciones que me ayudaron a mejorar mi proyecto de tesis.

Al laboratorio de Termodinámica de Altas Presiones del Instituto Mexicano del Petróleo (LTAP-IMP), por permitirme desarrollar técnicas experimentales en sus instalaciones.

Este trabajo se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM), Departamento de Reología y Mecánica de Materiales, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Distrito Federal, México. Bajo la tutoría principal del Dr. Héctor Domínguez Castro.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en los siguientes congresos:

- Tercer congreso de la Red Temática de Materia Blanda, el nombre del trabajo fue “Estudio computacional de desorción de decano sobre grafito por medio de una mezcla de alfa olefin sulfonato de sodio/cocoamidopropil betaina, en la Ciudad de San Luis Potosí en noviembre 2014.
- 6th Meeting on Molecular Simulations: From simple fluid to chemical reactions, el nombre del trabajo fue “Computational simulation of decane desorption on graphite by sodium alpha olefin sulphonate/cocoamidopropil betaine mixture, en la Ciudad de México en diciembre de 2014.

La referencia bibliográfica producida en esta investigación es:

- Carlos G. Aranda-Bravo, José G. Méndez-Bermúdez, Héctor Domínguez, *Molecular Liquids* 200 (2014) 465–473.

Índice

| | |
|--|----|
| Objetivo | 1 |
| Resumen | 2 |
| Abstract | 3 |
| Capítulo 1. Introducción | 4 |
| Capítulo 2. Marco teórico | 9 |
| 2.1. Dinámica Molecular | 11 |
| 2.1.1. Algoritmos de integración | 13 |
| 2.1.2. Condiciones iniciales | 16 |
| 2.1.4. Convención de imagen mínima | 17 |
| 2.1.5. Radio de corte | 18 |
| 2.1.6. Termostato Nosé-Hoover | 20 |
| Capítulo 3. Potencial de interacción | 22 |
| 3.1. Potenciales intramoleculares | 23 |
| 3.1.1. Potencial de enlace | 23 |
| 3.1.2. Restricciones para la distancia | 24 |
| 3.1.3. Potencial de ángulo | 24 |
| 3.1.4. Potencial de ángulos diedros | 25 |
| 3.2. Potenciales intermoleculares | 26 |
| 3.2.1. Potencial de Lennard Jones | 27 |
| 3.2.2. Potencial de Coulomb | 28 |

| | |
|---|----|
| 3.3. Paquete DL_POLY 2 | 30 |
| 3.4. Perfil de densidad en dirección Z | 32 |
| 3.5. Ecuación Gibbs – Duhem | 32 |
| 3.6. Tensoactivos | 36 |
| Capítulo 4. Desarrollo Simulacional | 39 |
| Capítulo 5. Resultados simulacionales | 47 |
| 5.1. Tensoactivo AOS | 48 |
| 5.1.1. Perfil de densidad de las moléculas de decano en presencia del AOS | 50 |
| 5.1.2. Distribución del decano sobre la superficie del grafito | 51 |
| 5.1.3. Isotherma de adsorción en función del AOS | 62 |
| 5.2. Tensoactivo BETAINA | 67 |
| 5.2.1. Perfil de densidad de las moléculas de decano en presencia de la BETAINA | 68 |
| 5.2.2. Distribución del decano sobre la superficie del grafito | 69 |
| 5.2.3. Isotherma de adsorción en función de la BETAINA | 74 |
| 5.3. Mezclas tensoactivas | 78 |
| 5.3.1. Perfil de densidad de las moléculas de decano en presencia de las mezclas tensoactivas | 79 |
| 5.3.2. Distribución del decano sobre la superficie del grafito en presencia de distintas mezclas tensoactivas | 81 |

| | |
|---|-----|
| Capítulo 6. Métodos experimentales | 87 |
| 6.1. Ángulo de contacto | 88 |
| 6.2. Tensión interfacial | 90 |
| 6.2.1. Plano Selecto | 92 |
| 6.3. Edición de imágenes experimentales | 93 |
| Capítulo 7. Desarrollo experimental | 99 |
| 7.1. Ángulo de contacto | 99 |
| 7.2. Tensión interfacial | 102 |
| Capítulo 8. Resultados experimentales | 104 |
| Capítulo 9. Conclusiones | 106 |
| Apéndice A. Campos de fuerza | 108 |
| Bibliografía | 113 |
| Publicación | 117 |

Objetivo

Comprender el efecto que tiene la mezcla de un tensoactivo aniónico (el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio, AOS) y un anfotérico (la dodecil coco amido propil betaina, BETAINA) en la desorción de decano en superficies sólidas, desde los puntos de vista simulacional y experimental.

Estudiar de manera experimental el efecto que tienen el AOS y una mezcla con ratio de concentración 0.24/0.76 de AOS/BETAINA en la recuperación de hidrocarburos.

Diseñar y construir arreglos experimentales de medición de ángulo de contacto y de tensión interfacial en condiciones de alta presión y alta temperatura para estudiar líquidos puros y fluidos complejos como aceites vivos de la región de Cantarell.

Particulares

Comprender la relevancia que tienen los tensoactivos aniónico (AOS), anfotérico (BETAINA) y mezclas de AOS/BETAINA en las etapas secundarias y terciarias de recuperación de hidrocarburos.

Estudiar y comprender los factores que mejoran las propiedades de las mezclas tensoactivas y que las alejan de la idealidad.

Comprender y estudiar importancia que tiene el contra-ion en la sinergia de una mezcla de un tensoactivo aniónico (AOS) y un anfotérico (BETAINA).

Resumen

En este trabajo se realizó el estudio simulacional de la adsorción-desorción de moléculas de decano adsorbidas en una superficie sólida de grafito en presencia de distintas soluciones acuosas de tensoactivo (AOS, BETAÍNA y mezclas de ambos). El estudio fue conducido con la metodología de la dinámica molecular. La adsorción-desorción del hidrocarburo de la superficie de grafito se estudió a través de los cambios de los perfiles de densidad y la orientación de las moléculas de decano en presencia de las distintas soluciones acuosas de tensoactivos, además, se obtuvo una isoterma de adsorción de Gibbs para los tensoactivos puros. Se observó el comportamiento del sistema inicial (grafito/decano/agua) en presencia de siete distintas concentraciones de AOS, de siete distintas concentraciones BETAÍNA y de seis distintas mezclas de ambos tensoactivos. Los resultados obtenidos indican que el AOS favorece la adsorción del decano sobre la superficie de grafito y la formación de ángulos diedros *trans* del decano, mientras que la BETAÍNA no favorece la adsorción del decano y mantiene la cantidad de ángulos diedros *gauche* del decano, la mejor desorción de decano de la superficie de grafito se obtuvo con una mezcla 0.0016/0.0062 en fracción mol de AOS/BETAÍNA, es decir, un radio 0.24/0.76 de AOS/BETAÍNA el cual tiene mayor eficacia en la desorción del decano de la superficie de grafito.

En este trabajo también se presentan resultados experimentales de la reducción interfacial del sistema agua/decano en condiciones de yacimiento en presencia de una mezcla tensoactiva de AOS/BETAÍNA en un radio de 0.24/0.76, además, se presentan resultados experimentales del cambio de ángulo de contacto para el sistema formado por dolomita/decano/agua en condiciones de yacimiento en presencia de la mezcla 0.24/0.76 de AOS/BETAÍNA. El equipo experimental para realizar mediciones de ángulo de contacto en condiciones de yacimiento para “aceites vivos”, fue desarrollado por quien suscribe este trabajo, en las instalaciones del Laboratorio de Termodinámica de Altas Presiones del Instituto Mexicano del Petróleo (LTAP-IMP).

Abstract

In this work was made the simulation study of the adsorption–desorption of decane molecules on graphite surface in the presence of various aqueous solutions of surfactant (AOS, BETAINE and mixtures thereof). The study was conducted with the method of molecular dynamics. The hydrocarbon adsorption-desorption graphite surface was studied by changing the density profiles and orientation of decane molecules in the presence different aqueous surfactant solutions also adsorption isotherm was obtained Gibbs for pure surfactants. Initial system behavior (graphite/decane/water) in the presence of seven different concentrations of AOS, seven different concentrations of betaine and six different mixtures of two surfactants was observed. The results indicate that AOS favors adsorption of decane molecules on the surface of graphite and the formation of trans dihedral angles, while betaine does not favor the adsorption of decane molecules and keeps the amount of dihedral angles gauche, the best desorption of decane molecules from the graphite surface was obtained with a 0.0016/0.0062 mixture in mole fraction of AOS/BETAINE, ie within 0.24/0.76 AOS/BETAINE which is most effective in desorption of the decane molecules from surface graphite.

In this work experimental results of the reduced interfacial water/decane system are also presented in reservoir conditions in the presence of a surfactant mixture of AOS/BETAINE within 0.24/0.76, additional experimental results of angle change occur the contact system consisting of dolomite/decane/water in reservoir conditions in the presence of 0.24/0.76 mixture of AOS/BETAINE. The experimental for contact angle measurements in “live oil”, was developed by the undersigned this work at Thermodynamic of High Pressure Laboratory of the Mexican Petroleum Institute (LTAP-IMP).

Capítulo 1. Introducción

El estudio de las superficies e interfases y la modificación de las mismas con el uso de tensoactivos permite comprender mejor el comportamiento de algunos procesos industriales como: el encapsulamiento de fármacos [1], la formación de polímeros en emulsión [2], la producción de alimentos de origen cárnico [3], la recuperación de hidrocarburos [4], entre otros. La fenomenología que implica el uso de productos químicos como los tensoactivos que ayudan a compatibilizar a distintas fases líquidas, sean o no afines [5-8], involucra una serie de procedimientos y análisis físicos y químicos de gran interés actual.

Los tensoactivos son productos químicos capaces de reducir la tensión interfacial, formar emulsiones y películas delgadas, sin embargo, las mezclas de tensoactivos aniónicos y anfotéricos son usadas en varias formulaciones de detergentes porque sus propiedades son mejores que la de los tensoactivos individuales que conforman la mezcla [9-11]. Por ejemplo, las mezclas de soluciones a menudo tienen menor concentración micelar crítica (cmc) debido a una fuerte atracción entre moléculas de tensoactivos anónicos y anfotéricos en la interfase [9-18]. Un valor bajo de la cmc es benéfico en el caso de productos del cuidado del aseo e higiene personal, en particular este tipo de mezclas tensoactivas son ampliamente usadas en productos del cuidado de los niños ya que al reducir el valor de cmc no irrita la piel y ojos de los infantes [9-11].

Los tensoactivos son sustancias que en bajas concentraciones en un sistema líquido-vapor, líquido-líquido o multicomponente tienen la propiedad de ser adsorbidos sobre la superficie o interfase, que se caracterizan por reducir la tensión superficial o interfacial, de esta manera alteran marcadamente la energía libre superficial o interfacial, Rosen [12].

Los tensoactivos tienen un mercado muy amplio, por su versatilidad y por la gran aplicación que tienen en diversas industrias tales como la industria química [19], alimentos [20], farmacéutica [21], petrolera [22] y de procesos en general [23] por citar algunos ejemplos.

Existen tensoactivos en los aceites lubricantes de máquinas y motores que se encargan de abatir la fricción entre engranajes metálicos, hay tensoactivos en embutidos cárnicos donde logran compatibilizar distintos trozos de carne de diversos animales, son capaces de liberar una sustancia activa de un fármaco en el medio adecuado para ello, se encuentran en recubrimientos (pinturas y adhesivos) ya sea como materia prima o bien como modificadores de cadena en polímeros [24, 25], o como partículas desviadores de luz (partículas huecas) en pinturas de bajo costo de uso habitacional, se encuentran también en las pantallas de plasma de televisores y monitores de computadoras personales esto es posible porque al ser agregados y al ser compactadas perfectamente pueden formar una estructura cristalina que cuenta con propiedades ópticas y electrónicas adecuadas. La clasificación de los tensoactivos está dividida en tres grupos principales [12]:

1. Iónicos, son los tensoactivos que presentan una carga eléctrica en su estructura:
Catiónicos, son los tensoactivos que presentan en su cadena lipofílica una carga positiva, ejemplos de ellos son $\text{RNH}_3^+ \text{Cl}^-$ (sales de amonio con una larga cadena lipofílica R), $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$ (cloruros cuaternarios de amonio).
Aniónicos son los tensoactivos que presentan en su cadena lipofílica una carga negativa ejemplos de ellos son $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$ (jabón a partir de la grasa de animales o aceites vegetales), $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$.
2. Anfotéricos, contienen tanto cargas positivas como negativas en su estructura química, ejemplos de estas sustancias son los aminoácidos $\text{RH}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ (R = H lisina, CH_3 alanina, C_6H_5 fenilalanina, etc.) $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ (sulfobetaina).
3. No iónicos, no presentan en la terminación de su cadena una carga eléctrica aparente como en los casos de los tensoactivos iónicos, ejemplos de este tipo de tensoactivos son $\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ (monoglicérido a partir de ácidos grasos y alcoholes) $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ (alquilfenol polietoxilado).

La importancia que tienen los tensoactivos mostrados en los tres apartados anteriores dentro la química de superficies es fundamental; existen tres características importantes

relacionadas a la concentración del tensoactivo en solución. La primera característica es que el tensoactivo tiende a ser adsorbido en la región interfacial y con ello reducen significativamente la tensión interfacial de los diversos sistemas de estudio. La segunda característica de los tensoactivos es la formación de micelas, es decir, agregados que se asocian en el bulto de uno o ambos fluidos formando las tan conocidas emulsiones que pueden ser de tipo agua en aceite [26], aceite en agua [27], en Fluidos en Estado Super-Crítico (FES-C) [28]. La tercera característica de importancia que depende la concentración del tensoactivo es la formación de cristales líquidos [29, 30], que se da a partir de que el tensoactivo ocupa la región interfacial y las emulsiones tienden a formar transiciones de arreglos micelares de tipo cristalino.

La clasificación mostrada de tensoactivos, tiene variaciones ya que existen combinaciones de estas tres clases dando como resultado nuevos materiales como los tensoactivos poliméricos con carácter iónico. Un tensoactivo polimérico de tipo aniónico pueden ser formado por la funcionalización de un polímero hidrocarbonado con distintos ácidos como el sulfúrico, el nítrico o el carboxílico o bien si es funcionalizado con una amina terciaria se formará un surfactante polimérico de tipo catiónico. Los tensoactivos “geminis” son producidos por dos tensoactivos y dependiendo del tipo de precursores pueden tener características iónicas, no iónicas y/o anfotéricas.

El fenómeno de desorción de contaminantes o compuestos de superficies sólidas es importante en varios sectores industriales y de servicios, un ejemplo de ello lo constituye la industria petrolera donde las superficies sólidas limitan la extracción de hidrocarburos. Así entonces, el uso de tensoactivos permite reducir la tensión entre las fases y con ello mejorar la recuperación de hidrocarburos. Por otro lado, las mezclas de tensoactivos han demostrado que mejoran propiedades como la obtención de concentraciones micelares críticas (cmc) y la transición de emulsiones de esferas a rodillos en medios acuosos.

Varios estudios de las mezclas de tensoactivos se han llevado a cabo usando diferentes técnicas experimentales como calorimetría, rayos X, dispersión de neutrones y medición de tensión interfacial, entre otras [16-18, 31-36]. Por ejemplo Christov et al. [37] observó a

través de estudios de dispersión dinámica de luz, la transición de agregados micelares de esferas a rodillos para tensoactivos puros y para mezclas de dodecil sulfato de sodio (SDS) y la coco amido propil betaina (BETAINA). Estos autores relacionaron el fenómeno de transición de emulsiones esféricas a emulsiones tipo rodillos a una pérdida de entropía que ocurre preferencialmente en la concentración 0.24/0.76 de SDS/BETAINA (debido a que decrece la cmc del sistema) que se compensa por la ganancia en la interacción energética entre las moléculas. Danov et al. [38] realizaron determinaciones experimentales de la tensión superficial del SDS, BETAINA y mezclas de ambos y encontraron una cmc menor a la razón de concentraciones 0.25/0.75 de SDS/BETAINA.

Con la aparición de las computadoras y el desarrollo en la fabricación de procesadores cada vez más eficientes, la ciencia se ha involucrado cada vez más en el campo de las simulaciones computacionales, estas herramientas permiten obtener información de diversos sistemas en condiciones de difícil acceso o bien inviables económicamente para su realización experimental. En este trabajo se abordó el tema de la desorción de hidrocarburos (decano) de superficies sólida (grafito) a través del uso de soluciones de tensoactivos aniónico (AOS), anfotérico (BETAINA) y mezclas de ambos, desde un punto de vista molecular a través de la metodología de dinámica molecular.

Varias investigaciones se han realizado usando simulación computacionales las cuales han demostrado ser una poderosa herramienta para investigar sistemas complejos. Por ejemplo Hu et al. [39] han usado dinámica molecular para estudiar la adsorción de tensoactivos anfotéricos (dodecil sulfobetaina) y cationes divalentes (calcio y magnesio) sobre una superficie de silica. Liu et al. [40] han investigado la desorción de decano sobre una superficie de silica en una dilución acuosa de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) a través de la formación de canales de agua sobre el aceite para realizar la desorción del decano.

Otros ejemplos de estudios simulacionales que involucran fenómenos de superficie como la mojabilidad lo realizó Lopez-Chavez et al. [41]. Estos autores calcularon la energía de adsorción de distintos fluidos sobre una superficie de dolomita. Otro ejemplo, fue el estudio

realizado por Vaibhaw Kumar y Jeffrey R. Errington [42], quienes estudiaron la mojabilidad del agua en distintas superficies sólidas a través del cambio de ángulo de contacto. Iglauer et al. [43], realizaron estudios del cambio de ángulo de contacto de agua y de algunas soluciones salinas depositadas sobre una superficie de cuarzo en función de la presión de una atmosfera inerte de CO₂.

El presente trabajo [44], tiene una componente novedosa porque se ha estudiado la adsorción-desorción de moléculas de decano adsorbidas sobre una superficie de grafito en presencia de distintas soluciones acuosas de AOS, BETAINA y varias mezclas de ambos tensoactivos.

Para realizar el estudio simulacional fue necesario construir el campo de fuerza para las estructuras químicas del AOS y BETAINA que permitió estudiar el fenómeno de adsorción-desorción de decano de una superficie sólida de grafito. Los principios de la dinámica molecular están descritos en los capítulos segundo y tercero, el desarrollo simulacional está descrito en el cuarto capítulo, los resultados obtenidos con la dinámica molecular se encuentra en el quinto capítulo.

El tensoactivo aniónico empleado en este trabajo fue el dodec-2-en-1-sulfonato de sodio (AOS). Este tensoactivo tiene alta compatibilidad con aguas duras (es decir iones de calcio y magnesio), además, tiene buenas propiedades de espumación y es biodegradable [12, 45]. Por otro lado el tensoactivo anfotérico empleado en este trabajo fue la BETAINA porque mejora las propiedades de adsorción y micelización de los tensoactivos aniónicos [37, 38].

Con el fin de poder corroborar nuestros datos simulacionales se realizaron también algunos experimentos de desorción de hidrocarburos, para ello se realizaron dos técnicas experimentales: variación del ángulo de contacto, tensión interfacial. Las técnicas experimentales que fueron ocupadas en este trabajo están descritas en el capítulo sexto, el desarrollo y equipo experimental se encuentran descritos en el capítulo séptimo, los resultados experimentales están en el capítulo octavo de este trabajo.

Los resultados simulacionales obtenidos en este trabajo muestran correspondencia fenomenológica con los resultados experimentales.

Capítulo 2. Marco teórico

La ciencia se ha basado en dos enfoques clásicos, por un lado están los experimentos en un laboratorio, los cuales han permitido obtener mediciones de las propiedades de un determinado sistema expresadas en forma numérica. Por otro lado están los modelos teóricos, usualmente bajo la forma de ecuaciones matemáticas cuya finalidad es proporcionar una descripción adecuada del sistema estudiado. En general la validez de un modelo depende de la comparación de sus resultados con los de un sistema experimental formal.

Con el desarrollo de la computación (principalmente en el desarrollo de procesadores, que permiten realizar cálculos e iteraciones complejas en un menor tiempo) surgió una nueva herramienta en la ciencia para estudiar los fenómenos de la naturaleza, las simulaciones por computadora. Es claro que la aparición de las simulaciones por computadora ha influido en el desarrollo de las áreas tradicionales de la ciencia. Por ejemplo, como una consecuencia de las nuevas capacidades de cálculo disponibles, los modelos teóricos tienen que ser más detallados y su validación puede ser más rigurosa.

Por otro lado, las simulaciones por computadora permiten trabajar bajo condiciones de un sistema, las cuales en ocasiones no es posible alcanzar experimentalmente (por ejemplo, temperaturas y presiones extremas). Es por esto que las simulaciones computacionales están dando cada vez más resultados importantes con respecto a las propiedades de diferentes sistemas a nivel molecular.

Los dos tipos de simulación clásica por computadora más populares son el de Monte Carlo (MC) y de Dinámica Molecular (DM). En la técnica MC un número de moléculas (o iones o partículas) son colocadas dentro de una celda de simulación. Entonces, una molécula, que se toma aleatoriamente, se mueve a una posición diferente (también escogida aleatoriamente) mediante una probabilidad dada por las leyes de la mecánica estadística. El algoritmo computacional determina entonces si se acepta o se rechaza ese movimiento

dependiendo del aumento o la disminución de la energía [46]. Este proceso se repite muchas veces para todas las partículas del sistema hasta que el sistema ha alcanzado el equilibrio termodinámico.

Dinámica Molecular (DM), es una técnica que analiza la evolución en el tiempo de los movimientos moleculares utilizando como base la mecánica clásica de las leyes de Newton. En la DM se aplica una fuerza a cada una de las moléculas que interaccionan con las demás moléculas, posteriormente al resolver las ecuaciones de movimiento de Newton se determina la forma en que las moléculas se mueven con respecto a la fuerza aplicada.

Este cálculo se realiza simultánea y continuamente para todas las moléculas dentro de la celda que se está simulando, por lo cual las trayectorias de las partículas pueden ser seguidas en el espacio y en el tiempo. En el equilibrio termodinámico una simulación de DM siempre debe dar el mismo resultado final que una de MC, ya que ambos procesos de modelación son deterministas.

Por otro lado, la Dinámica Molecular puede darnos una mayor información para estudiar fenómenos dinámicos, es decir, sistemas que dependen del tiempo, sistemas que están fuera de equilibrio y otros fenómenos de transporte que no pueden ser estudiados con Monte Carlo.

La veracidad de los resultados en DM dependen del uso de modelos y potenciales de interacción adecuados que con frecuencia son establecidos mediante una comparación con experimentos reales. Por lo tanto las simulaciones pueden representar una conexión entre la teoría y los experimentos.

La versatilidad de las simulaciones por computadora ha hecho que éstas sean utilizadas para estudiar diversos sistemas, por ejemplo, el NaCl se ioniza en agua [47] hasta las interacciones de polímeros [48] y proteínas [49].

En la actualidad las ciencias básicas como la física, la química, la biología y las ramas interdisciplinarias de éstas, han adaptado a las simulaciones computacionales como una

herramienta útil y en ocasiones necesaria para la comprensión de diversos fenómenos que interesan sus concepciones desde niveles moleculares.

En el campo de la física, se han realizado estudios de mecánica estadística [50], materia condensada [51], teoría de campos [52]. La Dinámica Molecular se ha utilizado también para estudiar propiedades físicas solutos y solventes en soluciones en diversas fases [53].

En el campo de la química se han desarrollado técnicas de simulación para profundizar o complementar el estudio de sistemas como: la ionización de las sales, la separación de compuestos orgánicos, el transporte de fluidos a través de membranas permeables o semi-permeables y la construcción de diagramas de fase para fluidos puros y mezclas [54, 55].

En el campo de la biología se han desarrollado estudios de relevancia para incrementar el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas de las macromoléculas como las proteínas y ácidos nucleicos (ADN y ARN) [56, 57], que ha auxiliado el constitución del proteoma y genoma de diversos seres vivos. Mediante un modelo computacional adecuado no sólo se pueden reproducir experimentos de laboratorio sino que también es posible probar modelos teóricos (por ejemplo, potenciales de interacción entre átomos o moléculas específicas) en rangos de parámetros que debido a limitantes tecnológicas pueden ser literalmente imposibles de llevarse a cabo experimentalmente.

De esta forma, la simulación computacional se ha convertido en una herramienta de cálculo esencial, tanto para estudios teóricos como para experimentales.

2.1. Dinámica Molecular

Desde hace algunas décadas las simulaciones computacionales se han convertido en una herramienta fundamental o estrategita en la ciencia, la tecnología y en desarrollo de la humanidad. Las simulaciones computacionales permiten el estudio, el análisis y la vialidad de un proceso determinado.

La Dinámica Molecular basa su principio en resolver las ecuaciones de movimiento de las partículas que constituyen el sistema. Cuando se tiene un sistema con N partículas interactuando unas con otras a través un potencial de interacción, las trayectorias de las partículas involucradas en el sistema se pueden hallar resolviendo las ecuaciones de movimiento de Newton.

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}(i) \quad 2.1$$

donde m_i es la masa de la partícula i y $\mathbf{f}(i)$ es la fuerza total ejercida sobre la partícula i y $\ddot{\mathbf{r}}_i$ es la aceleración en la partícula i .

La fuerza que actúa sobre una partícula depende de la posición del resto, así entonces, las ecuaciones de movimiento de todas las partículas están acopladas. En general las fuerzas que actúan sobre un sistema de partículas se deben a potenciales descritos de la siguiente forma [58]:

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{j>i}^N u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{j>i>k}^N u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots + \sum_{j>\dots>n}^N u_n(\mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n) \quad 2.2$$

donde u_2 es la contribución debida al potencial intermolecular entre dos partículas, y u_3 es la contribución del potencial intermolecular entre tres partículas, y así conforme el número de moléculas o partículas que conforman al sistema de estudio. La mayor contribución de la energía potencial ocurre entre dos partículas próximas entre sí, por esta razón los términos $u_3 \dots u_n$ de la ecuación 2.2 suelen despreciarse. De esta manera las fuerzas que actúan sobre las partículas del sistema se pueden tratar por potenciales de pares $U(\mathbf{r}_{ij})$.

$$\mathbf{F}_{ij} = -\frac{dU(\mathbf{r}_{ij})}{d\mathbf{r}_{ij}} \quad 2.3$$

La ecuación 2.3 es el resultado simulacional a través de la metodología de la dinámica molecular que depende de un adecuado potencial de interacción de partículas $U(\mathbf{r}_{ij})$, que

se obtiene a partir de las interacciones existentes entre las partículas de todo el sistema de estudio.

2.1.1. Algoritmos de integración

Uno de los métodos para resolver las ecuaciones 2.1 y 2.3 es el de diferencias finitas. El método de diferencias finitas consiste en calcular las posiciones y las velocidades a un tiempo $t + \Delta t$, donde Δt es un intervalo de tiempo finito, durante el cual las fuerzas que actúan sobre las partículas son constantes. De esta manera las ecuaciones de movimiento se resuelven paso a paso integrándolas a cada intervalo Δt .

En general, en el método de diferencias finitas se toman como base un desarrollo en series de Taylor de la variable a propagar, por ejemplo la variable x de la posición puede expresarse de la siguiente manera:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \dots + \frac{1}{n!} \frac{d^n x(t)}{dt^n} \Delta t^n \quad 2.4$$

Esta serie debe de acortarse para utilizarse de una manera sencilla, aunque este modo de utilizar la ecuación 2.4 produce un error del orden de $(\Delta t)^{n+1}$. De esta manera se puede observar que el error de truncamiento depende del tamaño del tiempo de integración, esto implica que un paso de tiempo pequeño no permite que los errores se amplifiquen, además las magnitudes físicas fluctúan en torno al valor inicial.

Cuando las alteraciones entre partículas están descritas por un potencial continuo las soluciones a las ecuaciones de movimiento están dadas por las series de Taylor alrededor de la posición $r_i(t)$ en los tiempos Δt y $-\Delta t$. Este algoritmo de integración de las ecuaciones de movimiento fue propuesto por Verlet [59].

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

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t)\Delta t + \frac{a_i(t) \Delta t^2}{2} - \dots \quad 2.6$$

donde Δt , es el tiempo de integración (time – step), es decir, es el cambio de tiempo le toma a una partícula recorrer una distancia igual a su propio diámetro y a_i es la aceleración de la partícula y se calcula utilizando la masa m_i de la partícula y la fuerza (el gradiente del potencial).

Sumando las dos ecuaciones resultantes y reagrupando los términos se obtiene una nueva posición.

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + a_i(t)\Delta t^2 \quad 2.7$$

Una vez obtenida la nueva posición se vuelve a calcular el potencial y se obtiene una nueva fuerza, y por lo tanto, una nueva aceleración la cual sirve para conocer la nueva posición de la partícula con la ecuación 2.7.

Restando las ecuaciones 2.5 y 2.6, se obtendrá una expresión para la velocidad,

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2 \Delta t} \quad 2.8$$

La velocidad v en este caso sirve para calcular la energía cinética del sistema, y sumada a la energía potencial se obtendrá la energía total del sistema. Estos cálculos son realizados en una simulación de dinámica molecular para todas las partículas del sistema. Un paso o un ciclo en dinámica molecular consisten en mover una partícula o todas las partículas, respectivamente de un tiempo t a un tiempo $t + \Delta t$.

Varias modificaciones al método de Verlet han sido propuestas y una de ellas es el algoritmo de “Leap-Frog” (salto de rana o paso medio) [58, 60, 61]. En las siguientes dos ecuaciones se presenta el algoritmo salto de rana:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) v \Delta t \quad 2.9$$

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + a(t) \Delta t \quad 2.10$$

Las cantidades almacenadas son las posiciones actuales $r(t)$, la aceleración $a(t)$ y la velocidad media $v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right)$. La ecuación de velocidad (ecuación 2.10) se implementa primero, y los saltos de velocidades sobre las coordenadas dan los valores del siguiente medio paso $v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)$. Durante este paso, las velocidades actuales pueden ser calculadas, como se muestra a continuación:

$$v(t) = \frac{1}{2}\left(v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right)\right) \quad 2.11$$

La obtención de la velocidad es necesaria para calcular el valor de la energía cinética y potencial en el tiempo t , así como cualquier otra cantidad que requiera posición y velocidad en el mismo tiempo. Un paso o un ciclo en dinámica molecular consisten en mover una partícula o todas las que constituyen el sistema de un tiempo t a un tiempo $t + \Delta t$. En la siguiente figura se muestra como se realiza el procedimiento de integración por método de salto de rana.

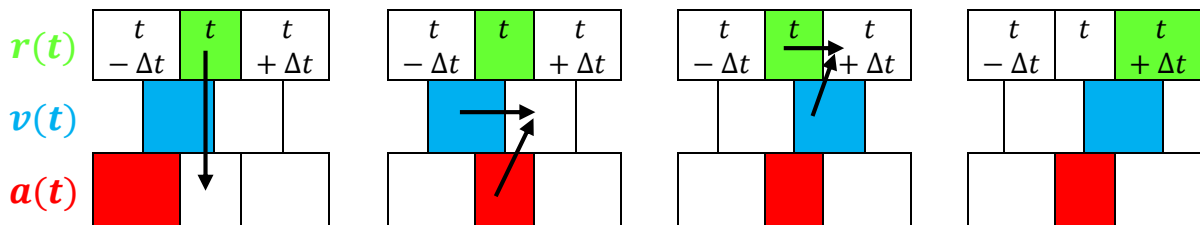


Figura 2.1. Método de integración finita de salto de rana.

El proceso en el método de salto de rana se hace recurrente desde la ecuación 2.9 hasta la ecuación 2.11 la eliminación de las velocidades de estas ecuaciones muestra que el método de salto de rana es equivalente al algoritmo de Verlet.

2.1.2. Condiciones iniciales

En la simulación por el método de dinámica molecular es necesario definir las posiciones de las partículas del sistema, estas posiciones pueden ser aleatorias al inicio, es decir, las configuraciones iniciales pueden comenzar con estructuras bien definidas o bien de manera aleatoria en la cual se ha identificado una mínima energía del sistema.

Cuando se han asignado las posiciones iniciales a las partículas que constituyen el sistema es necesario especificar las velocidades iniciales que requieren las partículas. Se puede partir desde una velocidad de cero o bien a partir de un ajuste en la distribución de Boltzmann [58, 63].

2.1.3. Condiciones periódicas de frontera

El tamaño de los sistemas a simular es importante en la obtención de resultados consistentes. Por ejemplo cuando se realizan simulaciones con un número pequeño de partículas se presentan problemas en la interfase que pueden alterar los resultados. Una manera de evitar el problema es implementar la técnica de condiciones periódicas de frontera.

Esta técnica coloca al sistema dentro de una celda (celda central) y se le rodea por replicas iguales a ella (celdas imágenes) para formar una red infinita. Las celdas imágenes contienen el mismo número de partículas. A lo largo de la simulación las celdas imagen se mueven imitando a la celda central, esto es, cuando una partícula de la celda central abandona la celda por alguna de sus caras, su imagen entra por la cara opuesta (ver figura 2.2). De esta manera el sistema de no tiene paredes físicas, evitando los efectos de traslepe y manteniendo el número de partículas constante.

2.1.4. Convención de imagen mínima

Considerando potenciales aditivos, se debe calcular la fuerza de la partícula 1 con respecto a las restantes, la de la partícula 2 con las restantes y así sucesivamente. En un sistema de N partículas, para calcular la fuerza de una partícula con respecto a las demás se tienen $N - 1$ interacciones.

Para un sistema donde se emplean condiciones periódicas de frontera, se deben considerar también las interacciones de la partícula 1 con las imágenes del sistema. Este proceso se debe realizar con todas las demás partículas del sistema de simulación, es decir, con la molécula 2, 3, 4, ... N . En la figura 2.2 se muestra la representación de las condiciones periódicas de frontera [58].

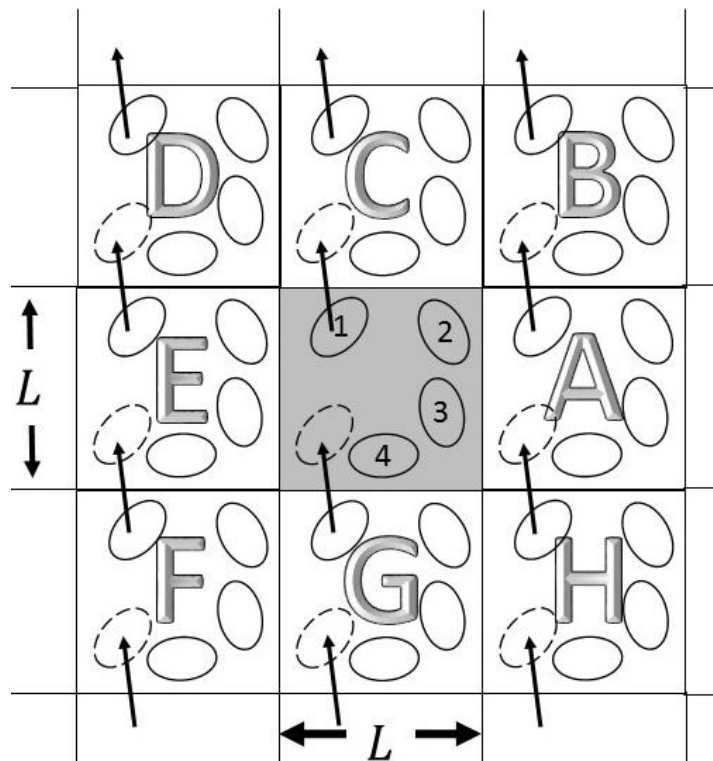


Figura 2.2. Condiciones periódicas de frontera para las partículas centrales de caja.

Así entonces, se obtiene una suma infinita de interacciones que consume un tiempo infinito de cómputo. Sin embargo, para potenciales de corto alcance como los de tipo Lennard-Jones, es posible cortar la suma de estos términos, a través de una convención mínima de imagen.

El proceso es construir una caja de iguales dimensiones a la de la caja original centrada en la partícula. De esta manera la partícula interactúa solo con las partículas cercanas a ella, que pueden ser de su misma caja o de las partículas de la caja imagen. La distancia de interacción entre partículas es conocida como el radio de corte.

2.1.5. Radio de corte

Este es un concepto muy importante dentro de las simulaciones por computadora. Se refiere a un límite para calcular las interacciones de las partículas. La interacción que tenga cada partícula con sus vecinos más cercanos será mayor que la que tendrá con sus siguientes vecinos y mucho mayor de la que tendrá con sus vecinos más lejanos. Así entonces, la mayor contribución a la energía potencial total proviene de las interacciones con las partículas más cercanas.

En la figura 2.3, se muestra una representación del radio de corte.

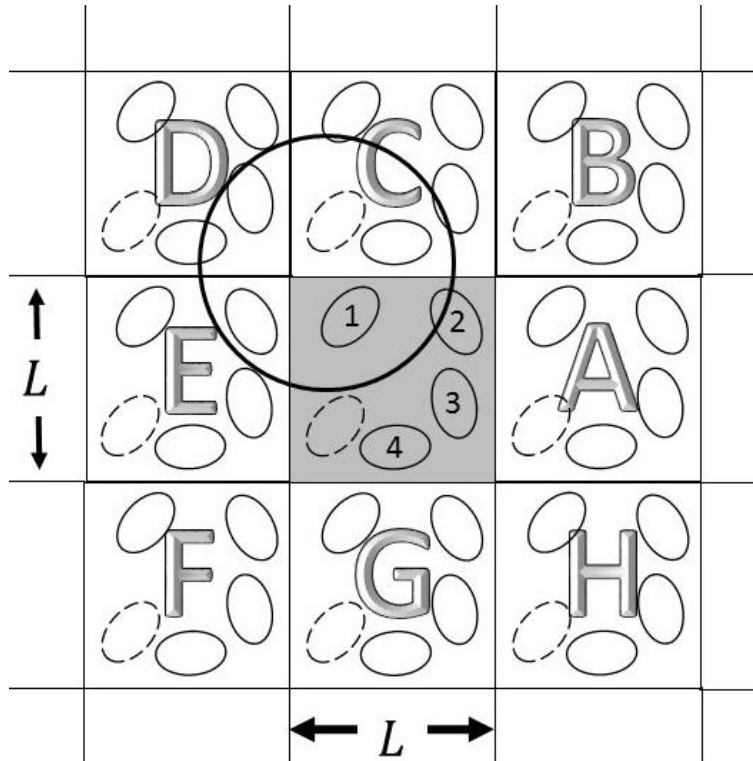


Figura 2.3. Radio de corte.

El radio de corte es la interacción de una partícula con los vecinos que están dentro de una esfera de radio r_c centrado en la partícula. Por lo cual afuera de esta esfera las interacciones se consideran nulas. A esta distancia de corte el potencial se trunca, es decir, no se evalúan las interacciones entre pares de partículas separadas por distancias mayores y el potencial no se calcula en la totalidad del sistema sino solamente dentro del radio de corte r_c , y se hace cero para distancias mayores. Entonces, por ejemplo, el potencial de Lennard-Jones se puede escribir de la siguiente forma [58],

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad 2.12$$

Es importante decir que al usar potenciales con un radio de corte, las propiedades termodinámicas pueden diferir de aquellas calculadas con el potencial completo. De hecho, se ha observado que el diagrama de fases de un fluido simple (Lennard-Jones), se ve modificado dependiendo del tamaño del corte que se usa para el potencial. Es necesario entonces introducir las correcciones pertinentes a dichas propiedades. El radio de corte r_c adecuado se elige conociendo la naturaleza de las interacciones. Disminuye el tiempo de cálculo debido a que el número de interacciones a evaluar disminuye, pero también debe ser elegido considerando que las interacciones que no se cuantificarán no alteren de forma significativa el valor del potencial de interacción.

La mayoría de las cantidades físicas de interés se hallan bajo las condiciones de los ensambles termodinámicos NVT y NPT, y se utilizan para mantener algoritmos específicos para mantener las simulaciones en temperatura y/o presión constante.

2.1.6. Termostato Nosé-Hoover

Para realizar una modelación en dinámica molecular es necesario mantener la temperatura como una constante en un ensamble canónico NVT (número de partículas, volumen y temperatura). Los valores de temperatura están relacionados a la energía cinética debido al momentum de las partículas como se muestra a continuación:

$$T = \frac{2 E_{cinética}}{3 N k_B} = \frac{1}{3 N k_b} \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{m_i} \quad 2.13$$

donde p_i es el momentum de la particular i , m_i es la masa de la partícula i , k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, N es el número de partículas.

En dinámica molecular una temperatura promedio del sistema se mantiene próxima a la temperatura requerida (T_{ext}). Cuando se hace esto las ecuaciones de movimiento se modifican con un ensamble canónico (NVT). El paquete DL_POLY 2 (ver sección 3.3) incluye

tres tipos de termostatos: Nosé-Hoover [63a], Berendsen [63b], y las condiciones de Gauss [63c]. De éstos, sólo el algoritmo Nosé-Hoover genera trayectorias en el ensamble canónico (NVT).

En el algoritmo Nosé-Hoover [63a] las ecuaciones de movimiento de Newton se modifican de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\frac{dr(t)}{dt} &= v(t) \\ \frac{dv(t)}{dt} &= \frac{F(t)}{m} - \chi(t) v(t)\end{aligned}\tag{2.14}$$

El coeficiente de fricción (χ) es controlado por la ecuación diferencial de primer orden

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{N_f k_B}{Q} (T(t) - T_{ext})\tag{2.15}$$

donde Q es el termostato efectivo de masa y es igual a $N_f k_B T_{ext} \tau_T^2$; N_f es el número de grados de libertad del sistema, k_B constante de Boltzmann, T_{ext} es la temperatura externa del sistema, τ_T es una constante específica de tiempo normalmente en el rango de 0.5 a 2 ps (pico segundos), y $T(t)$ es la temperatura del sistema en el tiempo t .

Capítulo 3. Potencial de interacción

Como se mencionó en el capítulo anterior, la principal contribución de energía potencial se debe al potencial intermolecular entre dos partículas. Por lo tanto, la energía potencial total de un sistema de N partículas esféricas, sin estructura interna, se encuentra dado por:

$$U(r^N) \approx \sum_{i>j} u_2(r_{ij}) \quad 3.1$$

donde $r_{ij} = |r_{ij}|$ es la distancia relativa entre las partículas i y j , y $r_{ij} = r_j - r_i$ es el vector de posición relativa.

Para sistemas complejos, donde se realizan simulaciones de moléculas con sus átomos, no solo se consideran potenciales entre las moléculas, sino que se deben considerar los potenciales entre los átomos de una misma molécula. De esta manera, los potenciales de interacción se dividen dos tipos de contribuciones, las intramoleculares y las intermoleculares:

$$U(r) = U_{intra}(r, \theta, \phi) + U_{inter}(r) \quad 3.2$$

donde U_{intra} es el potencial intramolecular que representa la interacción entre átomos de una misma molécula y U_{inter} es el potencial intermolecular que representa la interacción que tiene una molécula con otras diferentes. Existen varios potenciales intermoleculares e intramoleculares utilizados para determinar la energía configuracional total de un sistema molecular. La representación de estos potenciales es lo que se conoce como campos de fuerza.

$$\begin{aligned}
 U(r_1, r_2, \dots, r_N) = & \sum_{U_{enlace}}^{N_{enlace}} U_{enlace}(i_{enlace}, r_a, r_b) + \sum_{U_{ángulo}}^{N_{ángulo}} U_{ángulo}(i_{ángulo}, r_a, r_b, r_c) \\
 & + \sum_{U_{dihedro}}^{N_{dihedro}} U_{dihedro}(i_{dihedro}, r_a, r_b, r_c, r_d) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U_{par}(i, j, |r_i - r_j|)
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

Donde los tres términos del lado derecho de la igualdad representan al potencial intramolecular y el último término representa al potencial intermolecular. Los potenciales intramoleculares permiten representar las configuraciones moleculares de una o de varias estructuras químicas.

3.1. Potenciales intramoleculares

Los grados de libertad considerados para este tipo de potenciales, son la longitud de enlace, el ángulo de enlace que se forman con tres átomos consecutivos de una molécula y el ángulo de torsión que se forma entre los planos de cuatro átomos consecutivos de una molécula.

3.1.1. Potencial de enlace

Este tipo de potenciales describe la distancia que hay entre dos átomos consecutivos de una molécula como se muestra en la siguiente figura:

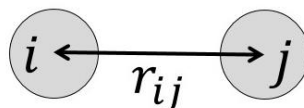


Figura 3.1. Representación del vector de enlace interatómico.

Existen una gran variedad de potenciales de enlace [58, 62, 64], como el potencial armónico que fue utilizado en este trabajo y que se muestra en la siguiente ecuación:

$$U(r_{ij}) = \frac{k_r}{2} (r_{ij} - r_0)^2 \quad 3.4$$

Donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , r_0 es la distancia de equilibrio y k_r es la constante de vibración.

3.1.2. Restricciones para la distancia

La simulación de una molécula presenta una rigidez alta y por lo tanto se pueden despreciar vibraciones entre átomos, los potenciales de enlace se pueden fijar a un valor de r_0 , de esta forma el potencial de enlace en los átomos de una molécula estarán a la misma distancia. Las fuerzas tipo Van Der Waals y electrostáticas permanecerán en el par de átomos interactuando con el resto de las moléculas [58].

3.1.3. Potencial de ángulo

Este potencial indica la apertura que tiene un conjunto de tres átomos consecutivos y la geometría que conservan las moléculas en el espacio. En la figura 3.2 se representa el ángulo de enlace, que en este trabajo es el potencial angular.

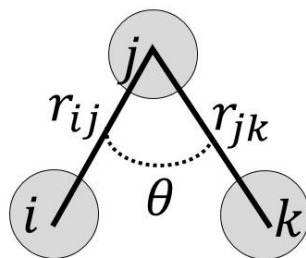


Figura 3.2. Representación de un ángulo de enlace, formado por tres distintos átomos consecutivos en una molécula.

Existen una gran variedad de potenciales de ángulo, uno de los que mejor representa los efectos de estiramiento rotación (bending y stretching) es el potencial de armónico y cuya ecuación es la siguiente:

$$U(\theta_{ijk}) = \frac{k_r}{2} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad 3.4$$

donde θ_{ijk} es el ángulo de enlace en los átomos i , j y k , θ_0 es el ángulo de equilibrio y k_r es la constante de vibración [58, 62, 64].

3.1.4. Potencial de ángulos diedros

Estos potenciales describen las interacciones derivadas de las fuerzas de torsión en las moléculas, también son conocidos como potenciales de torsión generando la isomería (*gauche* o *trans*) característica en una molécula determinada. Para tener un potencial torsional es necesario tener cuatro átomos consecutivos en una molécula. Los potenciales de torsión son necesarios para conservar la geometría y la conformación molecular. Una representación esquemática de cómo se determina un potencial torsional en configuración *gauche* se muestra en la figura 3.3.

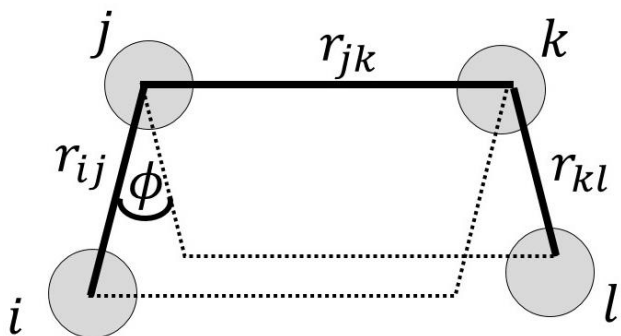


Figura 3.3. Representación del ángulo de torsión en posición gauche para cuatro átomos enlazados consecutivamente.

Existen varios tipos de representación para potenciales diedros, representados por el ángulo ϕ_{ijkl} , el potencial de enlace torsional de coseno queda definido de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$U(\phi_{ijkl}) = k_{\phi}[1 + \cos(m\phi_{ijkl} - \delta)] \quad 3.5$$

donde k_{ϕ} es la constante de fuerza de formación del potencial diedro; m es la variación periódica en función del tiempo en una posición fija (x_0) y se define como $m = \frac{2\pi}{T}$, donde T es el periodo; ϕ_{ijkl} es el ángulo diedro y δ es la variación de la periodicidad en función de la posición en un tiempo (t_0) determinado y se define como $\delta = \frac{2\pi}{\lambda}$, donde es la longitud de onda [58, 62, 64].

3.2. Potenciales intermoleculares

De manera general las fuerzas intermoleculares por pares dependen de la distancia y la orientación relativa entre las moléculas. Los potenciales intermoleculares presentan varios tipos de contribución al potencial total del sistema y las contribuciones que se utilizaron en este trabajo:

Potencial de corto alcance. Este tipo de potencial tiene la característica de que son repulsivas en distancias cortas, atractivas en distancias largas y cero cuando la distancia intermolecular es infinitamente grande.

Potencial de largo alcance. Son las fuerzas de Coulomb e incluyen a las interacciones entre cargas, como ejemplo los momentos polares, dipolar o cuadrupolar.

3.2.1. Potencial de Lennard Jones

Es un tipo de potencial de corto alcance y más usado en simulación porque describe adecuadamente las interacciones de tipo Van Der Waals y London. En la siguiente figura se representa la forma del potencial de Lennard Jones.

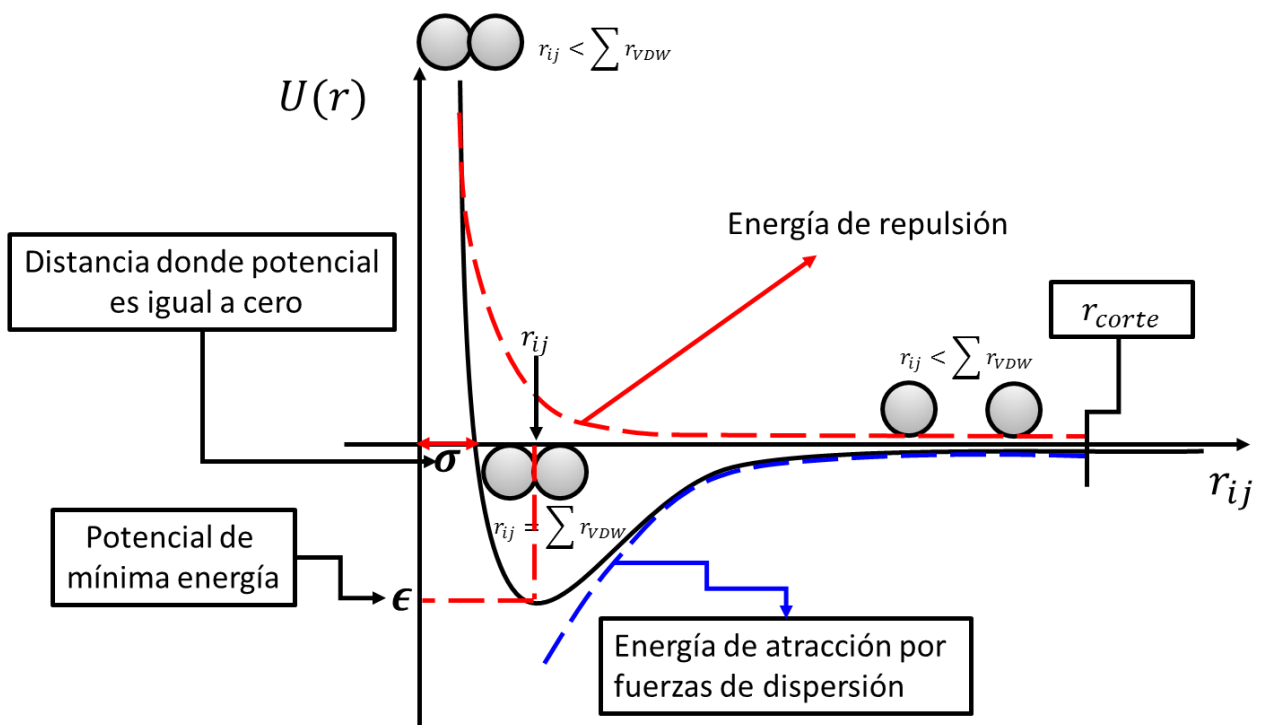


Figura 3.4. Representación esquemática de la interacción por pares de moléculas tipo Lennard Jones, donde r_{ij} es el radio intermolecular de las moléculas i y j , r_{VDW} es el radio de Van Der Waals, r_{corte} es el radio de corte.

El potencial de Lennard Jones es frecuentemente utilizado en la elaboración de campos de fuerza [62, 64, 65]. El potencial Lennard Jones 12-6 no es la representación más fiel de la superficie de energía potencial, más bien su uso se ha generalizado debido a su conveniencia computacional. El potencial de Lennard Jones está dada por la siguiente ecuación:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad 3.6$$

donde σ es la distancia en la cual el potencial es igual a cero entre las moléculas i y j , y ϵ es el potencial de mínima energía entre las moléculas i y j .

3.2.2. Potencial de Coulomb

El potencial de Coulomb decae lentamente con la distancia, alcanza valores apreciables incluso en posiciones muy alejadas. Esto hace que el alcance de este potencial sea mayor que la mitad de la arista de las cajas comúnmente utilizadas en simulación. La energía potencial de electrostática o de Coulomb entre dos cargas está dada por:

$$U_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad 3.7$$

donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío, r_{ij} es la distancia relativa entre la carga q_i del átomo a en la molécula i y es la carga q_j del átomo b en la molécula j .

Debido a que el alcance de este potencial es mayor que la mitad de la arista de las cajas habituales de simulación no es posible truncar el potencial. Sin embargo, existe un método eficiente para calcular las interacciones electrostáticas en un sistema periódico infinito conocido como sumas de Ewald.

El método de sumas de Ewald [58, 62], consiste en transformar una serie lenta y condicionalmente convergente en la suma de dos series que converjan rápidamente más un término constante:

$$\frac{1}{r} = \frac{G(r)}{r} + \frac{1-G(r)}{r} + Cte \quad 3.8$$

donde G es una distribución gaussiana de cargas, $\frac{G(r)}{r}$ representa el espacio real (\mathbf{r}) y $\frac{1-G(r)}{r}$ representa al espacio de Fourier (\mathbf{k}). Está ecuación decae rápidamente con \mathbf{r} y \mathbf{k} . La ecuación 3.8 puede describirse según el método de Ewald [58, 64] como:

$$U_c = \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} q_{ia} \sum_b \frac{q_{jb} \operatorname{erfc}(\kappa r_{iajb})}{r_{iajb}} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} \frac{q_{ia} q_{jb} \operatorname{erf}(\kappa r_{iajb})}{r_{iajb}} \quad 3.9$$

$$+ \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} Q(\mathbf{h}) S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_i \sum_a q_{ia}^2$$

donde $\operatorname{erf}(x)$ es la función de error y $\operatorname{erfc}(x)$ es la función de error complementaria, κ es un parámetro de convergencia arbitrario. La elección adecuada del parámetro κ permite utilizar un número moderado de vectores \mathbf{k} para modelar el espacio recíproco.

Los dos primeros términos de la ecuación 3.9 se deben al potencial del sistema de cargas puntuales apantalladas que se calculan en el espacio real. El tercer término se debe a la distribución compensadora y se calcula en el espacio recíproco sumando sobre los vectores $\mathbf{h} = 2\pi\mathbf{n}/L^2$. El último término es la autocorrección de la energía. Una descripción física de esta ecuación es que cada punto con carga en el sistema, se apantalla por una distribución de carga gaussiana de igual magnitud pero de signo contrario.

Para contrarrestar esta distribución de carga, se agrega una segunda distribución de carga gaussiana del mismo signo y magnitud que la distribución original a cada carga. Los términos en el espacio están definidos como:

$$S(\mathbf{h}) = \sum_i \sum_a q_{ia} e^{i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}}$$

$$Q(\mathbf{h}) = \frac{e^{-\frac{h^2}{\kappa^2}}}{h^2} \quad 3.10$$

$$\mathbf{r}_{iajb} = \mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb}$$

En este trabajo se utilizó el método Smoothed Particle Mesh Ewald (SPME), el cuál es una modificación de las sumas de Ewald [58, 64]. En el método SPME los términos en el espacio real son calculados de la misma manera que en el método normal de las sumas de Ewald. En cambio, la suma en el espacio recíproco está representada en una celda rectangular tridimensional y requiere una Transformada de Fourier Rápida en 3D (FFT) la cuál debe ser distribuida sobre los procesos de estudio.

3.3. Paquete DL_POLY 2

Las simulaciones de este trabajo se llevaron a cabo con el paquete DL_POLY 2 [62], este paquete es un software libre para la investigación académica barato, accesible y libre. Los usuarios del paquete DL_POLY tienen acceso directo al código fuente para la inspección y la modificación del material que contiene. DL_POLY [62] es un paquete de subrutinas, programas y archivos de datos, diseñado para facilitar la simulación en dinámica molecular de macromoléculas, polímeros, sistemas iónicos y soluciones en computadoras con memoria de distribución paralela. DL_POLY cuenta con archivos de entrada y de salida para realizar la ejecución de la simulación y el análisis correspondiente.

DL_POLY puede requerir de manera opcional siete archivos de entrada CONTROL, CONFIG, FIELD, TABLE, TABEAM, REFERENCE y REVOLD. Los primeros tres archivos son obligatorios, mientras TABLE y TABEAM se utilizan únicamente para la entrada de ciertos tipos de potenciales de pares metálicos, y no siempre se requieren. Se requiere REFERENCE sólo si la detección de defectos se enciende en CONTROL.

REVOLD sólo es necesario si el trabajo representa una continuación de un trabajo anterior.

Como se mencionó antes los tres archivos de entrada más importantes que hay dentro del paquete DL_POLY son CONTROL, CONFIG y FIELD los cuales se describen a continuación:

- El archivo CONTROL, define las variables a controlar para correr un trabajo en DL_POLY.
- El archivo CONFIG, contiene las dimensiones de la celda unitaria, las claves para las condiciones iniciales las etiquetas atómicas, las coordenadas, las velocidades y las fuerzas.
- El archivo FIELD, contiene la información del campo de fuerza donde se ha definido la naturaleza de las fuerzas moleculares que intervendrán en la simulación. Esta información debe ser explícita y debe incluir la topología de los átomos (sitios) que constituyen a todas moléculas del sistema de estudio, la secuencia de las moléculas y los potenciales involucrados debe darse en orden.

DL POLY 4 produce hasta 20 tipos de archivos de salida. Algunos de estos son HISTORY muestra los cambios de todas las coordenadas atómicas las velocidades y las fuerzas, DEFECTS muestra el cambio de las coordenadas atómicas de las partículas intersticiales y los sitios de vacancia estudiados principalmente en cristalografía, MSDTMP muestra el cambio de desplazamiento y de temperatura de cada átomo a media cuadrática individual, CFGMIN muestra las coordenadas atómicas de una estructura minimizada, OUTPUT muestra el resumen de cambio de la simulación, REVCON es un archivo de reinicio de configuración, REVIVE es un archivo de reinicio de configuración estadística acumulada, RDFDAT es un archivo de almacenamiento de una función de distribución radial, ZDNDAT archivo de almacenamiento de distribución de densidad sobre el eje Z, VDFDAT * archivo de almacenamiento de funciones de velocidad y autocorrección (de una o de todas las especies participantes) y STATIS es un archivo de historia estadística.

3.4. Perfil de densidad en dirección Z

La herramienta que se empleó para observar el fenómeno de adsorción-desorción del decano de una superficie sólida de grafito en presencia de AOS, BETAINA y mezclas de ambos tensoactivos, fue el perfil de densidad sobre el eje Z . Para cada función se coloca una línea de encabezado estableciendo los átomos representados por la función que se encuentre trabajando, en el caso de este trabajo fueron los metilos (CH_n) del decano y las colas del tensoactivo que también fueron CH_n , los que dan la razón de cambio de adsorción o desorción de la superficie del grafito. Z , $\rho(Z)$ y $n(Z)$ en forma tabular.

Una magnitud que se puede obtener con los datos del perfil de densidad es la concentración molar de superficie (Γ), que indica la cantidad de material de tensoactivo adsorbido sobre la interfase, para ello en la siguiente sección se describe como se obtiene Γ a partir de la ecuación de Gibbs-Duhem adaptada a superficies.

3.5. Ecuación Gibbs – Duhem

La ecuación Gibbs–Duhem depende de las propiedades extensivas, por lo tanto, para abordar esta ecuación partimos de la ecuación fundamental de la termodinámica en su forma más general:

$$dU^* = T dS^* - P dV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad 3.11$$

donde el superíndice (*) indica que se encuentra en una región superficial o interfacial, dU^* es el cambio de energía interna de superficie, T es la temperatura, dS^* es el cambio de entropía en superficie, σ es la tensión superficial, da es el cambio de área, μ_i es el potencial químico del componente i y dn_i^* es el cambio en número de mol del componente i en la interfase.

La transformación de la energía hacia variables intensivas se realiza por pasos, lo primero es obtener la energía libre de Hemholtz.

La energía libre de Hemholtz de superficie se define como la energía interna menos la temperatura por la entropía, aplicando la derivada a la energía libre de Hemholtz se obtiene el siguiente resultado:

$$dA^* = -S^* dT - P dV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad 3.12$$

donde dA^* es el cambio de energía de Hemholtz de superficie, S^* es la entropía de superficie, dT es el cambio temperatura, P es la presión, dV^* es el cambio de volumen en la superficie.

La energía libre de Hemholtz permite obtener información termodinámica, con variables de fácil medición como la temperatura y el volumen. Sin embargo, la energía libre de Gibbs trabaja con variables de temperatura y presión, simplificando el control del proceso, porque es más fácil mantener estas variables controladas.

La energía libre de Gibbs está definida como la suma de la energía libre de Hemholtz, más el producto de la presión por el volumen de superficie.

$$dG^* = -S^* dT + V^* dP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad 3.13$$

donde dG^* es el cambio de la energía libre de Gibbs en superficie.

Los conceptos desarrollados por Gibbs permitieron fundar la termodinámica clásica, de donde se deriva la termodinámica de superficies.

La ecuación de Gibbs con variables de superficie es:

$$G^* = -S^*T + V^*P + \sigma a + \sum_i \mu_i n_i^* \quad 3.14$$

Derivando la ecuación 3.14 y sustrayéndola la ecuación 3.13, se obtiene la relación Gibbs-Duhem para superficies como se muestra a continuación.

$$0 = TdS^* - PdV^* + ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i \quad 3.15$$

Bajo condiciones isotérmicas el primer término desaparece, en la ecuación 3.15 así como el segundo término cuando se considera a la superficie como un plano geométrico de separación y, por lo tanto, de volumen tiende a cero. Bajo estas consideraciones la relación Gibbs-Duhem se reduce a

$$0 = ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i \quad 3.16$$

La ecuación anterior también es conocida como la representación más sencilla de la isoterma de adsorción de Gibbs, la cual permite obtener parámetros de interés como la concentración de superficie [12], que se define de la siguiente manera:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad 3.17$$

donde Γ_i es la concentración de superficie del componente i y por lo regular se expresa en unidades de mol cm⁻².

El estudio simulacional, permitió determinar el valor de Γ_i , además fue posible calcular valores de tensión interfacial en función de las distintas concentraciones de soluto, esto se realizó mediante la competencia que tiene el tensoactivo por ganar la preferencia de la superficie sólida y lograr la desorción de decano.

Rescribiendo la ecuación 3.16 ahora en términos de la variación de la tensión superficial y sustituyendo a la concentración de superficie para el componente i queda lo siguiente:

$$d\sigma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad 3.18$$

La ecuación de 3.18 es conocida como la isoterma de adsorción de Gibbs, generalmente se ocupa para describir la saturación del tensoactivo sobre la superficie e/o interfase [12].

El cambio en el potencial químico ($d\mu_i$) es fundamental para cualquier proceso de adsorción. En el equilibrio entre las concentraciones del bulto y de la superficie en una solución ideal, $d\mu_i = \Gamma_i RT d \ln a_i$, a_i donde es el coeficiente de actividad de cualquier componente en el bulto, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura del sistema.

De esta manera, sustituyendo al potencial químico en la ecuación 3.18, la isoterma de adsorción de Gibbs [12] en su forma ideal para un tensoactivo no iónico, se representa de la siguiente manera:

$$d\sigma = -RT \sum \Gamma_i d \ln a_i = -RT \sum \Gamma_i d \ln x_i f_i = -RT \sum \Gamma_i d (\ln x_i + \ln f_i) \quad 3.19$$

Para soluciones que consisten de un solvente y un soluto, $d\sigma = -RT(\Gamma_0 d \ln a_0 + \Gamma_1 d \ln a_1)$, donde los subíndices 0 y 1 se refieren al solvente y al soluto respectivamente. Para soluciones diluidas, la actividad del solvente y el coeficiente de actividad (f_i) pueden ser considerados como constantes y la fracción mol del soluto puede ser reemplazada por su concentración, de la siguiente manera:

$$d\sigma = -RT \ln C_1 = -2.303 RT \Gamma_1 d(\log C_1) \quad 3.20$$

donde -2.303 es un factor de conversión de base logarítmica neperiana a base diez, R es la constante de los gases ideales es $8.31 J mol^{-1} K^{-1}$, T es la temperatura y está dada en K , C_i es la concentración del tensoactivo i y está dada en unidades molares ($mol L^{-1}$).

El resultado de la ecuación 3.20 cuando se emplea un tensoactivo iónico en solución acuosa el valor se modificada por un factor de dos debido a la ionización del tensoactivo en solución acuosa, siempre y cuando el contra ion tenga actividad interfacial; para el caso de mezclas de tensoactivos no iónicos con iónicos en solución acuosa y en ausencia de otro electrolito el valor aumenta de -4.606 a -2.303 conforme decrece la concentración de tensoactivo iónico en solución [12].

3.6. Tensoactivos

Por definición un tensoactivo es un agente activo en la superficie o en la interfase, cuando se presenta en bajas concentraciones, tiene la característica de adsorberse sobre las interfaces del sistema y de alterar marcadamente el grado de energía interfacial [33]. El término interfase indica la región entre dos fases con baja miscibilidad.

Las moléculas que se encuentran en la región interfacial tienen diferentes distancias moleculares, diferentes presiones y diferentes potenciales químicos, que las moléculas que se encuentran en el bulto de cada fluido, por lo tanto, la interfase puede ser considerada como una región separada.

Fowkes [66] representa está energía que tiene propiedades distintas a la de los bultos por la naturaleza que tienen las moléculas que se encuentran en la región interfacial, debido a que tienen contacto con moléculas de su misma especie pero en otro estado físico (tensión superficial), o con moléculas químicas de otra especie (tensión interfacial), es decir, la fuerza que permite mantener bultos cohesionados es la tensión, y esta la modela por Fowkes como la adición de la tensión superficial de un fluido 1 y un fluido 2 menos dos veces la media geométrica de las tensiones superficiales de los fluido 1 y 2 .

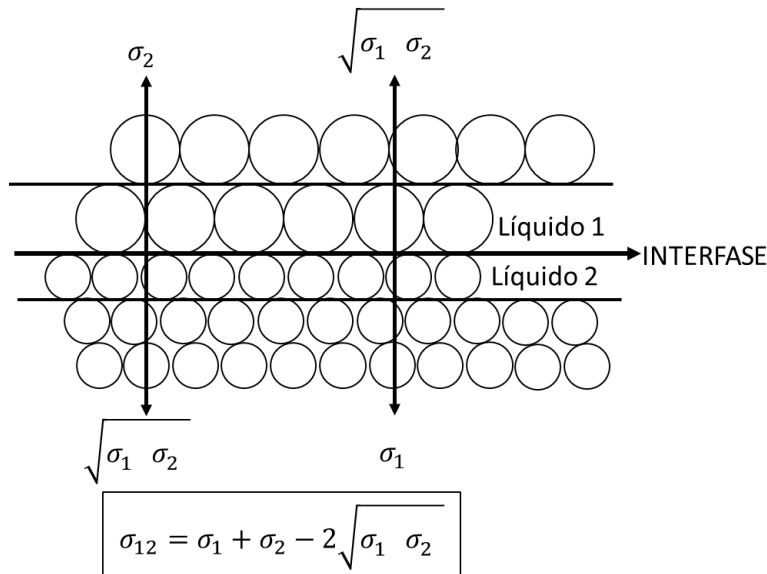


Figura 3.5. Tensión interfacial entre líquido 1 – líquido 2; donde σ_1 es la tensión superficial del líquido 1, σ_2 es la tensión superficial del líquido 2 y σ_{12} es la tensión interfacial de los líquidos 1 y 2.

En la figura 3.5, se muestra la mayor energía en la región interfacial, esto se debe a que las interacciones moleculares son distintas en esta región. Las moléculas de la interfase, tienen una energía promedio de interacción distinta a las moléculas que se encuentran en el bulto respectivo. La ecuación que obtiene Fowkes es a partir experimentales de tensiones interfaciales de una serie entre líquidos no polares y el agua, que ajustan adecuadamente a su interpretación, sin embargo, no es una regla universal de estimar la tensión interfacial entre líquidos no polares y agua.

Las moléculas situadas en la interfase experimentan atracciones de menor intensidad hacia las moléculas del bulto correspondiente, e incrementan la atracción por las moléculas del otro líquido. Fowkes [66], observó esta atracción que sienten las moléculas situadas en la interfase y lo relacionó con el modelo de la figura 3.5.

Existen sustancias capaces de reducir la tensión interfacial de sistemas agua/hidrocarburo, estas sustancias reducen la tensión interfacial de la fase acuosa, a través de interacciones moleculares como los puentes de hidrógeno, algunas de estas sustancias que reducen la tensión interfacial en sistemas agua/hidrocarburo son alcoholes, bases, ácidos y aminas;

que tienen electrones libres que favorecen la interacción eléctrica con agua y con compuestos aromáticos principalmente, formando así los puentes de hidrógeno que reducen la tensión interfacial de sistemas binarios agua/hidrocarburo.

Los tensoactivos son sustancias que en bajas concentraciones en un sistema líquido–vapor, líquido–líquido o multicomponente, tienen la propiedad de ser adsorbidos sobre la superficie o interfase y que se caracterizan por reducir la tensión superficial o interfacial, de esta manera alteran marcadamente la energía libre superficial o interfacial, Rosen [12].

Capítulo 4. Desarrollo Simulacional

Las simulaciones computacionales ofrecen una ruta directa de los detalles microscópicos a las propiedades macroscópicas de un sistema de interés experimental como son: las ecuaciones de estado, coeficientes de transporte, parámetros de orden estructural, entre otros [58].

En el caso de este trabajo, el objetivo fue entender desde un punto de vista molecular la desorción de decano de una superficie sólida altamente atrayente, como lo es el grafito para moléculas hidrocarbonadas en presencia de dos distintos tensoactivos; uno aniónico (AOS) y otro anfotérico (BETAINA) y las mezclas de ambos tensoactivos.

Las dimensiones de la caja de simulación fueron en los ejes $X = Y = 40.249 \text{ \AA}$ y $Z = 150 \text{ \AA}$, es decir, en el plano XY se fueron colocadas cuatro capas de grafito para tener un área de contacto importante con el decano, la longitud en Z fue lo suficientemente larga para tener una interfase líquido/vapor en uno de los extremos de la caja para prevenir la formación de una segunda interfase agua/sólido debido a la periodicidad del sistema. Dado que la naturaleza del grafito es no polar resulto ser una superficie atrayente para las moléculas de decano.

Para iniciar la simulación y obtener el posterior equilibrio fueron colocadas aleatoriamente 2416 moléculas de agua y 40 moléculas de decano, sobre cuatro capas de grafito (formadas con 2706 átomos de carbono). En la figura 3.1A se observa la configuración aleatoria en un tiempo de 2 ps, el sistema (grafito/decano/agua) alcanzó un equilibrio en 2 nano segundos (ns) y se mantuvo así por 3 ns más sin cambio.

Las 2416 moléculas de agua fueron colocadas porque se deseaba tener un bulto importante de agua en el cual las moléculas tensoactivas que fueron colocadas posterior al equilibrio (configuración inicial) se desplazaran con libertad.

Las 40 moléculas de decano que se colocaron fueron para formar un mínimo de capas dado que el interés particular era observar el efecto de absorción o desorción de las moléculas del hidrocarburo en presencia de las distintas concentraciones tensoactivas.

Las 4 capas de grafito fueron relacionadas al radio de corte (10 \AA) que fue impuesto y a la interacción que estas debían tener con las moléculas de agua.

El modelo de agua, que se usó, fue Simple Point Charge (SPC), que ha sido utilizado en sistemas similares (en interfaces SDS/agua/sólido) y ha demostrado tener buenas tendencias con resultados experimentales [67-69]. Las moléculas de decano fueron simuladas con un campo de fuerza propuesto por Nath et al. [70]. La superficie de grafito fue simulada usando un modelo atomista [67-68], donde todos los átomos fueron congelados para mantener una pared rígida.

Las simulaciones anteriores se realizaron en un ensamble NVT, con un termostato de Nosé-Hoover a una temperatura de 298 K, con ajuste de temperatura en 0.1 ps, en un radio de corte de 10 \AA , a un paso de tiempo de 0.002 ps, con condiciones periódicas de frontera, empleando el paquete DL_POLY 2.20

En la figura 4.1 se muestran las configuraciones inicial y de equilibrio para el sistema formado por agua/decano/grafito.

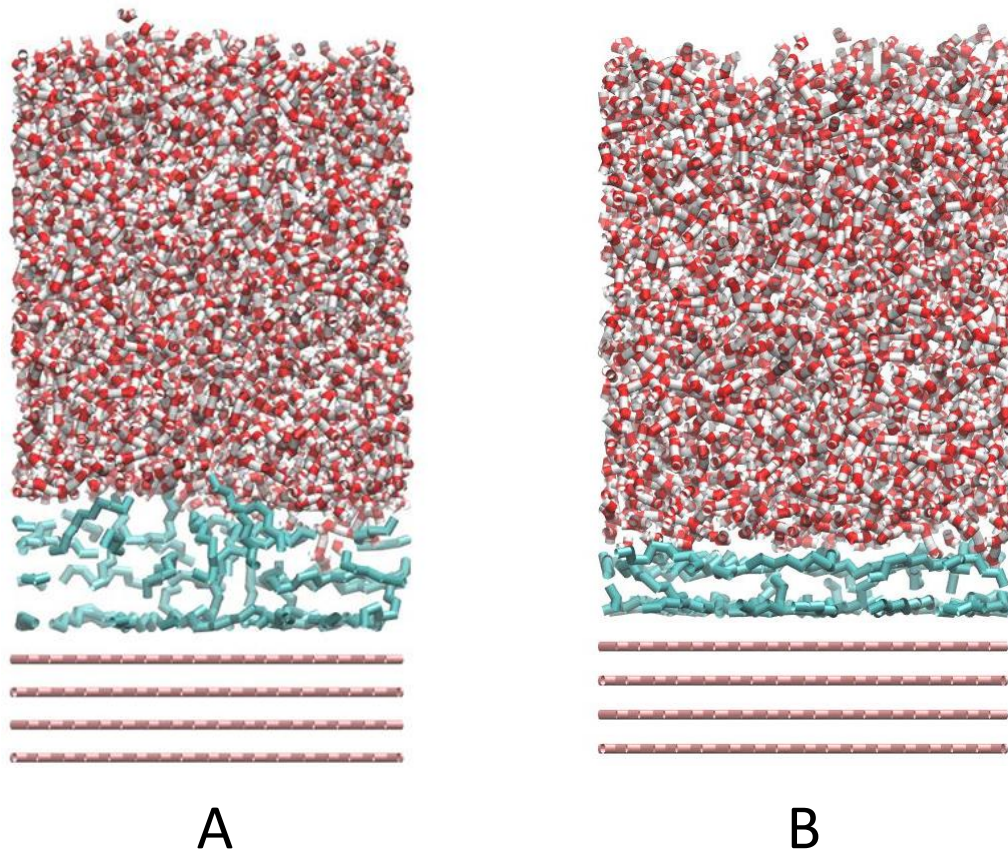


Figura 4.1. En A se observa la configuración inicial formado por 2476 moléculas de agua, 40 moléculas de decano (colocadas en forma aleatoria) y cuatro capas de grafito. En B se observa que las moléculas de decano han sido atraídas hacia la superficie del grafito después de 2 ns.

Para asegurar que la atracción del decano sobre la superficie del grafito era adecuada para realizar el estudio de desorción en presencia de AOS, BETAINA y las mezclas de ambos tensoactivos, se mantuvo el sistema inicial por 3 ns posteriores al equilibrio de la conformación inicial de la figura 4.1.B.

Para demostrar que el decano es adsorbido preferencialmente sobre la superficie del grafito, se calculó el perfil de densidad para el sistema formado por agua/decano/grafito y se muestra en la figura 4.2.

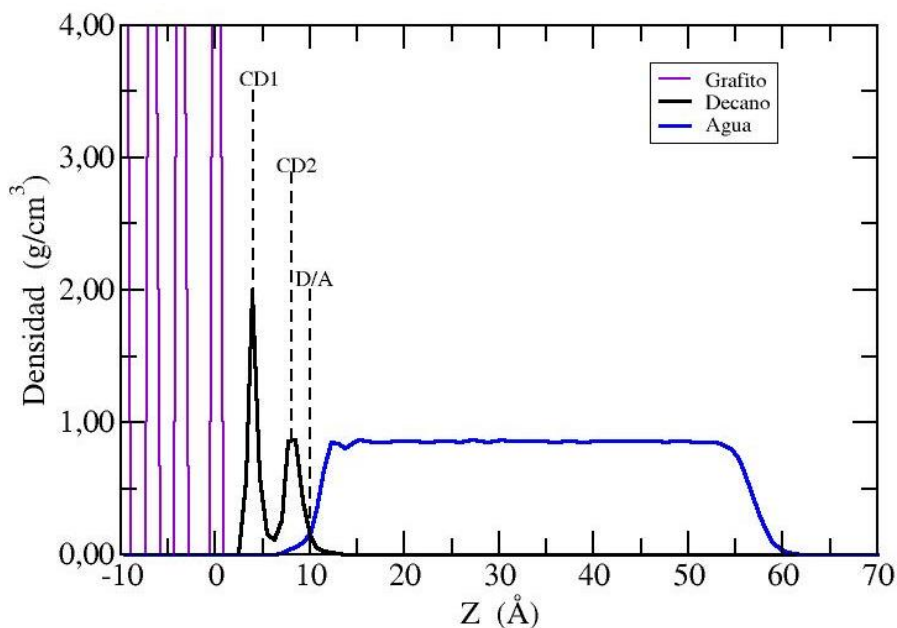


Figura 4.2. Perfil de densidad del decano adsorbido sobre la superficie de grafito y el bulto de agua, donde CD1 es la primera capa de decanos, CD2 es la segunda capa de decanos y D/A es la interfase decano/agua.

En la figura anterior, se observa que el decano fue adsorbido principalmente en dos capas sobre la superficie del grafito, la primera capa de decanos (la capa más cercana a la superficie de grafito) quedó a una distancia de 3 Å de la superficie de grafito y la segunda capa de decanos a una distancia de 7 Å de la superficie de grafito, mientras que la interfase decano/agua está a una distancia de 10 Å de la superficie de grafito.

La bibliografía consultada [37-38], indica que las mezclas de tensoactivos aniónicos y anfotéricos funcionan mejor que los tensoactivos puros, en algunos fenómenos como la reducción de la concentración micelar crítica (cmc) y la transición de emulsiones de esferas a rodillos, sin embargo, no existían estudios que indiquen que dichas mezclas pudieran favorecer la desorción de hidrocarburos de superficies sólidas, por lo cual, se decidió plantear un estudio de desorción de decano de una superficie sólida en presencia de distintas soluciones acuosas de un tensoactivo aniónico (AOS), un anfotérico (BETAINA) y mezclas de ambos.

Para realizar el estudio de desorción de forma simulacional fue necesario realizar el campo de fuerza del AOS y la BETAINA. Estos campos de fuerza incluyeron parámetros para los

potenciales intra e inter moleculares. Las interacciones intra-moleculares incluyeron enlaces armónicos, ángulos armónicos y potenciales diedros mientras que las interacciones moleculares consistieron en los parámetros de Lennard Jones obtenidos de la literatura. [67-73]

Los parámetros para la cabeza del AOS fueron tomados de Yan et al. [71], mientras que los parámetros de la cola se tomaron de la cola del SDS reportadas en la literatura (debido a la similitud de ambas colas) [67, 72-73]. Los parámetros para la BETAÍNA fueron tomados de las referencias [68-69].

Las cargas fueron de Orbital Natural de Enlace (NBO) y se obtuvieron con el software GAUSSIAN 09, el conjunto de bases que se empleó fue 6-311G, el nivel de teoría empleado en la obtención de cargas fue B3LYP, la carga de los hidrógenos fue adicionada a los elementos de mayor peso molecular para conservar la simulación en átomo unido.

Las estructuras químicas, los parámetros moleculares, las constantes moleculares y las cargas de los tensoactivos AOS y BETAÍNA, se muestran en el apéndice A.

Una vez que fue conformado el campo de fuerza para el AOS y la BETAÍNA fueron colocadas siete distintas concentraciones de tensoactivo en el sistema inicial (mostrado en la figura 4.1.B). Las concentraciones de tensoactivos puros estudiadas en este trabajo fueron 0.0021, 0.0041, 0.0062, 0.0082, 0.0102, 0.0123 y 0.0143 en fracción mol del tensoactivo con respecto al bulto de agua, es decir, se colocaron 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 moléculas del tensoactivo puro en el sistema inicial.

Las moléculas de tensoactivo puro fueron colocadas inicialmente a una distancia de 10 Å de la segunda capa de decanos, como se muestra en las figura 4.3.

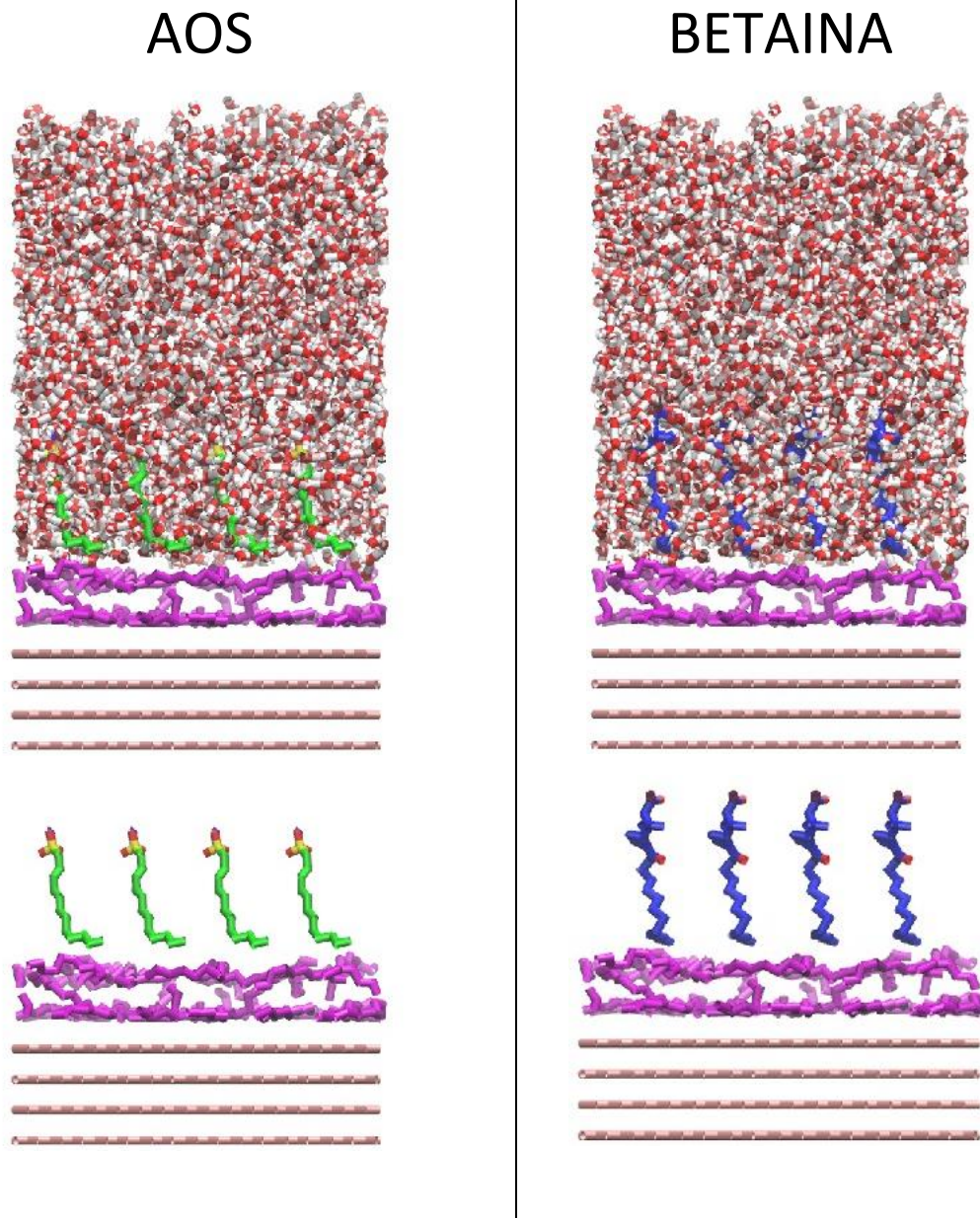


Figura 4.3. En el lado izquierdo se muestra en la parte superior el sistema inicial en presencia de 20 moléculas de AOS. En la parte inferior se retiró el agua para observar la colocación de las moléculas de AOS en el sistema. En el lado derecho se muestra en la parte superior el sistema inicial en presencia de 20 moléculas de BETAINA. En la parte inferior se retiró el agua para observar la colocación de las moléculas de BETAINA.

En el caso de la mezclas se prepararon seis distintas concentraciones de tensoactivos que fueron colocadas en el sistema inicial. Las concentraciones estudiadas en este trabajo fueron 0.0079/0.0000, 0.0062/0.0017, 0.0046/0.0033, 0.0033/0.0046, 0.0017/0.0062 y

0.0000/0.0079 en fracción mol de tensoactivo con respecto al agua de AOS/BETAINA respectivamente.

Al igual que en el caso de las concentraciones con un tensoactivo puro, las mezclas tensoactivas fueron colocadas inicialmente a una distancia de 10 Å de la segunda capa de decanos, como se muestra en las figura 4.4.

Mezclas de AOS/BETAINA

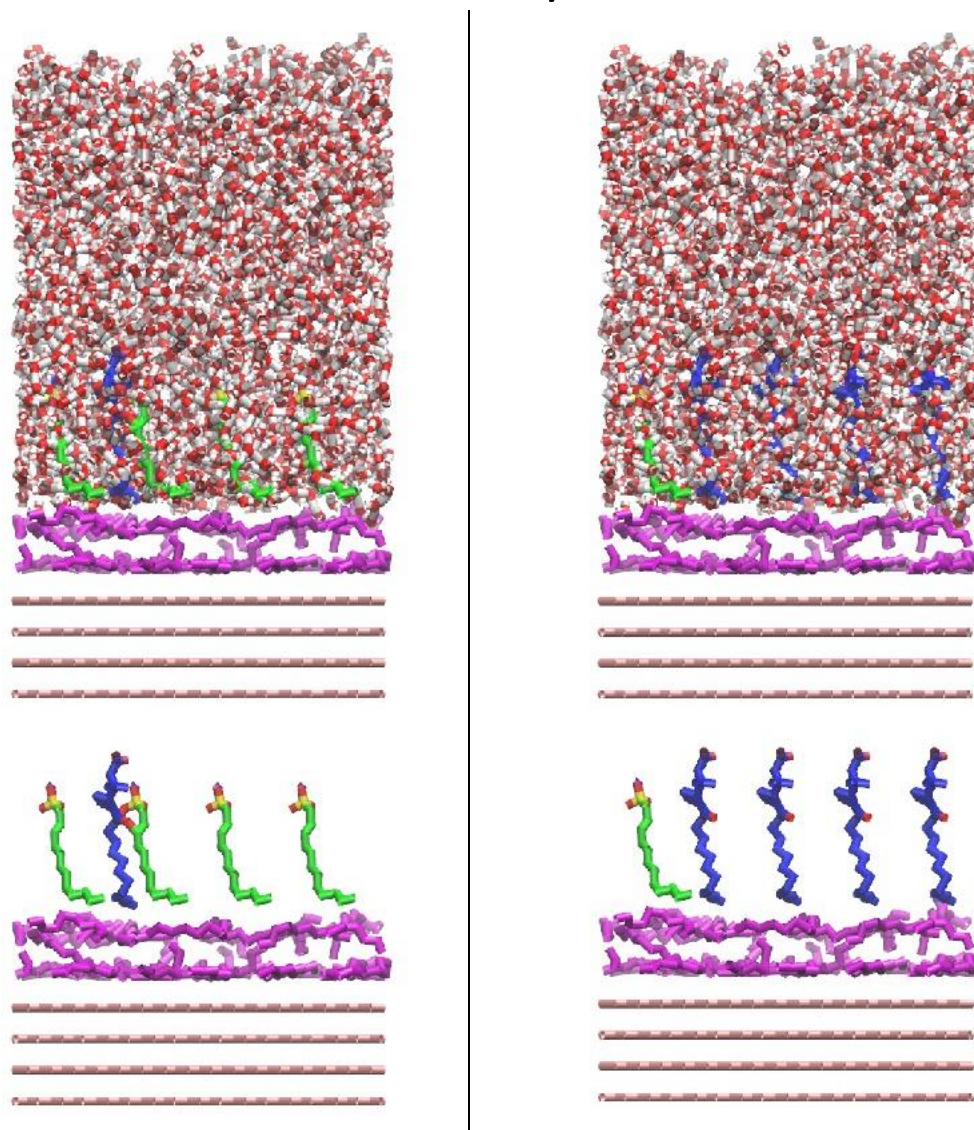


Figura 4.4. En el lado izquierdo, se muestra en la parte superior el sistema inicial en presencia de la concentración 0.0062/0.0016 de AOS/BETAINE, en la parte inferior se borró el agua para observar la colocación de las 15 moléculas de AOS y las 4 moléculas de BETAINE en el sistema. En el lado derecho, se muestra en la parte superior el sistema inicial en presencia de la concentración 0.0016/0.0062 de AOS/BETAINE, en la parte inferior se retiró el agua para observar la colocación de las 4 moléculas de AOS y las 15 moléculas de BETAINE en el sistema.

Cada una de las concentraciones de tensoactivo (puro y mezclas) estudiadas, se simularon por un tiempo de 17 ns. Las consideraciones simulacionales fueron las mismas que las realizadas para el sistema inicial. Una vez que se alcanzó el equilibrio se calculó el perfil de densidad de cada una de las soluciones tensoactivas y se comparaba con el perfil de densidad inicial (mostrado en la figura 4.2).

El estudio de desorción del decano se completó cuando, se formó una tercera capa del hidrocarburo que se encuentra por encima de 10 Å de la superficie de grafito; la tercera capa reveló interesantes resultados respecto a la desorción de hidrocarburos, en presencia de las distintas soluciones acuosas de tensoactivos puros y mezclas estudiadas en este trabajo, que se serán analizadas en el siguiente capítulo.

Capítulo 5. Resultados simulacionales

Los resultados simulacionales presentados en este trabajo se dividen en tres partes:

1. Sistema inicial en presencia de siete distintas concentraciones de AOS.
2. Sistema inicial en presencia de siete distintas concentraciones de BETAÍNA.
3. Sistema inicial en presencia de seis distintas concentraciones de la mezcla de tensoactivos.

Para explicar cada uno de los puntos anteriores, se mostrará el perfil de densidad de las capas de decano adsorbido sobre la superficie de grafito, en función de las distintas concentraciones de tensoactivo. En los perfiles, se muestra la formación de una tercera capa de decanos en cualquier tipo y proporción del tensoactivo. Dado que un importante factor a elucidar, es la tendencia del tensoactivo para favorecer la adsorción o la desorción del decano sobre la superficie del grafito, se analizó la orientación de las moléculas de decano de la primera capa, en función de las distintas concentraciones de tensoactivo. También se muestra un gráfico para los apartados anteriores que indica la variación por capa de las moléculas de decano en función de la variación de la concentración del tensoactivo en el sistema inicial.

Para los tensoactivos puros también se presenta la isoterma de adsorción de Gibbs (ecuación 3.20). El perfil de densidad referente al sistema inicial, con el cual se trabajó en los distintos sistemas de estudio simulacional se presenta a continuación:

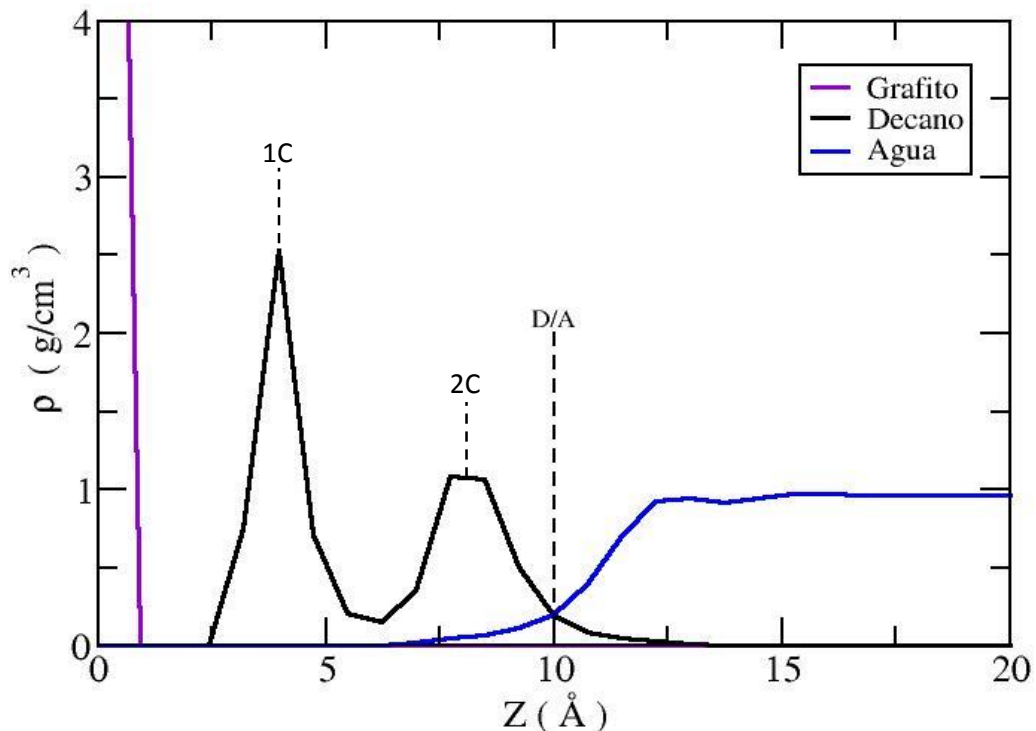


Figura 5.1. Esquema del perfil de densidad del sistema inicial, donde D/A es la interfase decano/agua. 1C es la primera capa de decano que está más próxima a la superficie de grafito, 2c es la segunda capa de decanos y está en contacto con el bulto de agua.

En la figura 5.1, se muestra la configuración inicial a través del perfil de densidad, en los gráficos posteriores serán analizadas las capas de decanos, el bulto de agua y distintas partículas (átomos de los tensoactivos y el ion de sodio del AOS).

5.1. Tensoactivo AOS

Una característica del AOS es que es un tensoactivo aniónico, que tiene propiedades similares a las sales, es decir, parcialmente soluble en agua. El AOS tiene en la cabeza al grupo polar sulfonato (RSO_3^-) por efectos de resonancia la carga negativa queda estabilizada principalmente en la cabeza como se muestra en la figura 5.2.

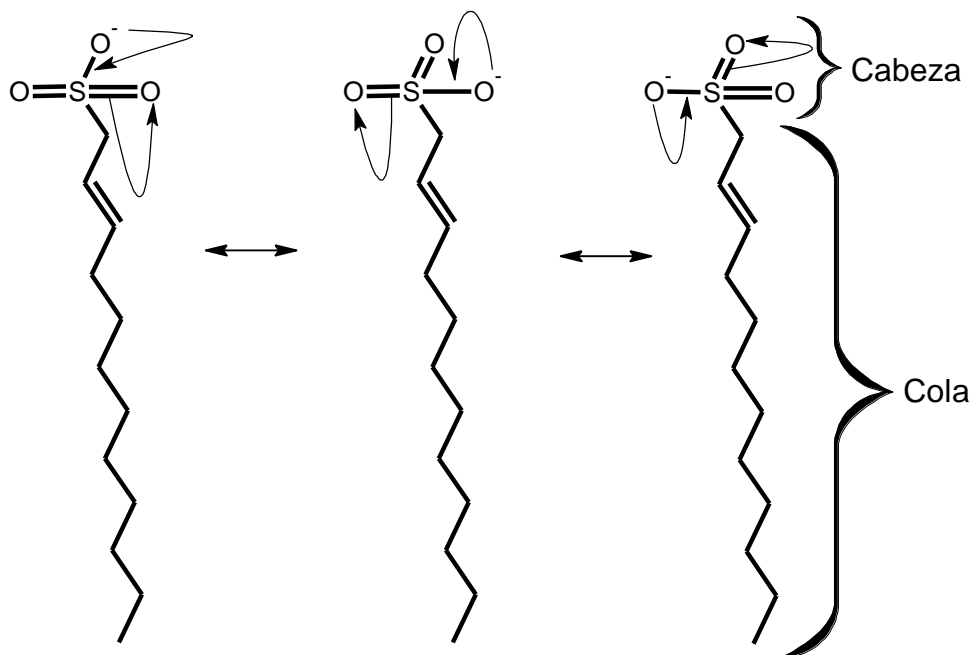


Figura 5.2. Estados de resonancia de la molécula de AOS.

En dicha figura se muestra que la carga negativa del AOS se encuentra en la cabeza del tensoactivo, mientras que la cola permanece sin variación de carga por efectos resonantes. En la simulación molecular el AOS fue colocado de cola con respecto a las capas de decano y a la superficie de grafito, esto se decidió por dos razones, la primera por la naturaleza no polar de la cola del tensoactivo, el decano y la superficie de grafito; la segunda razón fue por ahorrar tiempo de computo ya que en un inicio fueron colocadas de cabeza y se observó que las moléculas de tensoactivo rotaban para quedar en la parte polar, es decir, en el bulto de agua y posteriormente bajar a la interfase decano/agua.

Las características encontradas para el AOS en presencia del sistema inicial se presentan a continuación.

5.1.1. Perfil de densidad de las moléculas de decano en presencia del AOS

La adsorción del tensoactivo sobre la superficie de grafito se observó por la presencia de dos capas las cuales fueron descritas en la figura 5.1. Cuando se adicionó la primera concentración de AOS (0.0021) al sistema inicial se observó un incremento de decanos adsorbidos sobre la superficie de grafito y casi permanece invariante hasta la última concentración, como se observa en la figura 5.2.

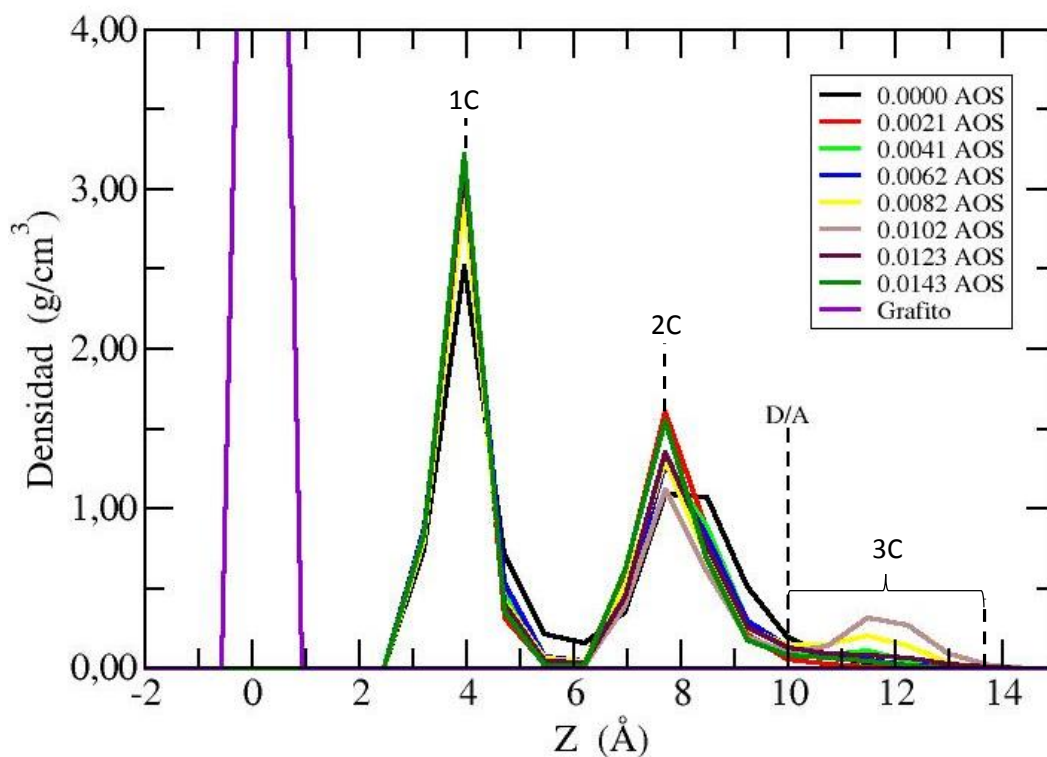


Figura 5.3. Los perfiles de densidades de las capas de decano en función del eje Z a distintas concentración de AOS, a una temperatura de 298.15 K; donde D/A es la interfase decano/agua, 1C es la primera capa de decanos más próxima a la superficie de grafito, 2C es la segunda capa de decanos y 3C es la tercera capa de decanos que ha sido desorbida principalmente de la segunda capa de decanos.

En la figura 5.3 se observa que la concentración de decanos en la primera capa aumenta desde que se adiciona, la concentración en fracción mol de 0.0021 de AOS y permaneció

casi invariante hasta la última fracción de 0.0143 de AOS. El AOS favorece la adsorción del decano sobre de la superficie de grafito.

En la segunda capa de decanos se puede observar en general que la curva de distribución de decanos se estrecha, lo que indica la compresión que está realizando el AOS sobre las moléculas de decano; sin embargo, se observa que hay un mínimo cuando la concentración del tensoactivo es de 0.0102.

Además se puede observar el incremento en la tercera capa de decanos (después de los 10 Å de la superficie de grafito), donde la curva con mayor amplitud en la distribución de decano obtenida fue en la fracción mol de 0.0102 de AOS.

5.1.2. Distribución del decano sobre la superficie del grafito

En la figura 5.4 se muestra la imagen de la primera capa de decanos sobre la superficie de grafito sin adición de un tensoactivo para después compararlas con las distintas soluciones de tensoactivos.

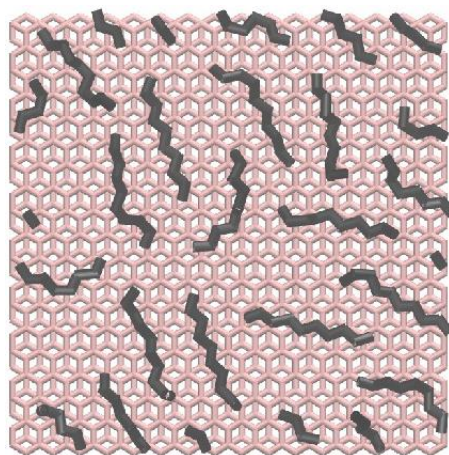


Figura 5.4. Primera capa de decano sin adición de tensoactivo sobre la superficie de grafito.

En la figura 5.4 se observa que los decanos no tienen una orientación definida para agruparse sobre la superficie del grafito cuando no hay presencia de tensoactivos en el sistema. Algunas de las moléculas de decano presentan conformación tipo *gauche*, y otras *trans*, sin embargo, la mayoría de los metilos (CH_n) de decano están perpendiculares a la superficie de grafito, lo que indica que el decano fue atraído por la superficie de grafito.

Las conformaciones *gauche* y *trans* son mostradas en la figura 5.5.

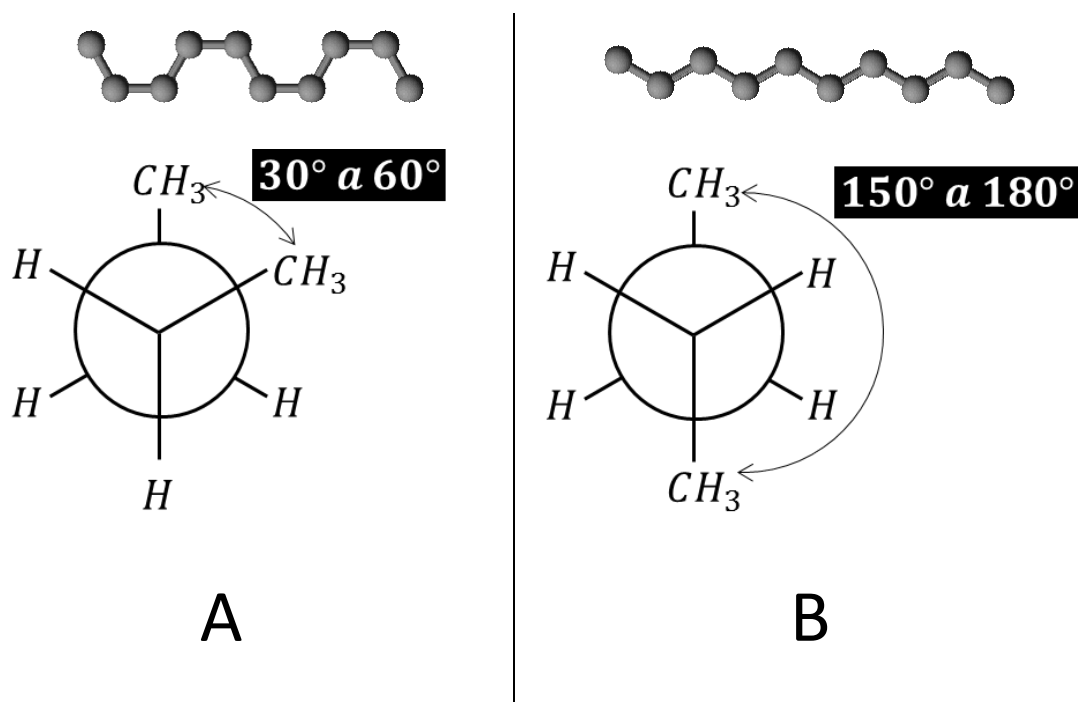


Figura 5.5. En A se muestra una molécula de decano con conformación y proyección de Newman de tipo *gauche*. En B se muestra una molécula de decano con conformación y proyección de Newman de tipo *trans*.

En una molécula de decano donde todos sus metilos tienen conformaciones de tipo *gauche* ocupa un 27.5 % menos longitud de un mismo eje de molécula de decano, en comparación con la molécula de decano que tiene conformaciones de tipo *trans* en todos los metilos que constituyen a la molécula de decano.

Las posibles conformaciones *gauche* en la molécula de decano son cuatro y fueron presentadas en la figura 5.5, sin embargo, para mayor facilidad de ubicación de cada una de las conformaciones *gauche* serán mostradas con mayor detalle en la figura 5.6.

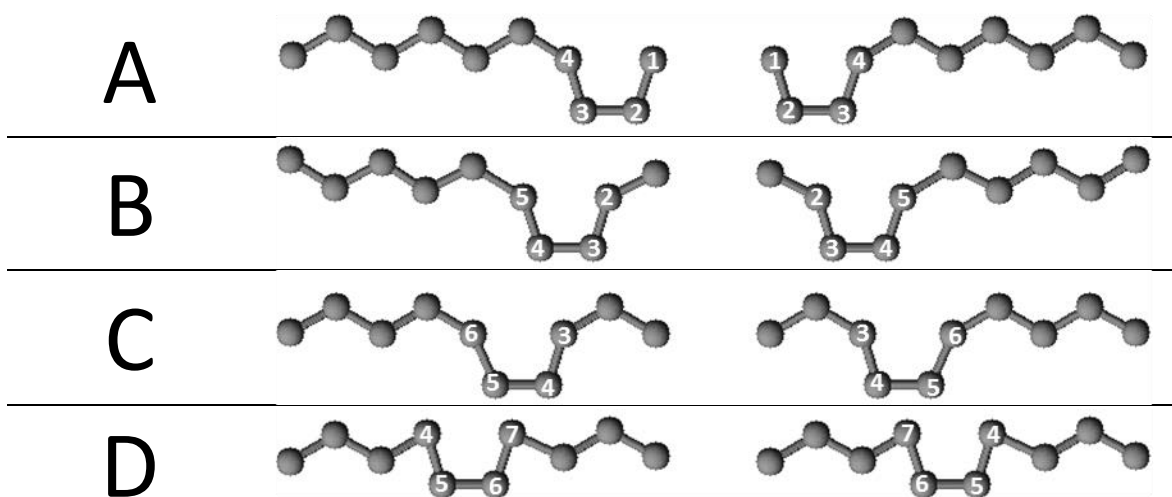


Figura 5.6. En A se muestra una configuración *gauche* que involucra a los metilos 1, 2, 3 y 4. En B se muestra una configuración *gauche* que involucra a los metilos 2, 3, 4 y 5. En C se muestra una configuración *gauche* que involucra a los metilos 3, 4, 5 y 6. En D se muestra una configuración *gauche* que involucra a los metilos 4, 5, 6 y 7.

Las moléculas de decano de cada ingaucheo de la figura 5.6 son equivalentes entre sí por los planos de rotación en una estructura química de decano, lo importante es ubicar las conformaciones *gauche* que hay en la estructura química del decano, es decir, es indistinto empezar la numeración de los metilos de izquierda a derecha o de derecha a izquierda.

En este trabajo se cuantifico la cantidad de ángulos diedros con la ecuación 3.5 para conocer el grado de conformaciones *gauche* y *trans* de las moléculas de decano en la configuración inicial sin adición de tensoactivo, en presencia de las distintas las distintas concentraciones de tensoactivos puros y en presencia de las distintas mezclas de tensoactivos, con la finalidad de obtener mayor información de la adsorción y desorción del hidrocarburo de la superficie de grafito en presencia de los tensoactivos y sus mezclas.

La cuantificación de ángulos diedros en conformaciones *gauche* y *trans* ha sido reportada por Domínguez, Cornell y Jorgensen [67-69], ellos cuantificaron las conformaciones *gauche* y *trans* para tensoactivos y amino ácidos.

El proceso para realizar el análisis conformacional de ángulos diedros en las moléculas de decano se realizó con el archivo HISTORY, donde se analizaron los ángulos diedros de decano de 2000 imágenes del último nano segundo (ns) de simulación. Cuando los ángulos

diedros están en el rango de 30° a 60° entre los planos de metilos más distantes es considerado como *gauche* y cuando esta entre el rango de 130° a 150° la conformación de ángulo se considera como *trans*.

La cantidad de enlaces diedros *gauche* y *trans* para la configuración inicial se presenta en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Número de ángulos diedros *gauche* y *trans* en cuarenta moléculas de decano.

| Metilos de decano | Enlace diedro | |
|-------------------|---------------|--------------|
| | <i>gauche</i> | <i>trans</i> |
| 1, 2, 3 y 4 | 10 | 30 |
| 2, 3, 4 y 5 | 9 | 31 |
| 3, 4, 5 y 6 | 7 | 33 |
| 4, 5, 6 y 7 | 8 | 32 |

Como se observa en la tabla 5.1 la mayor cantidad de enlaces diedros de tipo *gauche* se obtiene con los metilos que se encuentran al inicio de la cadena del hidrocarburo, los efectos que presentan los tensoactivos empleados en este trabajo serán presentados y discutidos en las secciones correspondientes.

Para obtener más información respecto al decano que se fue adsorbido sobre la superficie de grafito de acuerdo a la dinámica molecular (configuración inicial) se observó la probabilidad de orientación de estos.

En la gráfica 5.7 se muestra la probabilidad de orientación de los decanos sobre la superficie de grafito cuando no se han adicionado tensoactivos al sistema inicial, la probabilidad en función del coseno del ángulo θ de las moléculas de decano sobre la superficie.

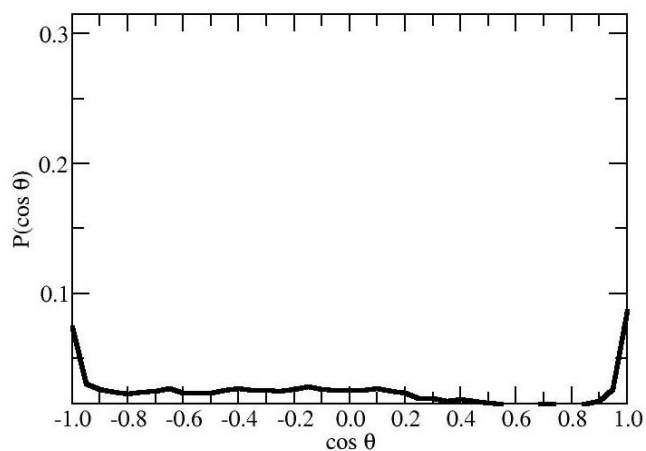


Figura 5.7. Probabilidad de orientación de las moléculas de decano en la primera capa de decano adsorbidas sobre la superficie de grafito, sin presencia de tensoactivos.

La gráfica anterior indica que las moléculas de decano no tienen un orden definido a orientarse sobre la superficie del grafito, y se distribuyeron a lo largo de la superficie de manera uniforme.

La orientación de los decanos sobre la superficie de grafito cambia significativamente desde que se adiciona una concentración de 0.0021 de AOS al sistema inicial; conforme se incrementa la concentración del AOS, la orientación y ordenamiento de los decanos de la primera capa es más evidente.

El comportamiento que tiene el AOS a favorecer la adsorción del decano se muestra en la figura 5.8. El comportamiento que tiene la primera capa de decanos en presencia del AOS es muy característico ya que el tensoactivo tiende a favorecer el mojado de una superficie solida [12].

La estructuración del decano sobre la superficie es evidente en la figura 5.8, la mayoría de los metilos de los decanos se ven perpendiculares a la superficie del grafito y casi todas las moléculas de decano involucradas se observan con una configuración *trans* perpendiculares a la superficie conforme se adiciona AOS, en otras palabras, el AOS favorece la adsorción del decano sobre la superficie del grafito. Además en la figura 5.8 se observa que la tendencia de orientación de las moléculas de decano de la primera capa es tendiente a un

ángulo de 45° y 135° con respecto a la superficie de grafito, dicha tendencia es graficada en la figura 5.9 para cada una de las distintas concentraciones de AOS.

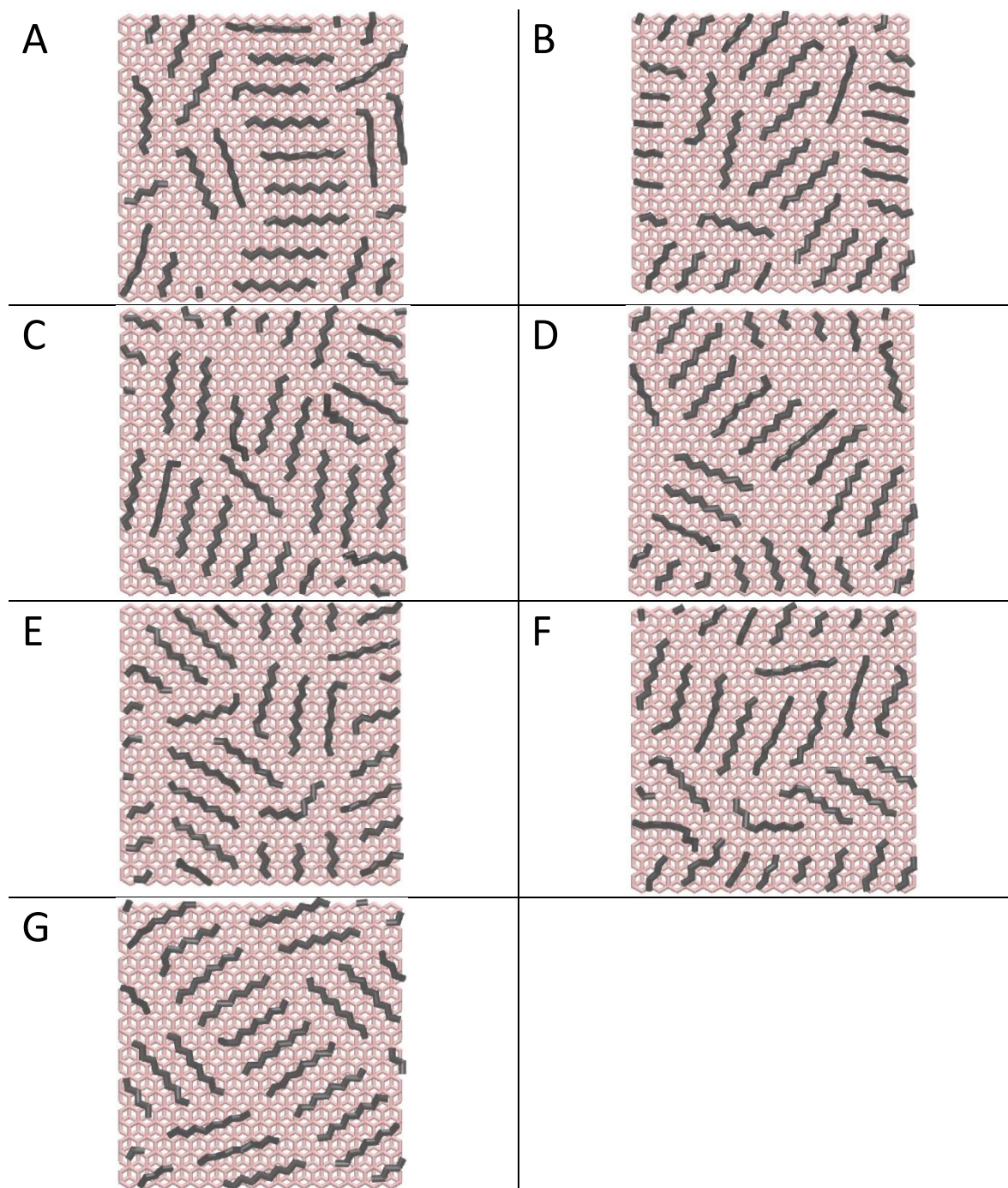


Figura 5.8. Primera capa de decanos sobre la superficie de grafito en presencia de distintas concentraciones de AOS. Las concentraciones del AOS son: en 5.6A 0.0021, en 5.6B 0.0041, en 5.6C 0.0062, en 5.6D 0.0082, en 5.6E 0.0102, en 5.6F 0.0123, y en 5.6G 0.0143.

Como se observó en la figura 5.8 conforme se aumentó la concentración de AOS en el sistema este tensoactivo tendió a favorecer la formación de enlaces diedros de tipo *trans*, además favoreció el incremento de decano (en la primera capa) sobre la superficie de grafito.

En la tabla 5.2 se muestra el efecto que tiene en el cambio de concentración de AOS sobre el sistema inicial.

Tabla 5.2. Cantidad de ángulos diedros (*gauche* y *trans*) en función de la concentración de AOS.

| Diedro | Metilos | Concentración en fracción mol de AOS en el sistema | | | | | | |
|---------------|-------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 0.0021 | 0.0041 | 0.0062 | 0.0082 | 0.0102 | 0.0123 | 0.0143 |
| <i>Gauche</i> | 1, 2, 3 y 4 | 4 | 3 | 4 | 4 | 4 | 5 | 2 |
| | 2, 3, 4 y 5 | 2 | 2 | 4 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| | 3, 4, 5 y 6 | 2 | 3 | 4 | 4 | 4 | 3 | 2 |
| | 4, 5, 6 y 7 | 4 | 4 | 5 | 3 | 6 | 4 | 3 |
| <i>Trans</i> | 1, 2, 3 y 4 | 36 | 37 | 36 | 36 | 36 | 35 | 38 |
| | 2, 3, 4 y 5 | 38 | 38 | 36 | 37 | 37 | 37 | 38 |
| | 3, 4, 5 y 6 | 38 | 37 | 36 | 36 | 36 | 37 | 38 |
| | 4, 5, 6 y 7 | 36 | 36 | 35 | 37 | 34 | 36 | 37 |

Como se observan en la figura 5.8 y en la tabla 5.2 la cantidad de ángulos diedros de tipos *gauche* es reducido casi a la mitad desde que se fue adicionada al sistema inicial la primera concentración de AOS, el comportamiento en algunos intervalos de concentración de ángulos diedros *gauche* es debido la migración que tienen algunos decanos de la segunda capa hacia la primera, sin embargo, en la última concentración se observa que el ordenamiento de los decanos sobre la superficie de grafito es muy significativo con una tendencia muy clara hacia la formación de ángulos diedros de tipo *trans* que favorecen una adsorción de los decanos en la superficie del grafito.

La distribución de la primera capa de decanos sobre la superficie de grafito se muestra en la figura 5.9

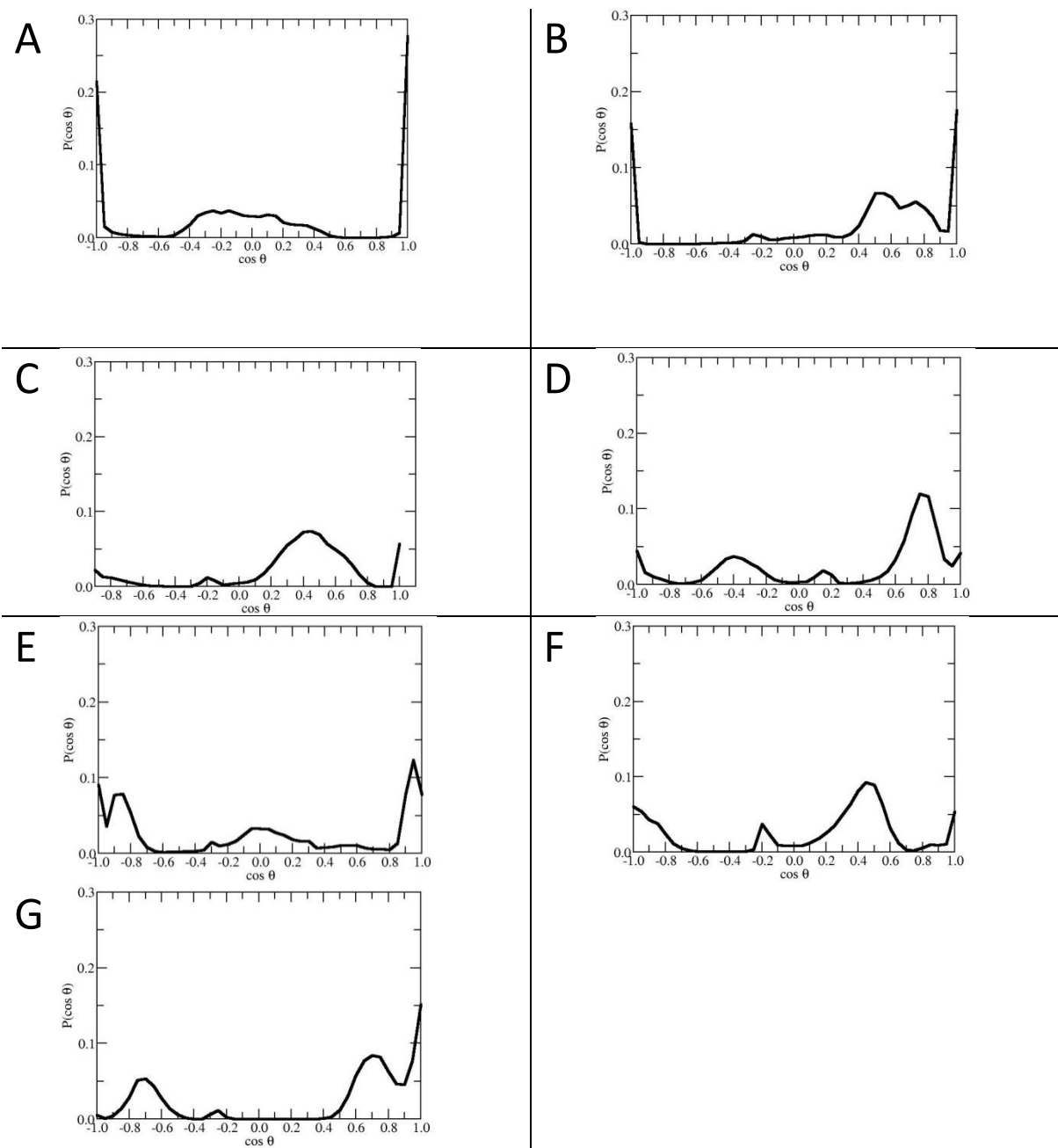


Figura 5.9. Probabilidad de orientación de las moléculas de la primera capa de decano adsorbidas sobre la superficie de grafito, en presencia de distintas concentraciones de AOS. Las concentraciones del AOS son: en 5.7A 0.0021, en 5.7B 0.0041, en 5.7C 0.0062, en 5.7D 0.0082, en 5.7E 0.0102, en 5.7F 0.0123, y en 5.7G 0.0143, respectivamente.

En la figura 5.9, se observa la distribución que tienen las moléculas de decano sobre la superficie del grafito cuando se adiciona las distintas concentraciones de AOS al sistema, e indica que el AOS favorece la adsorción del decano sobre la superficie sólida, además, el AOS ordena a las moléculas de decano que propician que ellas cubran la mayor cantidad de

superficie de grafito. La figura 5.10 muestra el perfil de densidad para el átomo de azufre y el ion de sodio cuando se adiciono las diferentes concentraciones de AOS al sistema inicial.

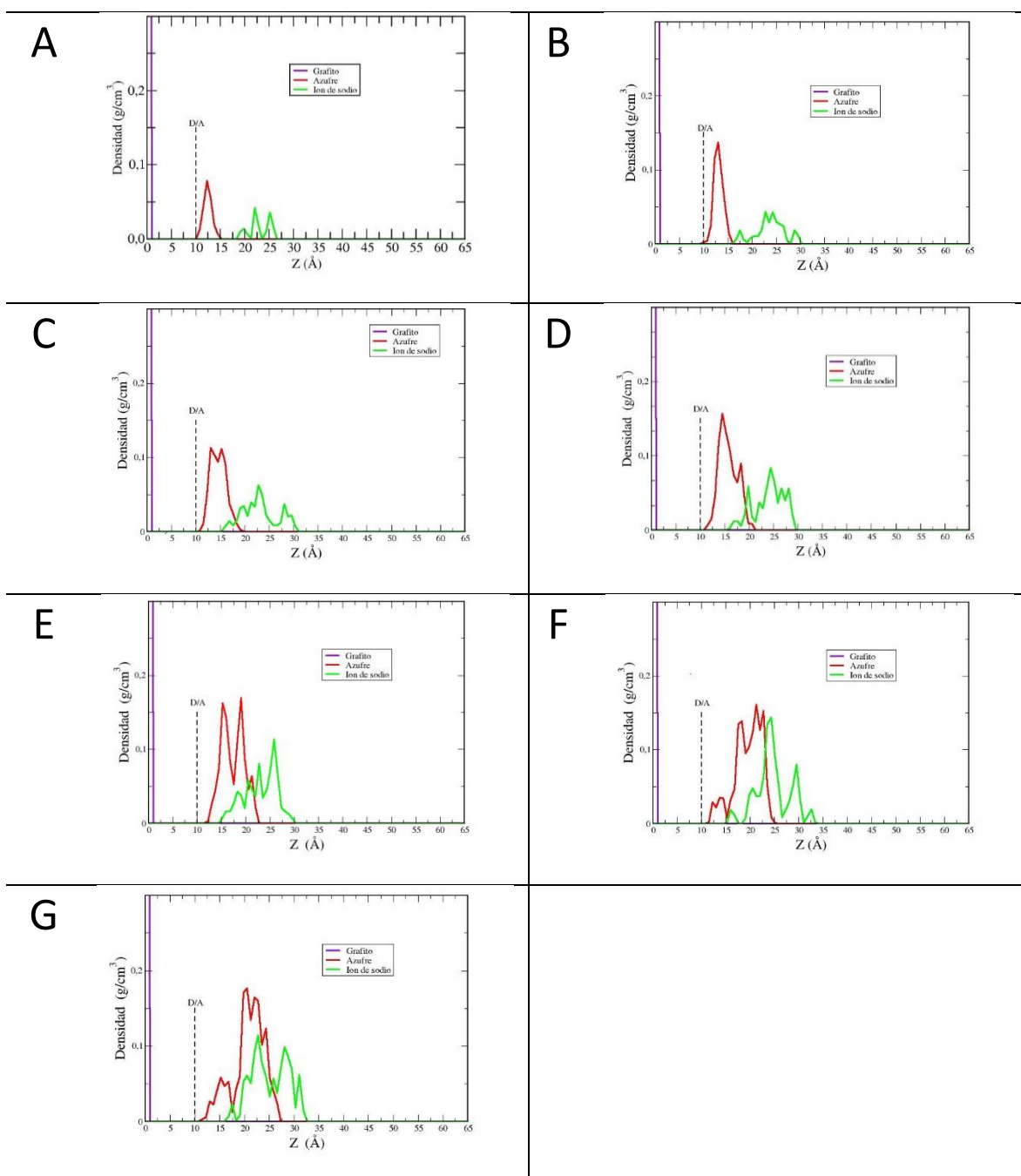


Figura 5.10. Perfil de densidad para el átomo de azufre, ion de sodio y el bulto de agua en presencia de distintas concentraciones de AOS. Las concentraciones del AOS son: en 5.8A 0.0021, en 5.8B 0.0041, en 5.8C 0.0062, en 5.8D 0.0082, en 5.8E 0.0102, en 5.8F 0.0123, y en 5.8G 0.0143 de AOS respectivamente y la línea punteada representa la interfase del decano/agua.

En la figura 5.10 se graficó la distancia que hay entre el ion de sodio, el átomo de azufre del sulfonato y la interfase decano/agua, cuando se coloca la primer concentración de AOS en el sistema se observó que la distancia entre el ion de sodio y el átomo de azufre fue mayor y que conforme la concentración del AOS en el sistema aumenta, la distancia entre el ion de sodio y el átomo de azufre disminuye.

Las implicaciones de este efecto están relacionadas a la polarización del AOS (cuando una molécula iónica es colocada en un medio polar esta se separa en iones y su comportamiento de una sal) e indirectamente a la tensión interfacial ya que ha sido demostrado por varios autores que la tensión interfacial disminuye significativamente en bajas concentraciones de tensoactivo [12, 28-38, 79-85].

En la figura 5.10 se observa que conforme aumenta la concentración del tensoactivo los iones de sodio se acercan hacia la interfase decano/agua e incluso a partir de la concentración 0.0123 de AOS en adelante su competencia es mayor por estar en la región interfacial, así entonces que de acuerdo a la literatura [12] se tiene los iones del dodec-2-sulfonato y del sodio tienen actividad interfacial e implica que el resultado de la ecuación 3.20 (isoterma de adsorción de Gibbs) debe ser multiplicada por un factor de dos, debido a la ionización del tensoactivo.

El resumen en la figura 5.11 se muestra la adsorción de las distintas concentraciones de AOS sobre las dos capas iniciales de decano y la capa resultante (tercera capa) se muestran en la figura 5.11.

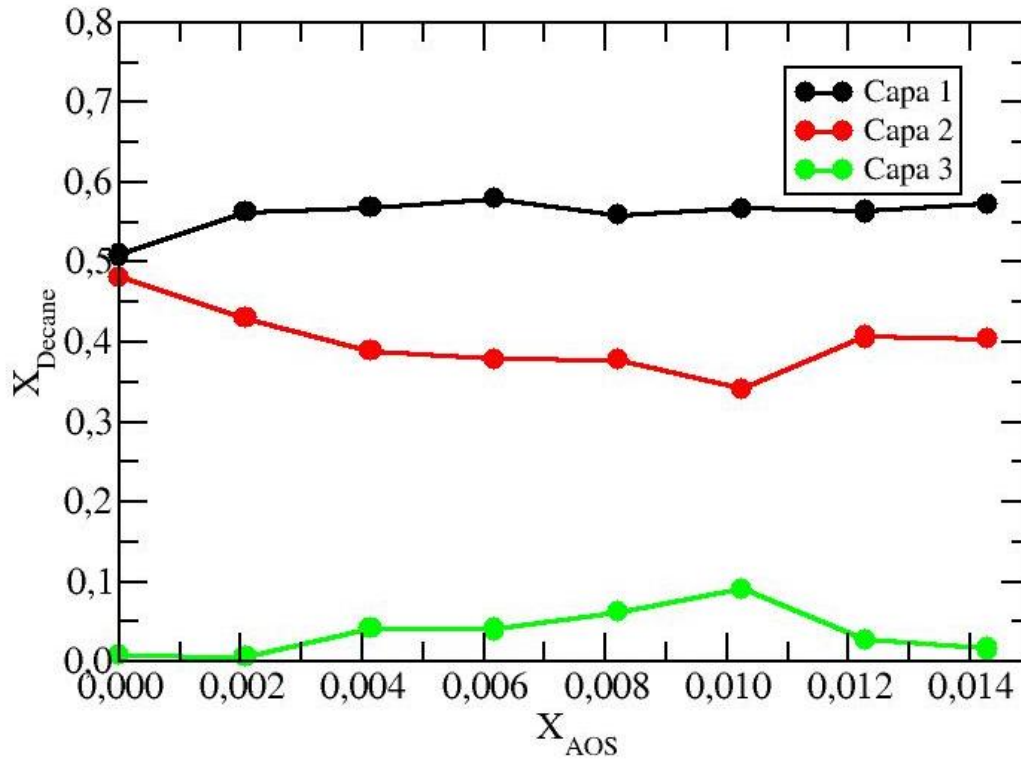


Figura 5.11. Gráfica de la adsorción de decano sobre la superficie de grafito en función de la fracción mol de AOS.

En la figura 5.11, la capa 1 es la más cercana a la superficie de grafito, la capa 2 es la que se encuentra en contacto con el bulto de agua y la capa 3 es la fracción emergente, es decir, la cantidad de decano que se logra desorber principalmente de la segunda capa.

El aumento en la pendiente para la capa 1 de la figura 5.11 indica que el AOS favorece la adsorción del decano sobre la superficie del grafito y permanece casi constante a lo largo de las distintas concentraciones de AOS.

En la segunda capa se observa que una parte de decanos migra hacia la primera capa para saturarla y la otra parte de decanos se desorbe hacia el bulto del agua formando la tercera capa.

5.1.3. Isotherma de adsorción en función del AOS

La isoterma de adsorción de Gibbs permite la obtención de parámetros importantes como la concentración molar de superficie (Γ). Varios resultados experimentales han sido reportados por Rosen [12] donde demuestra que varios tensoactivos iónicos en solución acuosa presentan actividad superficial o interfacial los iones que lo conforman, de tal manera que la ecuación 3.20 (isoterma de adsorción de Gibbs) que se presentó en el capítulo 3 debe ser dividida por la cantidad de iones presentes en solución, en el caso de un tensoactivo aniónico como el AOS hay dos iones el sodio y el dodec-2-en sulfonato, entonces la ecuación 3.20 debe ser dividida por dos, como esta descrita en la ecuación 5.3 para el caso del AOS.

En este trabajo la isoterma de adsorción de Gibbs se obtuvo considerando la cantidad de tensoactivo que logra migrar hacia las capas de decano o hasta la superficie de grafito. Para realizar el procedimiento propuesto por Rosen [12] es necesario recordar que el bulto de agua está conformado por 2416 moléculas. Las concentraciones de las soluciones acuosas de tensoactivo están definidas en unidades molares, por lo tanto, es necesario obtener el número de moles totales de tensoactivo y el volumen de agua en el sistema.

Para conocer el número de moles del sistema se realiza una multiplicación con el número de Avogadro:

$$n_i = \# \text{ de moléculas} \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} \right) \quad 5.1$$

El volumen de agua se obtiene relacionando al número de moléculas de agua con el número de Avogadro, el peso molecular de agua y la densidad del agua, como se muestra a continuación:

$$V_{H_2O} = 2416 \text{ moléculas} \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} \right) \left(\frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{1 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) \quad 5.2$$

En la tabla 5.3 se presentan los datos del bulto en los sistemas estudiados.

Tabla 5.3. Valores de bulto para las soluciones acuosas de AOS.

| | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $n_{AOS} \times 10^{23}$ (mol) | 0.82 | 1.66 | 2.49 | 3.32 | 4.15 | 4.98 | 5.81 |
| $V_{agua} \times 10^{23}$ (L) | 7.22 | 7.22 | 7.22 | 7.22 | 7.22 | 7.22 | 7.22 |
| C_{AOS} (M) | 0.115 | 0.230 | 0.345 | 0.460 | 0.575 | 0.690 | 0.805 |

Rosen [12] indica que la Γ_i puede ser calculada de los datos de tensión superficial e interfacial (σ) utilizando adecuadamente la ecuación de Gibbs. En el caso particular, para un tensoactivo aniónico como el AOS la isoterma de adsorción de Gibbs está representado por la siguiente expresión.

$$\Gamma_{AOS} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln C_{AOS}} \right) \quad 5.3$$

donde el factor externo de 1/2 es debido a la ionización del tensoactivo, es decir, en el caso de un tensoactivo como el AOS que se ióniza al contacto con el agua en dos iones uno de sodio (carga positiva) y otro de dodecil sulfonato (carga negativa).

Para calcular la concentración molar de superficie del AOS (Γ_{AOS}) en la interfase decano/agua, es necesario conocer tanto el área que ocupa el tensoactivo en la interfase decano/agua (a_{AOS}) y el número de moles en la en la interfase decano/agua (n_{AOS}^*).

Para obtener los datos a_{AOS} y n_{AOS}^* se determinó el área que ocupa cada metilo de la cola del tensoactivo con el radio de equilibrio ($r_{eq} = 1.54 \text{ \AA}$) que es la distancia que hay entre dos núcleos atómicos, por lo tanto, el radio atómico es de 0.77 \AA .

Cada metilo de la cola del tensoactivo es una esfera que rompe la región interfacial y que se encuentra en la primera o en la segunda capa de decanos, el área que ocupa en la interfase de cada metilo se obtiene de acuerdo con la ecuación 5.4.

$$a_{CH_n} = 4\pi r^2 = 4\pi(0.77 \text{ \AA})^2 = 7.2775 \text{ \AA}^2 \quad 5.4$$

Así el área que ocupa el AOS (a_{AOS}) en la interfase se obtiene multiplicando el área de cada metilo de AOS en las primeras dos capas de decano por el número de metilos de AOS en las dos capas de decano ($\#CH_n \text{ de } AOS_{1C2C}$), como esta descrito en la ecuación 5.5:

$$a_{AOS} = (a_{CH_n}) (\#CH_n \text{ de } AOS_{1C2C}) \quad 5.6$$

Cuando un metilo de tensoactivo rompe la interfase y se coloca en la segunda de decanos se da un proceso de desorción para la formación de la tercera capa de acuerdo a los resultados de perfil de densidad para el AOS, se genera una compresión que obliga a migrar a decanos de la segunda capa hacia la primera y estructurarlos en configuración *trans*.

El número de mol de AOS (n_{AOS}^*) en la interfase se realizó considerando a los metilos, al átomo de azufre y los tres átomos de oxígeno que constituyen a la molécula del AOS como un sitio, es decir, la molécula del AOS tiene 16 sitios y su número de mol en la interfase se calculó de la siguiente manera:

$$n_{AOS}^* = \# \text{ de sitios} \left(\frac{1 \text{ molécula}}{16 \text{ sitios}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ molécula}} \right) \quad 5.7$$

La concentración molar de superficie de AOS (Γ_{AOS}) en la interfase decano/agua en presencia del AOS se obtiene dividiendo el número de mol de AOS (n_{AOS}^*) y el área que ocupa el AOS (a_{AOS}) en la interfase agua/decano.

En la siguiente tabla se muestran los datos obtenidos de número de moles en la interfase (n_{AOS}^*), el área que ocupa el AOS (a_{AOS}) y la concentración molar de superficie (Γ_{AOS}).

Tabla 5.4. Datos interfaciales en función de la cantidad de AOS en las interfaces grafito/decano/agua..

| Concentración de AOS | Moléculas de AOS | #CH _n de AOS _{1C2C} | n _{AOS} * x 10 ²⁴ (mol) | a _{AOS} (Å ²) | Γ _{AOS} x 10 ⁻¹⁰ (mol/cm ²) |
|----------------------|------------------|---|---|------------------------------------|---|
| 0.0021 | 5 | 54 | 5.60 | 393.0 | 1.426 |
| 0.0041 | 10 | 87 | 9.03 | 633.1 | 1.4261 |
| 0.0062 | 15 | 90 | 9.34 | 655.0 | 1.4261 |
| 0.0082 | 20 | 81 | 8.41 | 589.5 | 1.4261 |
| 0.0102 | 25 | 86 | 8.93 | 625.9 | 1.4261 |
| 0.0123 | 30 | 66 | 6.85 | 480.3 | 1.4261 |
| 0.0143 | 35 | 68 | 6.85 | 494.9 | 1.3841 |

El valor experimental de Γ_{SDS} en la interfase agua/decano es de 3.50 mol cm⁻² [74], el valor simulacional que se obtuvo para el AOS en la interfase grafito/decano/agua fue de 1.4261 mol cm⁻², es decir, se encuentra dentro del orden de magnitud.

Con los valores obtenidos de concentración molar de AOS (C_{AOS}) de la tabla 5.3 y el valor de la concentración molar de superficie de AOS (Γ_{AOS}) de la tabla 5.4 se obtiene la isoterma de adsorción del sistema, con la ecuación 5.8.

$$\sigma_{AOS} = -2 RT \Gamma_{AOS} \ln C_{AOS} \quad 5.8$$

donde R es la constante de los gases y su valor es de $\frac{8.31J}{mol K}$ y T es la temperatura y su valor es de 298.15 K.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de manera simulacional para formar la isoterma de adsorción de la interfase agua/decano/grafito.

Tabla 5.5. Isoterma de adsorción en la interfase agua/decano /grafito

| C_{AOS} (M) | $\ln(C_{AOS})$ | σ_{AOS} ($mN m^{-1}$) |
|---------------|----------------|--------------------------------|
| 0.115 | -2.163 | 14.933 |
| 0.230 | -1.470 | 10.148 |
| 0.345 | -1.064 | 7.349 |
| 0.460 | -0.777 | 5.363 |
| 0.575 | -0.554 | 3.822 |
| 0.690 | -0.371 | 2.563 |
| 0.805 | -0.217 | 1.499 |

La tabla 5.5 indica que conforme se aumenta la concentración del tensoactivo la tensión disminuye un comportamiento de adsorción que se observa mejor en la gráfica de la isoterma para el sistema grafito/decano/agua.

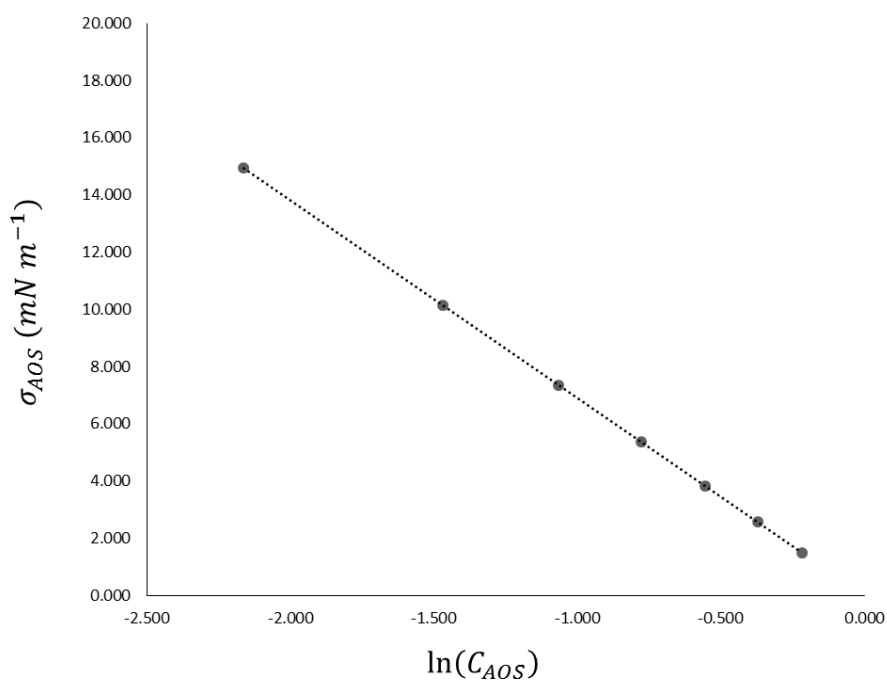


Figura 5.12. Isoterma de adsorción del AOS en la interfase agua/decano/grafito.

En la isoterma para el sistema grafito/decano/agua en presencia de AOS se observa la adsorción del AOS, no hay un punto crítico que indique que se llegó a la concentración micelar crítica (cmc), sin embargo, la cmc para un sistema decano/agua en función de la concentración de SDS fue reportada por Rehfeld [74] en un valor de 0.01 M y una tensión interfacial de 10 mN m^{-1} .

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 5.5, donde la diferencia de tensión interfacial es de un orden de magnitud más grande que el valor de la tensión que se obtuvo de manera experimental. El resultado de la simulación en dinámica molecular requiere parámetros básicos de una estructura química radio de equilibrio, ángulo de enlace, etc., y a partir de ello obtener resultados termodinámicos; en el caso de otros modelos semi empíricos requieren de parámetros termodinámicos más formales como los coeficientes de actividad la desviación de los resultados experimentales se encuentran en uno o más ordenes de magnitud por lo regular.

Una característica importante que se logró observar en este trabajo fue el comportamiento que presenta el decano de favorecer su adsorción sobre una superficie de grafito cuando es colocado en presencia de AOS.

5.2. Tensoactivo BETAÍNA

La BETAÍNA usada en las simulaciones es un tensoactivo anfotérico, es decir, tiene ambas cargas positivas y negativas en su estructura química, debido a que tiene una amina cuaternaria y a un grupo carboxílico y por lo tanto se puede considerar como un tensoactivo neutro.

5.2.1. Perfil de densidad de las moléculas de decano en presencia de la BETAINA

La BETAINA es un tensoactivo anfotérico, las diferentes concentraciones de BETAINA no afectaron la primera capa de decanos, es decir, no favoreció la adsorción del hidrocarburo sobre la superficie de grafito, mientras que, favoreció la desorción de decanos de la segunda capa principalmente en la concentración de 0.0062 (15 moléculas de BETAINA en el sistema) y posteriores. Los resultados obtenidos de la configuración inicial en presencia de las siete distintas concentraciones de BETAINA se muestran a continuación:

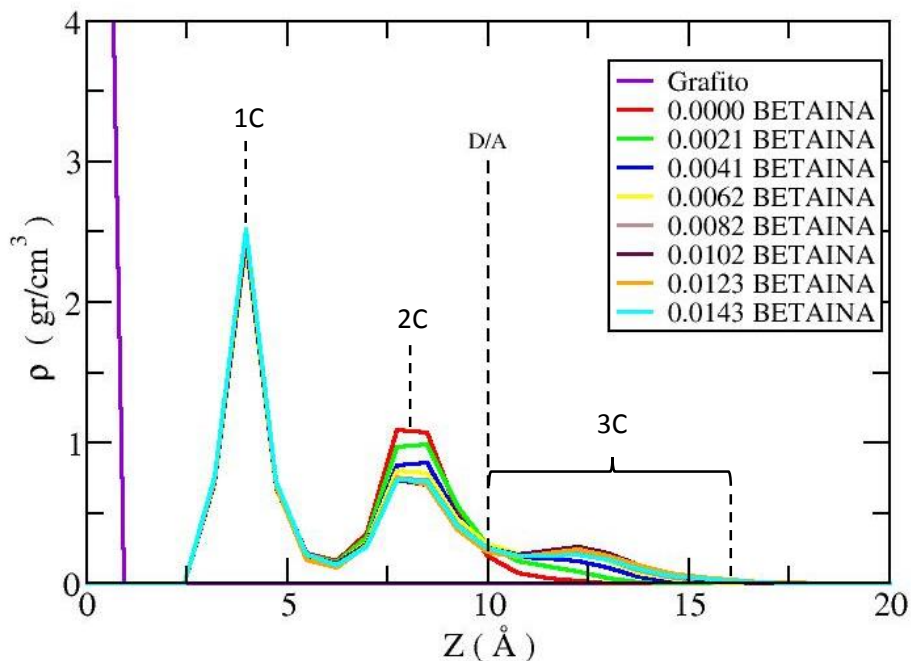


Figura 5.13. Los perfiles de densidades de las capas de decano con función del eje Z a distintas fracciones mol de BETAINA, a una temperatura de 298.15 K, donde D/A es la interfase decano agua, 1C es la capa más próxima a la superficie de grafito, 2C es la segunda capa de decano que se encuentra en contacto con el bulbo de agua y 3C es la capa de desorción de decano.

En la figura 5.13 se observa que la concentración de decanos de la primera capa no cambia desde que se adiciona, a la configuración inicial, la fracción mol de 0.0021 de BETAINA hasta

la última fracción de 0.0143, lo que hace suponer que la BETAINA no favorece la adsorción del decano sobre la superficie del grafito.

En la segunda capa de decanos se puede observar, en general, que la curva de distribución de decanos disminuye en función de la cantidad de tensoactivo adicionado al sistema. Además se puede observar la aparición de una tercera capa de decanos a 13 Å de distancia de la pared de grafito sobre el eje *Z*, donde la curva con mayor amplitud en la distribución de decano obtenida fue de la fracción mol de 0.0062 de BETAINA en adelante.

En este caso no se aprecia ningún efecto en la primera capa de decanos por parte de la BETAINA como en el caso del AOS, lo que sugiere que la BETAINA solo desorbe al hidrocarburo que se encuentra en la segunda capa.

5.2.2. Distribución del decano sobre la superficie del grafito

La orientación de los decanos sobre la superficie de grafito en presencia de las distintas concentraciones de BETAINA, permanece casi invariante en relación al sistema inicial, se presenta en la figura 5.4, el incremento en la concentración de BETAINA tiende a favorecer la conformación *gauche* de las moléculas de decano que fueron adsorbidas en la primera capa de decanos como se puede observar en la figura 5.14.

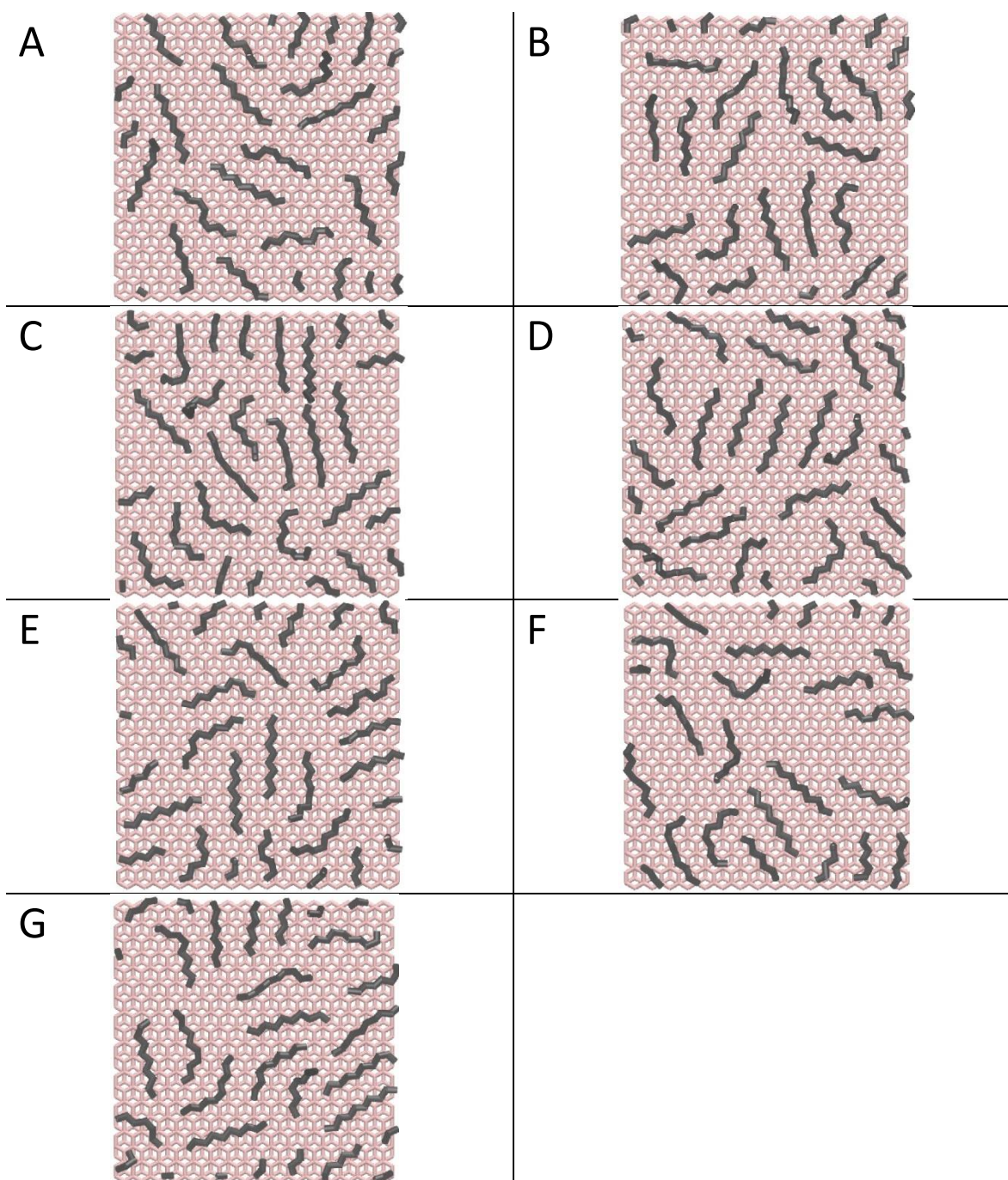


Figura 5.14. Primera capa de decanos sobre la superficie de grafito en presencia de distintas concentraciones de BETAINA. Las concentraciones de la BETAINA son: en 5.6A 0.0021, en 5.6B 0.0041, en 5.6C 0.0062, en 5.6D 0.0082, en 5.6E 0.0102, en 5.6F 0.0123, y en 5.6G 0.0143.

Todas las imágenes de la primera capa de decanos sobre la superficie de grafito que fueron estudiadas en función de la concentración de BETAINA favorecen la conformación *gauche* de los decanos, las más evidentes son a partir de la concentración 0.0062 en adelante.

En la tabla 5.6 se muestra el efecto que tiene en el cambio de concentración de BETAINA sobre el sistema inicial en la conformación de ángulos diedros de tipo *gauche*.

Tabla 5.6. Cantidad de ángulos diedros (*gauche* y *trans*) en función de la concentración de BETAINA.

| Diedro | Metilos | Concentración en fracción mol de BETAINA en el sistema | | | | | | |
|---------------|-------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 0.0021 | 0.0041 | 0.0062 | 0.0082 | 0.0102 | 0.0123 | 0.0143 |
| <i>gauche</i> | 1, 2, 3 y 4 | 9 | 9 | 10 | 11 | 10 | 9 | 10 |
| | 2, 3, 4 y 5 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 7 | 8 |
| | 3, 4, 5 y 6 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | 4, 5, 6 y 7 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 9 |
| <i>trans</i> | 1, 2, 3 y 4 | 31 | 31 | 30 | 29 | 30 | 31 | 30 |
| | 2, 3, 4 y 5 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 33 | 32 |
| | 3, 4, 5 y 6 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| | 4, 5, 6 y 7 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 31 |

En la figura 5.14 y en la tabla 5.6 la cantidad de ángulos diedros de tipos *gauche* permanecen casi constante en la mayoría de las concentraciones adicionadas de BETAINA, esta característica favorece la desorción del hidrocarburo de la segunda capa de decanos hacia la formación de una tercera capa de hidrocarburos, de una manera más significativa que en el caso del AOS que tiende a favorecer la adsorción del decano sobre la superficie de grafito y no tanto la formación de una tercera capa de hidrocarburo.

La descripción de la formación de la tercera capa de hidrocarburos se presentará más adelante (en la figura 5.16), por lo pronto, se presentan las posibilidades de distribución del decano sobre la superficie de grafito en presencia de las distintas concentraciones de BETAINA.

Las probabilidades de distribuciones correspondientes a la primera capa de decanos adsorbidos sobre la superficie de grafito, este análisis se realizó para observar si el hidrocarburo tendía a formarse para abarcar un área determina sobre la superficie del grafito, en función de distintas concentraciones de BETAINAS, estos resultados son mostrados en la figura 5.15.

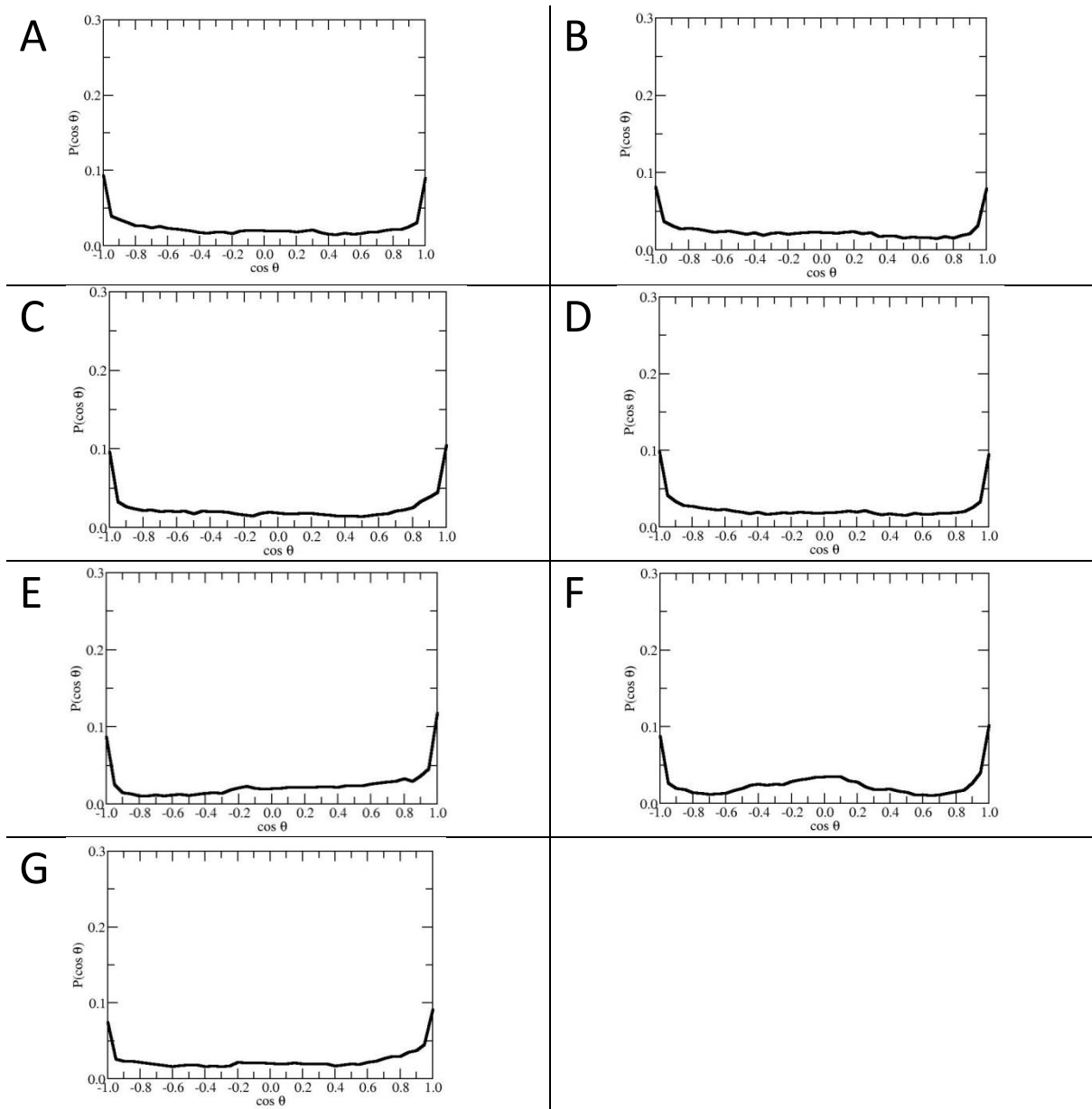


Figura 5.15. Probabilidad de orientación de las moléculas de la primera capa de decano adsorbidas sobre la superficie de grafito, en presencia de distintas concentraciones de AOS. Las concentraciones del AOS son: en 5.7A 0.0021, en 5.7B 0.0041, en 5.7C 0.0062, en 5.7D 0.0082, en 5.7E 0.0102, en 5.7F 0.0123, y en 5.7G 0.0143.

En la figura 5.15, se observa la distribución que tienen las moléculas de decano sobre la superficie del grafito cuando se adicionaron las distintas concentraciones de BETAINA al sistema inicial, la probabilidad que se obtuvo es muy similar en la mayoría de los casos, es

decir, que se puede suponer que la BETAÍNA no favorece la adsorción del decano sobre la superficie del grafito.

El resumen de la adsorción de las distintas concentraciones de AOS sobre las dos capas iniciales de decano y la capa resultante (tercera capa) se muestran en la siguiente figura.

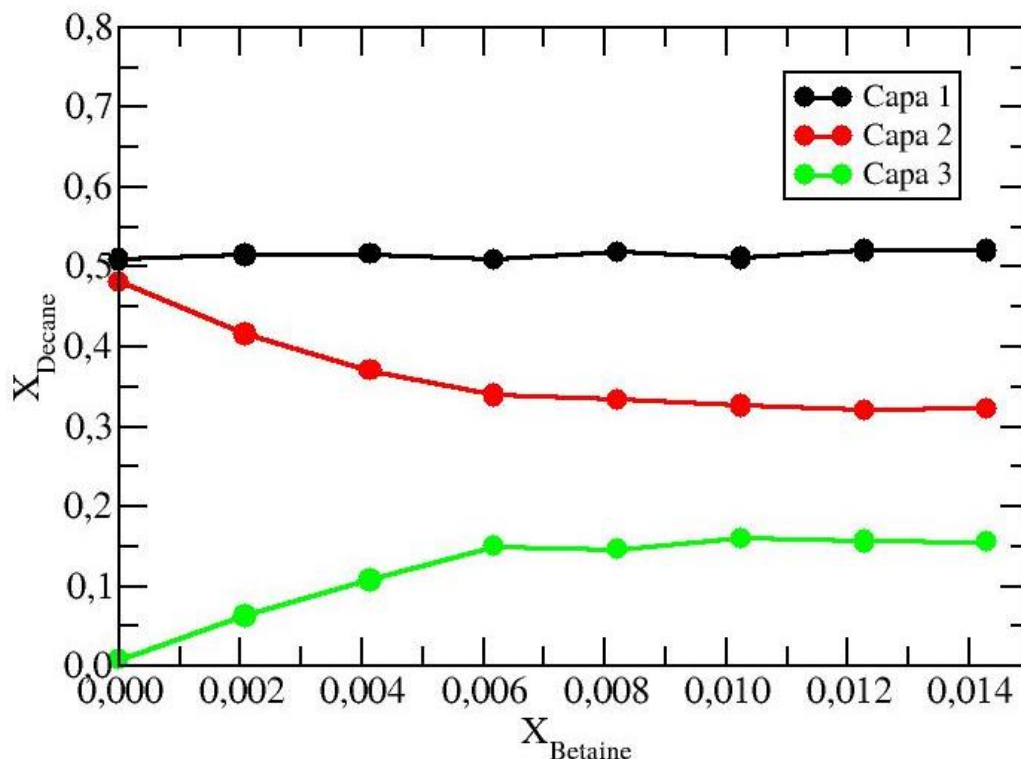


Figura 5.16. Gráfica de la adsorción de decano sobre la superficie de grafito en función de la concentración de BETAÍNA.

En la figura 5.16, la capa 1 es la más cercana a la superficie de grafito, la capa 2 es la que se encuentra en contacto con el bulbo de agua y la capa 3 es la fracción emergente, es decir, la cantidad de decano que se logra desorber principalmente de la segunda capa.

En la capa 1 no se logra observar un cambio aparente en la concentración de decanos de hecho como se observó a lo largo de la figura 5.16 la mayoría de las concentraciones de la BETAÍNA favorecen la conformación *gauche* en los decanos, la BETAÍNA no favorece la adsorción del decano. En la capa 2 se observa un decremento en la fracción de decanos el cual se estabiliza a partir de la concentración de 0.0062 en adelante de BETAÍNA. La capa 3 recibe a los decanos que han migrado de la segunda capa.

5.2.3. Isotherma de adsorción en función de la BETAINA

En la sección anterior se mostró que el ion de sodio tiende a permanecer en la interfase decano/agua, en el caso de un tensoactivo anfotérico como la BETAINA que no ioniza sus cargas la concentración molar de superficie queda de la siguiente manera:

$$\Gamma_B = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln C_{BETAINA}} \right) \quad 5.9$$

La expresión de la ecuación 5.9 es válida también para tensoactivos anfotéricos ya que las cargas (positiva y negativa) no se disocian de la estructura química al contacto con el agua. Para calcular la concentración molar de superficie de la BETAINA ($\Gamma_{BETAINA}$) en las interfases grafito/decano/agua, es necesario conocer tanto el área que ocupa el tensoactivo en la interfase decano/agua ($a_{BETAINA}$) y el número de moles en la en las interfases grafito/decano/agua ($n_{BETAINA}^*$).

Para obtener los datos $a_{BETAINA}$ y $n_{BETAINA}^*$ se determinó el área que ocupa cada metilo de la cola del tensoactivo con el radio de equilibrio ($r_{eq} = 1.54 \text{ \AA}$) que es la distancia que hay entre dos núcleos atómicos, por lo tanto, el radio atómico es de 0.77 \AA .

Cada metilo de la cola del tensoactivo es una esfera que rompe la región interfacial y que se encuentra en la primera o en la segunda capa de decanos, el área que ocupa en la interfase de cada metilo se obtiene de acuerdo con la ecuación 5.10.

$$a_{CH_n} = 4\pi r^2 = 4\pi(0.77 \text{ \AA})^2 = 7.2775 \text{ \AA}^2 \quad 5.10$$

Así el área que ocupa el BETAINA ($a_{BETAINA}$) en la interfase se obtiene multiplicando el área de cada metilo de BETAINA en las primeras dos capas de decano por el número de metilos de BETAINA en las dos capas de decano ($\#CH_n \text{ de BETAINA}_{1C2C}$), como esta descrito en la ecuación 5.11:

$$a_{AOS} = (a_{CH_n}) (\#CH_n \text{ de BETAINA}_{1C2C}) \quad 5.11$$

Cuando un metilo de tensoactivo rompe la interfase decano/agua y se coloca en la segunda de decanos se da un proceso de desorción para la formación de la tercera capa de acuerdo a los resultados de perfil de densidad de la BETAÍNA, además, mantiene casi intactos la cantidad de ángulos diedros de tipo *gauche* en la primera capa de decanos.

El número de mol de BETAÍNA ($n_{BETAÍNA}^*$) en la interfase se realizó considerando a los metilos, al átomo de azufre y los tres átomos de oxígeno que constituyen a la molécula de la BETAÍNA como un sitio, es decir, la molécula del BETAÍNA tiene 25 sitios y su número de mol en la interfase se calculó de la siguiente manera:

$$n_{AOS}^* = \# \text{ de sitios} \left(\frac{1 \text{ molécula}}{25 \text{ sitios}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ molécula}} \right) \quad 5.12$$

La concentración molar de superficie de BETAÍNA ($\Gamma_{BETAÍNA}$) en las interfases grafito/decano/agua en presencia de la concentración de BETAÍNA, se obtiene dividiendo el número de mol de BETAÍNA ($n_{BETAÍNA}^*$) y el área que ocupa el BETAÍNA ($a_{BETAÍNA}$) en las interfases grafito/agua/decano.

En la tabla 5.7 se muestran los datos obtenidos del número de moles en la interfase ($n_{BETAÍNA}^*$), el área que ocupa la BETAÍNA ($a_{BETAÍNA}$) y la concentración molar de superficie ($\Gamma_{BETAÍNA}$).

Tabla 5.7. Datos interfaciales en presencia del sistema inicial en función de la cantidad de BETAÍNA.

| Concentración de BETAÍNA | Moléculas de BETAÍNA | #CH _n de BETAÍNA _{1C2C} | $n_{BETAÍNA}^*$ (mol) $\times 10^{-24}$ | $a_{BETAÍNA}$ (Å ²) | $\Gamma_{BETAÍNA}$ (mol/cm ²) $\times 10^{-10}$ |
|--------------------------|----------------------|---|---|---------------------------------|---|
| 0.0021 | 5 | 44 | 2.92 | 327.8 | 0.892 |
| 0.0041 | 10 | 67 | 4.45 | 499.2 | 0.892 |
| 0.0062 | 15 | 77 | 5.11 | 573.7 | 0.892 |
| 0.0082 | 20 | 73 | 4.85 | 543.9 | 0.892 |
| 0.0102 | 25 | 80 | 5.31 | 596.0 | 0.892 |
| 0.0123 | 30 | 81 | 5.38 | 603.5 | 0.892 |
| 0.0143 | 35 | 75 | 4.98 | 558.8 | 0.892 |

El valor de concentración molar en las interfaces de grafito/decano/agua en presencia de BETAÍNA ($\Gamma_{BETAÍNA}$) fue de 0.892×10^{-10} mol cm⁻², Murphy [75] reportó el valor experimental de la concentración molar de superficie del N-dodecil-N-bencil-N-metilglicina ($\Gamma_{C_{12}BMG}$), en la interfase agua/dodecano como 2.83×10^{-10} mol cm⁻².

La aproximación de los resultados obtenidos con la dinámica molecular de $\Gamma_{BETAÍNA}$ fue de un orden de magnitud a los resultados experimentales, la implicación del resultado simulacional se medirá en la isoterma de adsorción correspondiente.

Con los valores obtenidos del bulto de concentración molar de BETAÍNA ($C_{BETAÍNA}$) de la tabla 5.3 y el valor de la concentración molar de superficie de BETAÍNA ($\Gamma_{BETAÍNA}$) de la tabla 5.7 se obtiene la isoterma de adsorción del sistema, con la ecuación 5.8.

$$\sigma_{BETAÍNA} = -RT \Gamma_{BETAÍNA} \ln C_{BETAÍNA} \quad 5.13$$

donde $\sigma_{BETAÍNA}$ es la tensión interfacial de las interfaces grafito/decano/agua en función de la BETAÍNA, R es la constante de los gases y su valor es de $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T es la

temperatura (298.15 K) y $\ln C_{BETAINA}$ es el logaritmo de la concentración en bulto de la BETAINA.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para formar la isoterma de adsorción en la interfase agua/decano/grafito como función de la concentración de la BETAINA

Tabla 5.8. *Isoterma de adsorción en las interfases grafito/decano/agua en función de la BETAINA.*

| $\ln C_{BETAINA}$ | $\sigma_{BETAINA} (mN m^{-1})$ |
|-------------------|--------------------------------|
| -2.163 | 4.779 |
| -1.470 | 3.247 |
| -1.064 | 2.352 |
| -0.777 | 1.716 |
| -0.554 | 1.223 |
| -0.371 | 0.820 |
| -0.217 | 0.480 |

En la figura 5.17, se muestra la gráfica de la isoterma isoterma de adsorción para el sistema grafito/decano/agua en función del logaritmo natural de la concentración de BETAINA.

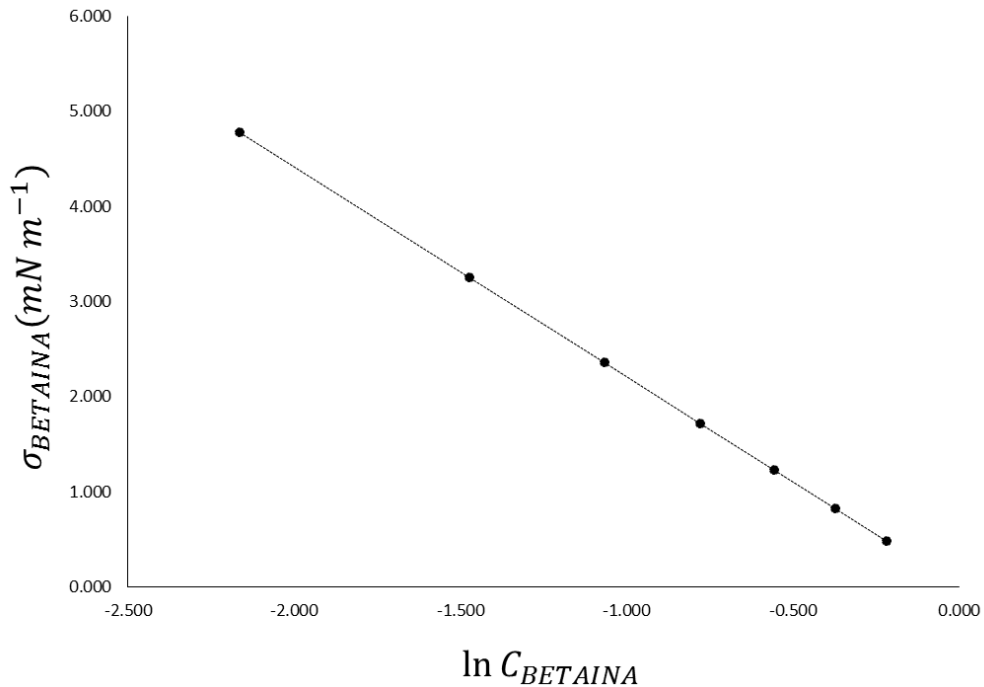


Figura 5.17. Isoterma de adsorción del BETAINE en las interfases agua/decano/grafito.

La tendencia de la BETAINE es reducir la tensión interfacial, pero lo observado en la sección 5.2.2 indica que la BETAINE no favorece la adsorción del decano sobre la superficie de grafito porque mantiene la cantidad de ángulos diedros de tipo *gauche* en los decanos.

En la siguiente sección se analizará desde un punto de vista molecular como se lleva a cabo sinergia en la desorción de decanos de la superficie de grafito entre los tensoactivos AOS y BETAINE.

5.3. Mezclas tensoactivas

De acuerdo a los resultados presentados en las secciones 5.1 y 5.2, se observó que el comportamiento del AOS es de favorecer la adsorción del decano sobre la superficie de grafito, al igual que incrementar la cantidad de ángulos diedros de tipo *trans* en los decanos de la primera capa conforme el ion de sodio se acerca a la cabeza del ion tensoactivo de

dodecil sulfonato; mientras que la BETAÍNA favorece la formación de ángulos diedros de tipo *gauche* en las moléculas de decano de la primera capa de decanos.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos con las mezclas de tensoactivos de AOS y BETAÍNA. Las mezclas tensoactivas son ampliamente utilizadas en la industria principalmente en la cosmetológica, en la literatura existen trabajos experimentales con mezclas de tensoactivos aniónicos (SDS) y anfotéricos (BETAÍNA), que reportan comportamientos en la reducción de la concentración micelar crítica (cmc) [37] y la transición de emulsiones de esferas a rodillos [38]. En este trabajo se planteó estudiar el efecto que tienen distintas concentraciones de mezclas de tensoactivos aniónico (AOS) y anfotérico (BETAÍNA) sobre decano depositado en una superficie sólida de grafito, desde el punto de vista de la dinámica molecular.

Las mezclas estudiadas en fracción mol fueron: 0.0078/0.0000, 0.0062/0.0016, 0.0045/0.0033, 0.0033/0.0045, 0.0016/0.0062, 0.0000/0.0078 de AOS/BETAÍNA respectivamente. A continuación se presenta el perfil de densidad para el sistema grafito/decano/agua en presencia de las distintas mezclas.

5.3.1. Perfil de densidad de las moléculas de decano en presencia de las mezclas tensoactivas

Las distintas mezclas preparadas para llevar a cabo el estudio de desorción de decano sobre una superficie grafito, fueron seguidas a través de la medición del perfil de densidad los comportamientos obtenidos son graficados en la siguiente figura.

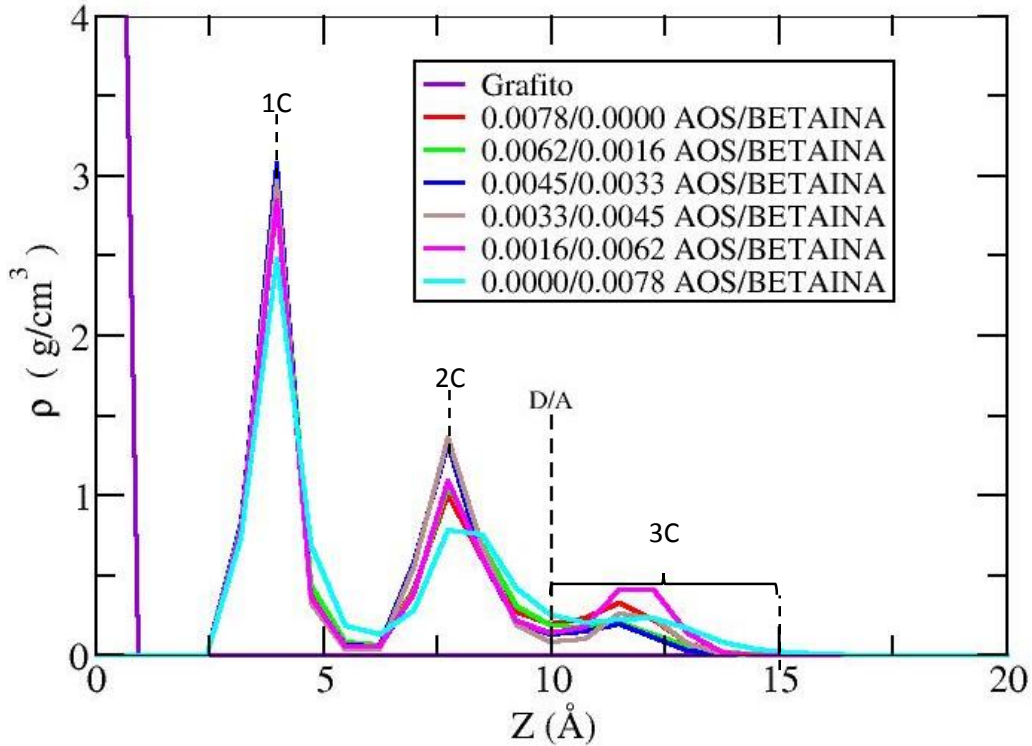


Figura 5.18. Los perfiles de densidades de las capas de decano en función del eje Z en distintas concentraciones de mezcla, a una temperatura de 298.15 K, donde D/A es la interfase decano/agua, 1C es la primera capa de decanos, 2C es la segunda capa de decanos y 3C es la tercera capa de decanos.

En la figura 5.18, la curva que presenta menor amplitud en la primera capa de decanos fue la de concentración 0.0016/0.0062 de AOS/BETAINA, respectivamente, esto indica que hay una tendencia a desorber decanos de la primera capa en dicha concentración.

En la segunda capa de decanos la curva que presenta menor amplitud fue la curva 0.0000/0.0078 de AOS/BETAINA, respectivamente, sin embargo, los decanos que migran de la primera capa con la concentración 0.0016/0.0078 de AOS/BETAINA, respectivamente, aumentan el tamaño de la segunda capa.

En la tercera capa se observa que la cantidad de decanos mayor amplitud se presenta en la concentración de 0.0016/0.0062 de AOS/BETAINA, respectivamente, es decir, la mejor desorción del hidrocarburo se obtuvo con esta mezcla tensoactiva.

5.3.2. Distribución del decano sobre la superficie del grafito en presencia de distintas mezclas tensoactivas

En la figura 5.19 se presentan los comportamientos de los decanos de la primera capa obtenidos para cada una de las mezclas estudiadas en este trabajo, los resultados mostrados indican que la mezcla 0.0016/0.0062 de AOS/BETAINA presentan una mejor desorción de hidrocarburo, esto es debido a que hay tres moléculas de decano que ya se encuentran paralelas a la superficie de grafito, es decir, ya no están recostadas sobre la superficie de grafito.

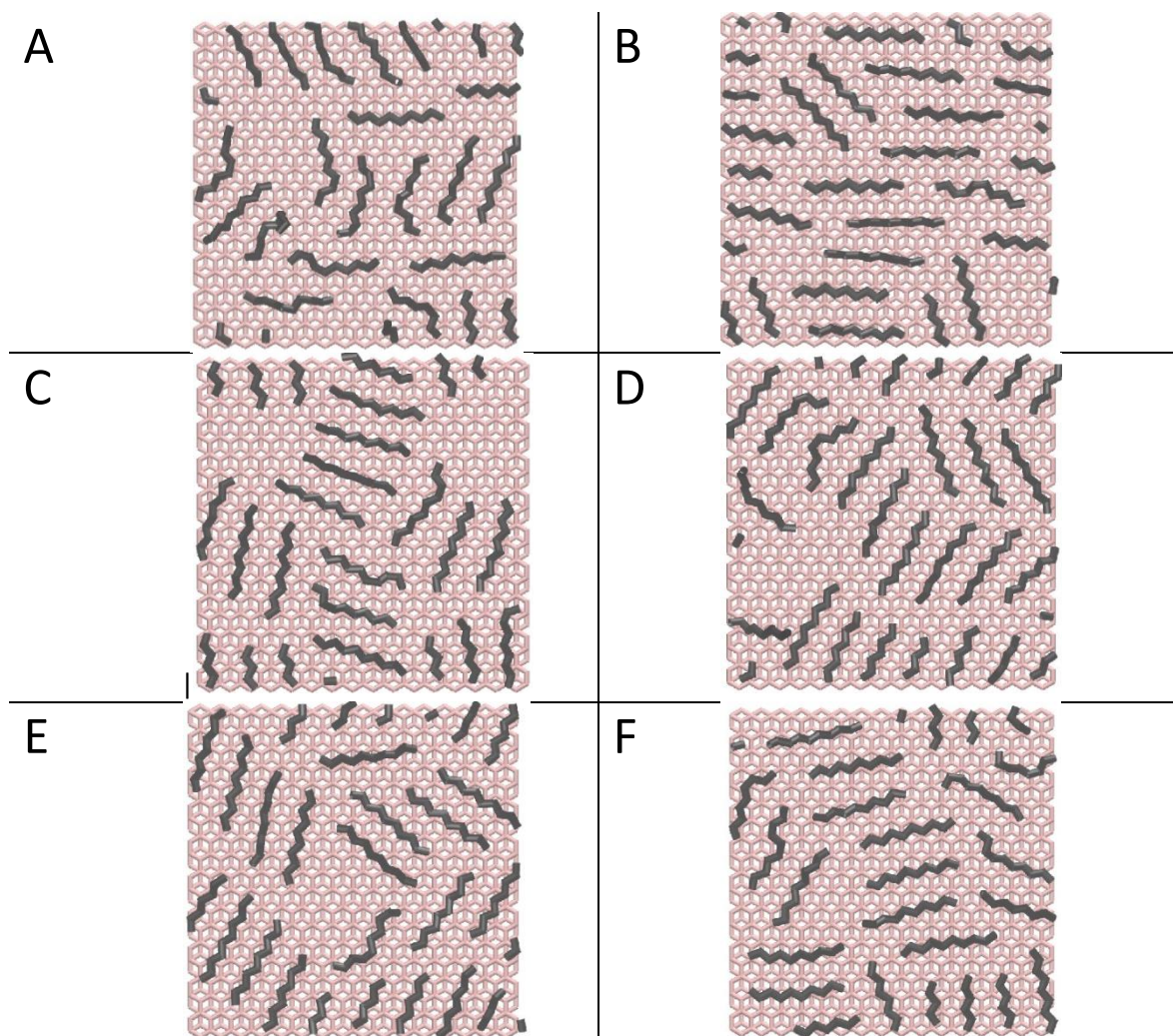


Figura 5.19. Primera capa de decanos cuando se adicionó distintas concentraciones de mezcla de AOS/BETAINA. En 5.16A la concentración de mezcla es de 0.0000/0.0078 AOS/BETAINA, en 5.16B la concentración de mezcla es de 0.0016/0.0062 AOS/BETAINA, en 5.16C la concentración de mezcla es de 0.0033/0.0045 AOS/BETAINA, en 5.16D la concentración de mezcla es de 0.0045/0.0033 AOS/BETAINA, en 5.16E la concentración de mezcla es de 0.0062/0.0016 AOS/BETAINA y, en 5.16F la concentración de mezcla es de 0.0078/0.0000 AOS/BETAINA.

En la figura 5.19B se observa que hay algunas moléculas de decano que no están completamente perpendiculares (acostadas) a la superficie de grafito, es decir, algunos de los metilos que conforman dicha estructura ya no están en contacto con la superficie de grafito. Aunque la figura 5.19A presenta una mayor cantidad de decanos en conformación *gauche*, todas las moléculas se encuentran perpendiculares a la superficie de grafito, es decir, las moléculas de decano están no están recostadas sobre la superficie de grafito.

En la tabla 5.9 se muestra el efecto que tienen distintas concentraciones de mezcla de tensoactivos AOS/BETAINA sobre el sistema inicial en la conformación de ángulos diedros de tipo *gauche* y *trans*.

Tabla 5.9. Cantidad de ángulos diedros (*gauche* y *trans*) en función de la concentración de AOS/BETAINA.

| Diedro | Metilos | Concentración en fracción mol de AOS/BETAINA en el sistema | | | | | |
|---------------|-------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | 0.0000/ 0.0078 | 0.0016/ 0.0062 | 0.0033/ 0.0045 | 0.0045/ 0.0032 | 0.0062/ 0.0016 | 0.0078/ 0.0000 |
| <i>gauche</i> | 1, 2, 3 y 4 | 9 | 4 | 4 | 3 | 6 | 5 |
| | 2, 3, 4 y 5 | 8 | 4 | 2 | 2 | 4 | 3 |
| | 3, 4, 5 y 6 | 8 | 4 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| | 4, 5, 6 y 7 | 10 | 6 | 4 | 4 | 5 | 5 |
| <i>trans</i> | 1, 2, 3 y 4 | 31 | 36 | 36 | 37 | 34 | 35 |
| | 2, 3, 4 y 5 | 32 | 36 | 38 | 38 | 36 | 37 |
| | 3, 4, 5 y 6 | 32 | 36 | 38 | 37 | 37 | 37 |
| | 4, 5, 6 y 7 | 30 | 34 | 36 | 36 | 35 | 35 |

La tabla 5.9 indica un comportamiento similar a los estudiados en las secciones anteriores para los tensoactivos puros, es decir, para los extremos de esta tabla en el caso cuando la concentración total de mezcla está compuesta por el 100 % de BETAINA mantiene la cantidad de ángulos diedros *gauche*, mientras que la cantidad de ángulos diedros de tipo *gauche* disminuye casi a la mitad cuando el 100 % de mezcla es constituido por el AOS.

El caso correspondiente a la mezcla 0.0016/0.0062 de AOS/BETAINA aunque no presenta la mejor formación de ángulos diedros de tipo *gauche* como se observa en la tabla 5.9, si

presenta algunos metilos de al menos tres moléculas de decano paralelas a la superficie de grafito en la figura 5.19 B, es decir, esas moléculas de decano están tendientes a ser desorbidas por la mezcla 0.0016/0.0062 de AOS/BETAÍNA.

En la figura 5.20, se muestra la probabilidad de orden sobre la superficie de grafito en presencia de las distintas concentraciones de mezcla de AOS/BETAÍNA.

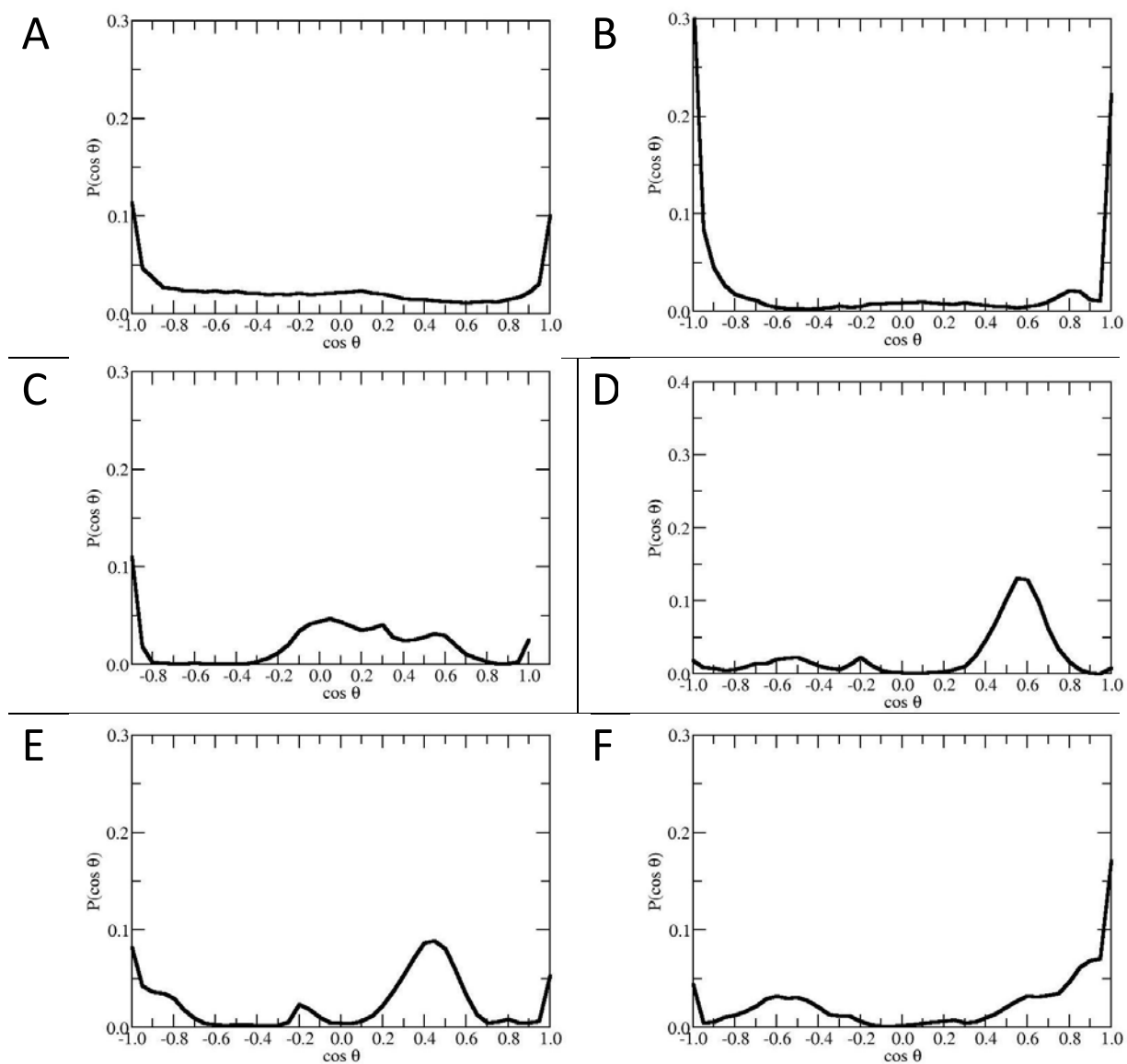


Figura 5.20 Probabilidad de orientación de las moléculas de la primera capa de decano adsorbidas sobre la superficie de grafito, en presencia de distintas concentraciones de mezclas de AOS/BETAÍNA. En 5.16A la concentración de mezcla es de 0.0000/0.0078 AOS/BETAÍNA, en 5.16B la concentración de mezcla es de 0.0016/0.0062 AOS/BETAÍNA, en 5.16C la concentración de mezcla es de 0.0033/0.0045 AOS/BETAÍNA, en 5.16D la concentración de mezcla es de 0.0045/0.0033 AOS/BETAÍNA, en 5.16E la concentración de mezcla es de 0.0062/0.0016 AOS/BETAÍNA y, en 5.16F la concentración de mezcla es de 0.0078/0.0000 AOS/BETAÍNA.

En la figura 5.20A se observa que la población de decanos sobre la superficie es constante y que no hay una tendencia de los decanos a agruparse en una determinada región. En la figura 5.20B, hay una disminución en la población y presenta una muy ligera (menor que la figura 5.20A) tendencia a agruparse en un ángulo de 45° con respecto a la superficie de grafito.

La gráfica 5.20B, tiene la menor cantidad de máximos, es decir, la concentración de 0.0016/0.0062 de AOS/BETAINA ha logrado desorber hidrocarburo de la primera capa mostrando un efecto sinérgico que compite por la preferencia de la superficie de grafito y que al mismo tiempo favorece el secado del hidrocarburo.

El comportamiento en las figuras 5.20C hasta 5.20F indica que cuando se aumenta la concentración de AOS aumenta la población de decanos, además, de que los orienta a una determinada región de la superficie de grafito, es decir, el AOS está favoreciendo la adsorción del decano sobre la superficie de grafito tratando de que el decano ocupe toda el área superficial del grafito.

El efecto del ion de sodio en a distintas concentraciones de AOS se presentó en la sección 5.1.2, cuando hay bajas concentraciones de AOS, el ión de sodio se aleja más de la interfase decano/agua, además, en la isoterma de adsorción para el sistema grafito/decano/agua de la sección 5.1.3 cuando se adicionó la concentración 0.0021 de AOS (la concentración más baja) la tensión interfacial se redujo más significativamente. Por estas razones se analizará la distancia del ion de sodio en las mezclas intermedias de AOS/BETAINA.

En la figura 5.21 se observa el perfil de densidad para el átomo de azufre y el ion de sodio del AOS y el nitrógeno de la BETAINA.

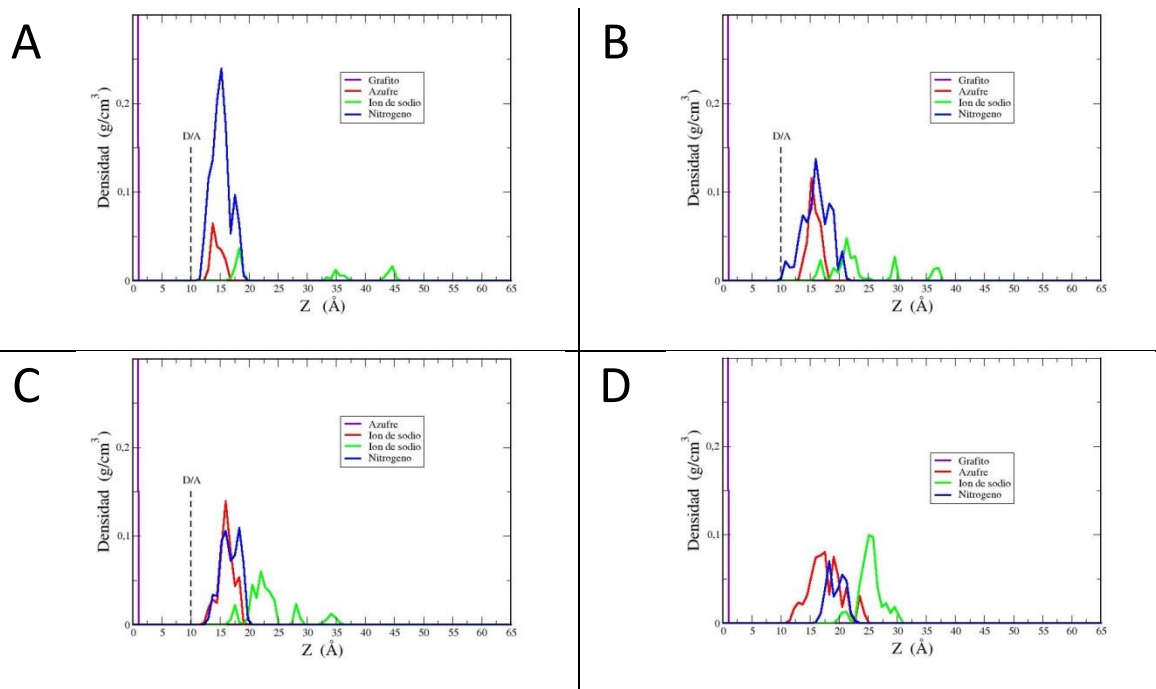


Figura 5.21. Perfil de densidad para el átomo de azufre y ion de sodio del AOS, y el nitrógeno de la BETAINA, donde D/A es la interfase decano/agua. En 5.16A la concentración de mezcla es de 0.0016/0.0062 AOS/BETAINA, en 5.16B la concentración de mezcla es de 0.0033/0.0045 AOS/BETAINA, en 5.16C la concentración de mezcla es de 0.0045/0.0033 AOS/BETAINA y en 5.16D la concentración de mezcla es de 0.0062/0.0016 AOS/BETAINA

En la mezcla 0.0016/0.0062 de AOS/BETAINA, se puede observar que dos de los iones de sodio están a 20 Å de la interfase agua/decano y otro está a una distancia de 35 y el último esta 45 Å de dicha interfase, es decir, la mitad de los iones se encuentran más lejos de la interfase decano/agua. En la figura 5.10A, los iones de sodio se encontraban en un intervalo de distancia de 20 Å y 30 Å de la interfase decano/agua.

En la figura 5.21, conforme aumenta la concentración de AOS, los iones de sodio se acercan a la interfase agua/decano. El efecto de sinergia que presenta la mezcla 0.0016/0.0062 de AOS/BETAINA en cuanto a la remoción de hidrocarburos está relacionado a que una parte de las cargas de los iones de sodio se estabilizan con las cargas negativas del grupo carboxílico que tiene la BETAINA y que el resto de los iones de sodio se polarizan más alejándose de la interfase decano/agua. La BETAINA es un tensoactivo anfotérico que tiene una carga positiva debido a una amina cuaternaria y una carga negativa debido a un grupo carboxílico, ambas cargas no son polarizables en temperaturas superiores a los 200 °C.

El resumen por capa de decano en presencia de las mezcla de AOS/BETAINA se presenta a continuación.

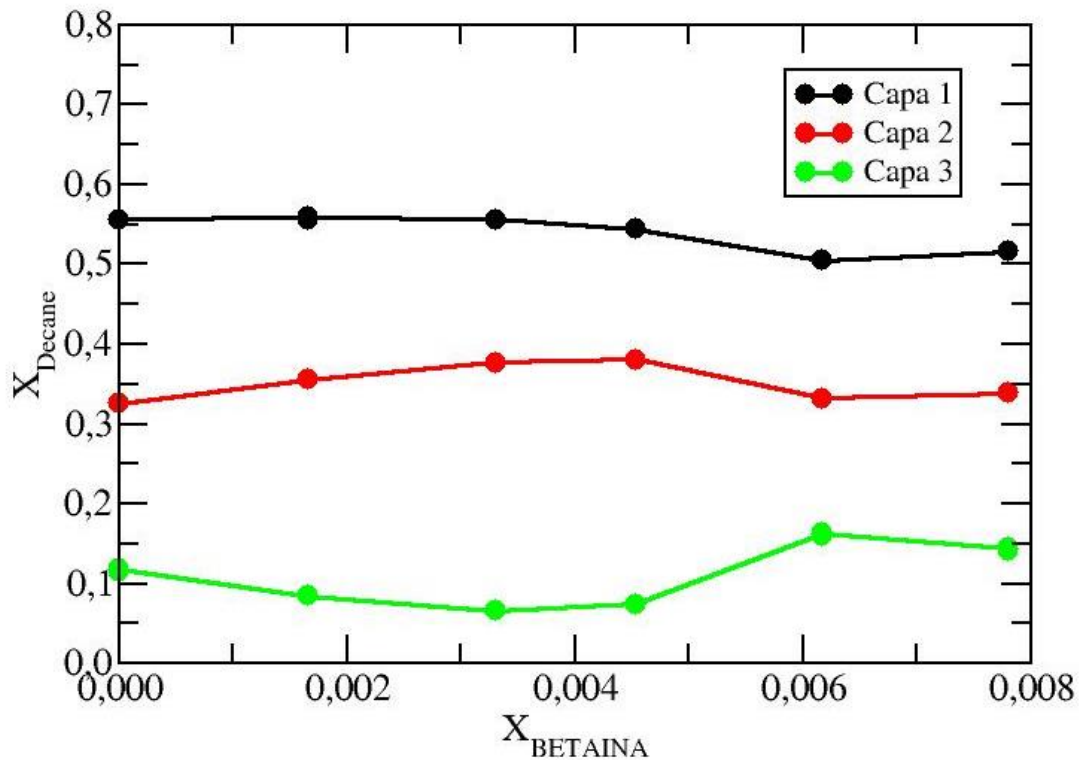


Figura 5.22. Gráfica de la adsorción de decano sobre la superficie de grafito en función de la concentración de mezcla de tensoactivos AOS/BETAINA.

En la tabla 5.22 se observa que los mejores resultados de manera simulacional se obtienen en la mezcla 0.0016/0.0062 de AOS/BETAINA en las en las tres capas. En la primer capa significa que desorbe de mejor manera al decano de la superficie de grafito cambiando la tendencia de adsorción de hidrocarburo por la mezcla de tensoactivos. En la segunda que permite remover más hidrocarburo para formar la tercera capa de hidrocarburo desorbido.

Capítulo 6. Métodos experimentales

Como se mencionó al inicio del trabajo, con el fin de entender mejor las simulaciones se realizaron algunos experimentos de desorción de hidrocarburos, a través de las técnicas experimentales de la tensión interfacial por el método de gota pendiente y el cambio de ángulo de contacto en una superficie sólida. Todas las determinaciones de este estudio fueron realizadas a temperatura y a presión constantes en función de la concentración de los tensoactivos empleados.

Los montajes experimentales para la determinación de ángulo de contacto y gota pendiente fueron diseñados y construidos en el Laboratorio de Termodinámica de Altas Presiones del Instituto Mexicano del Petróleo (LTAP-IMP) por él que suscribe este trabajo. Cabe mencionar que en el mundo no hay un equipo experimental comercial capaz de medir cambios de ángulo de contacto de aceites vivos y recombinados en condiciones de yacimiento.

Los materiales empleados en este trabajo fueron decano anhidro obtenido de Aldrich, el cual fue destilado en presencia de sodio metálico y como indicador se empleó dibenzofenona, el desgasado del decano se realizó con tres ciclos de congelación/vacío/descongelación. El agua empleada fue bidestilada, el desgasado del agua se realizó con la ebullición prolongada (10 minutos). Se obtuvieron 15 mL de aceite vivo de la región de Cantarell el cual siempre se mantuvo a una presión superior de 100 atm (1400 psi). Los tensoactivos AOS y BETAINA fueron obtenidos de la compañía STEPAN® y fueron empleados en solución sin ningún tratamiento.

En las siguientes secciones de este capítulo se muestra la metodología y los conceptos básicos de las técnicas experimentales realizadas en este trabajo.

6.1. Ángulo de contacto

Se entiende por ángulo de contacto, al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas del líquido, el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor de 90 grados, el resultado es que el líquido moja la superficie. En el sentido opuesto cuando el ángulo de contacto es mayor a 90 grados se dice que el líquido tiende a no mojar el sólido.

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). La relación de mojado se describe en la siguiente figura.

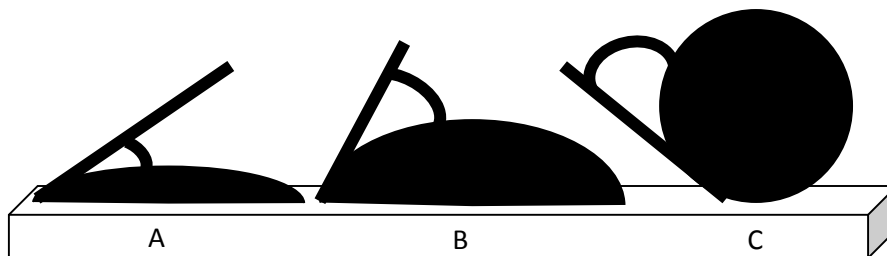


Figura 6.1. Mojado en un sustrato sólido.

En la figura 6.1 se describe los diferentes mojos que tiene un fluido sobre una superficie, entre mayor es el ángulo de contacto menor es el mojado del fluido sobre la superficie, de esta manera el fluido A tiene mayor área de contacto con el sustrato sólido que las gota B y C, es decir, el fluido A moja tiende a mojar al sólido; el caso opuesto es el fluido C que tiene una mínima área de contacto, tiende a secar o no mojar al sólido.

Cuando se coloca una gota del líquido L sobre la superficie del sólido S , siendo el sistema sumergido en el fluido F , la gota se extiende hasta que el contacto trifásico presenta un equilibrio. El símbolo σ representa la energía libre interfacial por unidad de área y está seguido por los dos índices de las fases correspondientes. En presencia de tres fases inmiscibles existe una línea de contacto trifásico; a lo largo de esta línea las tensiones ejercen fuerzas perpendicularmente a la línea de contacto y tangentes a las interfaces correspondientes. El equilibrio se expresa, por lo tanto como un balance de fuerzas en un plano perpendicular a la línea de contacto trifásico (véase figura 6.2).



Figura 6.2. Ángulo de contacto en contacto trifásico y equilibrio de fuerzas.

Para evitar complicaciones, se supone que la superficie sólida es plana. Esto puede siempre suponerse en la cercanía del punto de contacto trifásico, con excepción del caso de un medio poroso. Con esta suposición el ángulo θ_s es de 180° y las tensiones σ_{SF} y σ_{LS} son vectores que apuntan en direcciones opuestas. Proyectando los tres vectores sobre la superficie plana del sólido, se obtiene una fuerza neta horizontal nula cuando se cumple la ecuación de Neuman [76]:

$$\sigma_{SF} = \sigma_{LS} + \sigma_{FL} \cos \theta_L \text{ o bien } \sigma_{SF} + \sigma_{FL} \cos \theta_F = \sigma_{LS} \quad 6.1$$

donde θ_L es el ángulo de contacto entre el líquido L y el sólido S , el cual se denomina θ_{LS} . En cuanto a θ_F es el ángulo de contacto entre el fluido F y el sólido S .

En la relación anterior, la energía libre interfacial por unidad de área entre las fases L y F corresponde a la tensión superficial o interfacial, y se puede medir por varios métodos (gota pendiente, gota rotatoria y presión máxima de burbuja). Las otras dos superficies involucran un sólido y por lo tanto no se pueden medir sus tensiones interfaciales, pero se pueden relacionar con el trabajo de adhesión.

$$W_{SL} = \sigma_{SF} + \sigma_{LF} - \sigma_{LS} \quad 6.2$$

Al sustituir el término $\sigma_{SF} - \sigma_{LS}$ de la ecuación de Neuman [42, 76] se obtiene la ecuación de Young:

$$W_{SL} = \sigma_{FL} (1 + \cos \theta_L) \quad 6.3$$

El trabajo de adhesión de una sustancia consigo misma se llama el trabajo de cohesión; para el líquido L se notará W_{LL} y al crearse una unidad de área en el fluido F tendrá el valor:

$$W_{LL} = 2 \sigma_{LF} \quad 6.4$$

La diferencia entre el trabajo de adhesión del líquido con el sólido y del trabajo de cohesión del líquido se llama el coeficiente de expansión (o de esparado) del líquido sobre el sólido $S_{L/S}$:

$$S_{L/S} = W_{SL} - W_{LL} = \sigma_{SF} - \sigma_{LS} - \sigma_{LF} \quad 6.5$$

6.2. Tensión interfacial

El estudio de las interfases lo inició de Laplace [77], con una ecuación que describía la mecánica de cuerpos celestes, posteriormente Young [78] perfeccionó dicha ecuación con la cual describió la fuerza o energía interfacial (tensión superficial) para distintos fluidos, la

ecuación que desarrollaron entre de Laplace y Young, es conocida como la ecuación de Young–Laplace.

$$\Delta p = \sigma \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad 6.6$$

donde Δp es la diferencia de presiones de dos fluidos, σ es la tensión interfacial o superficial, R_1 y R_2 son los dos radios principales de curvatura.

Las interfases son los sitios donde se acumula una mayor cantidad de energía, debido a que las moléculas de esta región tienen interacción con moléculas de otra fase (tensión superficial cuando se trata del mismo componente) o de otro componente (tensión interfacial) [66], existen varios métodos experimentales que permiten estudiar las interfases [79], sin embargo, uno de los más importantes en condiciones normales de presión y quizás el único en condiciones de alta presión es el de gota pendiente [80], este método basa su principio en la deformación resultante entre el equilibrio de fuerzas mecánicas y de gravedad, sobre una gota pendiente de un fluido inmersa en otro fluido de distinta naturaleza física o bien química, existen un par de consideraciones necesarias que se deben de realizar para evaluar la tensión superficial o interfacial de uno o más fluidos bajo la técnica de la gota pendiente:

1. La gota es simétrica en cualquier plano de la gota pendiente. Desde un punto de vista matemático es irrelevante en qué dirección es observada, no así de manera experimental, por las consideraciones de densidad y equipo necesario para formar gotas pendientes ascendentes o descendentes.
2. La gota no se encuentra en movimiento de tal manera que la viscosidad y la inercia no están jugando un papel importante en la determinación de su forma, esto significa que la tensión interfacial (o superficial) y la fuerza de gravedad son las únicas fuerzas que intervienen para darle forma al perfil de una gota pendiente.

En este trabajo se utilizó el método realizado por Andreas et al. [81], para la obtención de resultados de tensión interfacial a partir del perfil de una gota pendiente (este método se presenta en la sección 6.2.1 de este trabajo), donde ha sido posible el estudio a través de los diámetros principal y resultante de una gota pendiente, este método se le conoce como de plano selecto y fue complementado por estudios posteriores [82, 83], con una rutina de cálculo de métodos numéricos que permiten estudiar a las interfases de una manera sencilla. También existen técnicas como LADSA Armin Semmler, et al. [84], que linealiza el contorno de una gota pendiente con un láser, que tiene una incertidumbre del orden de $\pm 2 \times 10^{-6}$ m, de esta manera se disminuye el error en los cálculos de tensión interfacial a ± 0.02 mN m⁻¹.

6.2.1. Plano Selecto

Este método sirve para obtener valores de tensión interfacial, con parámetros de fácil medición. La figura 6.3 muestra el perfil de una gota pendiente, donde D es el diámetro principal de la gota pendiente, d el diámetro resultante que es perpendicular al ápice de la pendiente en una distancia del D , d_c es el diámetro externo del capilar, ρ_A es fluido A que tiene mayor densidad que el fluido B y ρ_B es el fluido B que tiene una menor densidad que el fluido A .

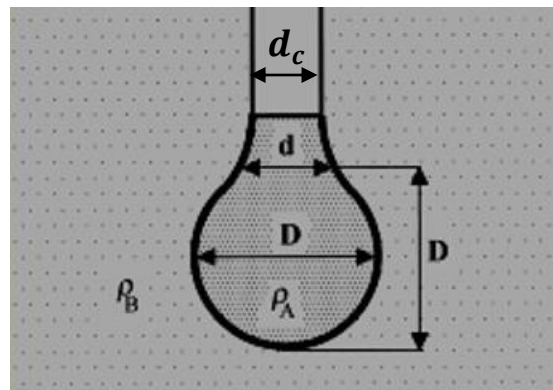


Figura 6.3. Formación de una gota pendiente en forma descendente.

El método del plano selecto es una forma indirecta de calcular la tensión interfacial (σ), por la necesidad que implica tener algunos factores de forma de la misma gota pendiente, como lo es el factor del contorno de una gota pendiente ($1/H$), estos factores se obtiene a partir del cociente de diámetros resultante y principal, este método es utilizado porque ofrece un análisis parcialmente rápido y preciso, cuando se cuenta con polinomios adecuados para la forma de la gota [78-84].

La figura 6.3 muestra el perfil de una gota, cuando el valor de la tensión interfacial está sujeta al contorno de la gota y a la diferencia de densidades, sin embargo, el diámetro externo del capilar permanece invariante, por esta razón es tan empleado el método desarrollado por Andreas [80].

Para obtener un valor de tensión interfacial hay que considerar la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g D^2}{H} \quad 6.7$$

donde σ es la tensión interfacial, $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre el fluido A y B, g es la constante de aceleración de la gravedad, $1/H$ es el factor de forma de la gota obtenido a través de los radios resultante y principal.

6.3. Edición de imágenes experimentales

La captura de imágenes en este trabajo fue realizada con una cámara Canon® con lentes de alta resolución y las imágenes fueron analizadas con el software ImageJ, que permite la linealización del contorno de una gota y con ello medir parámetros de forma de la gota pendiente como D , d y d_c . El diámetro externo del capilar (d_c) es la única constante que el investigador puede medir previamente con un vernier que mide longitudes con un alta precisión ± 0.01 cm o bien algunos fabricantes de capilares los venden ya con su incertidumbre correspondiente.

El procedimiento para linealizar imágenes con ImageJ es el siguiente:

1. Seleccionar la imagen de estudio.
2. Encontrar los límites de la imagen.
3. Transferir los datos de los límites en un archivo *xy* a una hoja de cálculo.
4. Para encontrar el valor de D se debe buscar el mínimo y máximo del eje X en la imagen de estudio, y realizar la operación $D = X_{máximo} - X_{mínimo}$.
5. Para encontrar a d se deberá buscar el máximo del eje Y que indica el ápice de la gota ascendente, cuando se reste el valor de D se encontrará el punto Y_d .
6. En el punto Y_d , encuentre el máximo y el mínimo sobre el eje X_d , y se realiza la operación $d = X_{d_{máximo}} - X_{d_{mínimo}}$.
7. Con software ImageJ los resultados de D y d se obtienen en píxeles, por lo tanto, para transfórmalos es necesario conocer el diámetro del capilar en píxeles y en metros.
8. Para conocer el diámetro del capilar en píxeles, en el punto Y_c encuentre el máximo y el mínimo sobre el eje X_c , y se realiza la operación $d_c = X_{c_{máximo}} - X_{c_{mínimo}}$.

El software ImageJ es una herramienta que permite el análisis de imágenes, una de sus aplicaciones es la parametrización del contorno de imágenes. La ventana que presenta el software ImageJ es la siguiente:

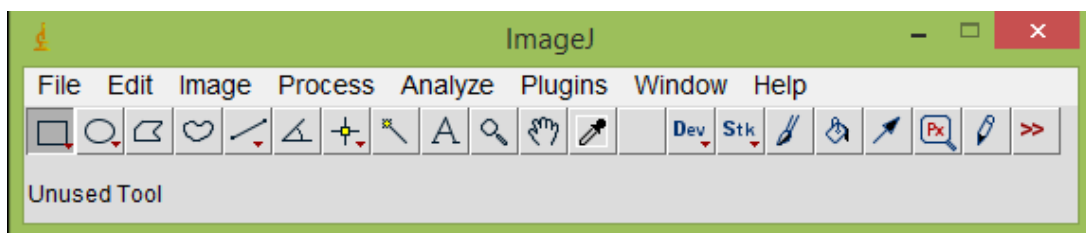


Figura 6.4. Ventana de inicio del software ImageJ.

El software tiene en un ambiente muy similar al ambiente Windows®, sin embargo, sus aplicaciones son públicas y sin costo alguno.

Para realizar un análisis de una imagen, se debe abrir el archivo donde se ubica como muestra la figura 6.5:

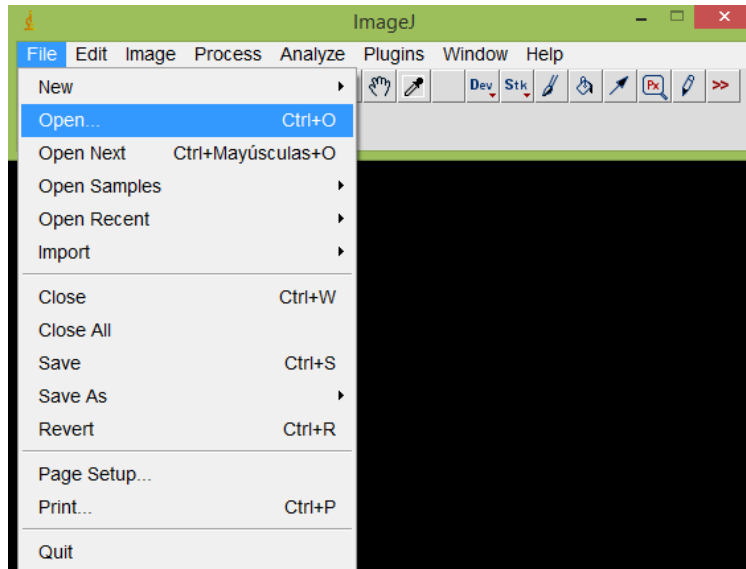


Figura 6.5. Ruta de apertura de archivo.

La ruta es File → Open → Archivo seleccionado.

La imagen seleccionada se mostrará en la pantalla del monitor.

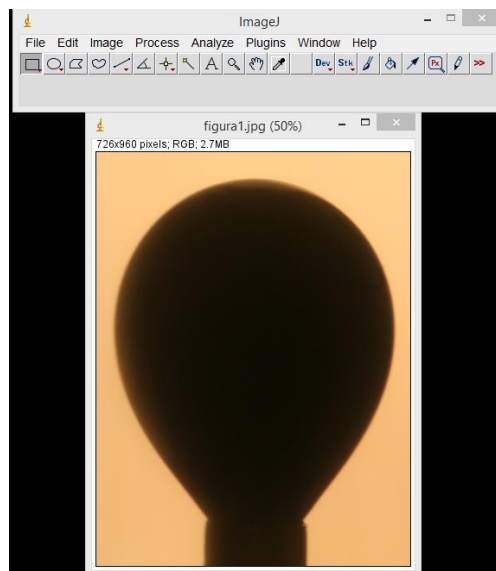


Figura 6.6. Gota pendiente de aceite Cantarell en 100 atm (1400 psi) de presión y 373.15 K de temperatura.

Con la imagen seleccionada vaya a la pestaña de proceso (process) y selecciones encontrar límites (Find Edges), automáticamente el software presenta los límites de la imagen.

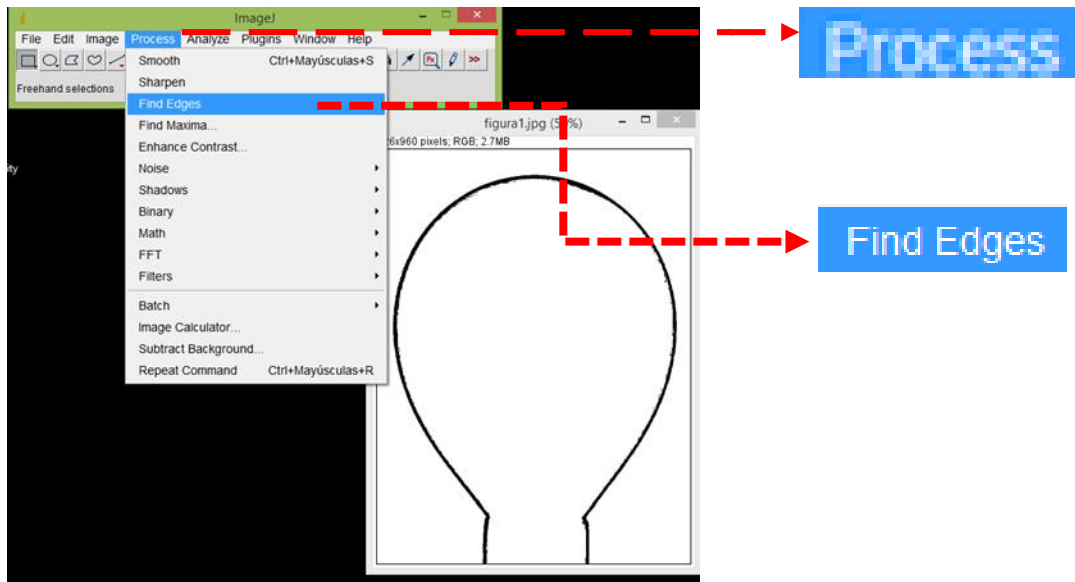


Figura 6.7. Límites de contorno para la gota pendiente de aceite Cantarell en 100 atm (1400 psi) de presión y 373.15 K de temperatura.

La imagen se transforma a coordenadas xy con la pestaña de análisis (Analyze), seleccionando herramientas (Tools) y salvando las coordenadas xy (Save XY Coordinates).

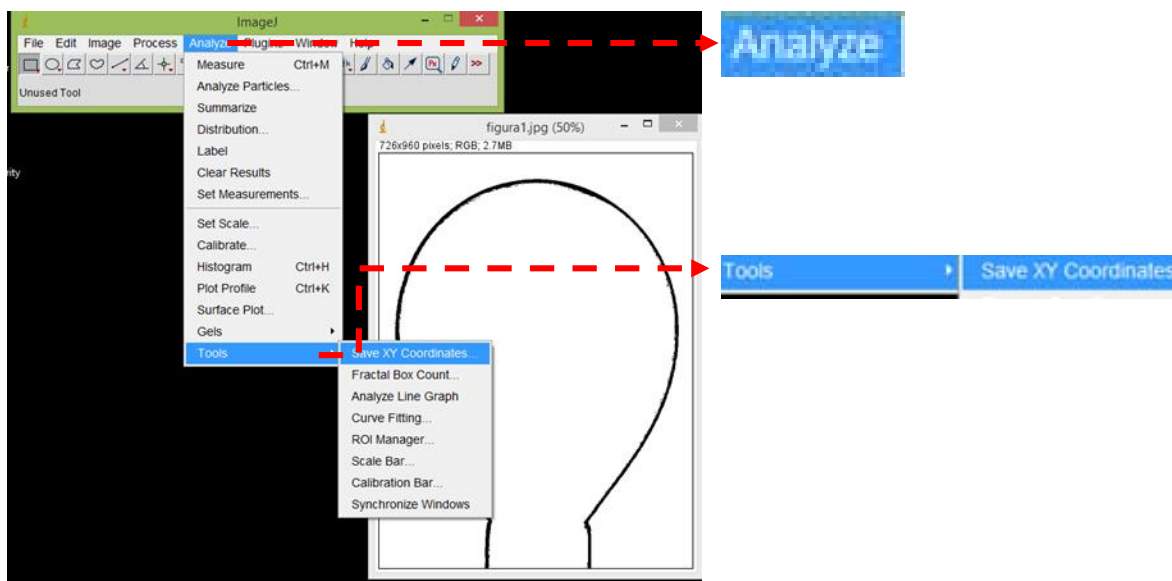


Figura 6.8. Generación de archivo xy para una gota pendiente de aceite Cantarell en 100 atm (1400 psi) de presión y 373.15 K de temperatura.

Una vez obtenido el proceso de cálculo, el software ImageJ despliega un cuadro de diálogo donde aparece el archivo analizado y la cantidad de píxeles de la imagen.

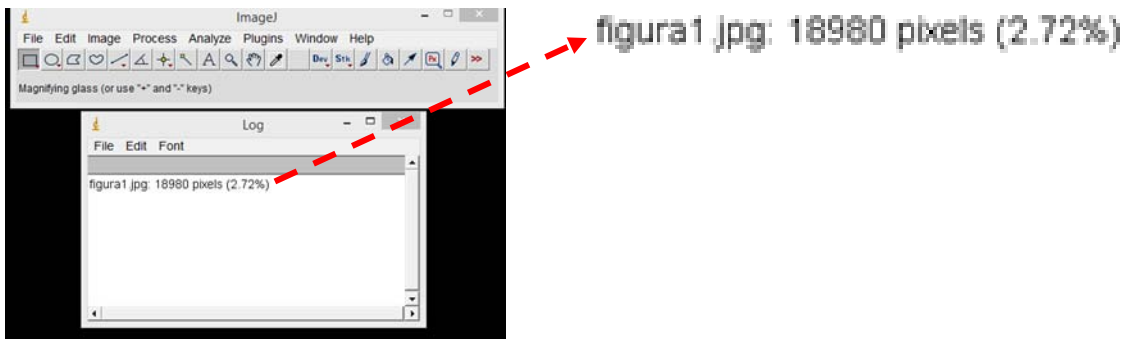


Figura 6.9. Archivo *xy* para una gota pendiente de aceite Cantarell en 100 atm (1400 psi) de presión y 373.15 K de temperatura.

ImageJ guarda la imagen como un archivo .txt, el cual usted puede seleccionar el destino de almacenamiento dentro de su computadora. La imagen transformada a coordenadas *xy* de una gota pendiente de aceite Cantarell en 100 atm (1400 psi) de presión y 373.15 K de temperatura, se muestra en la figura 6.10.

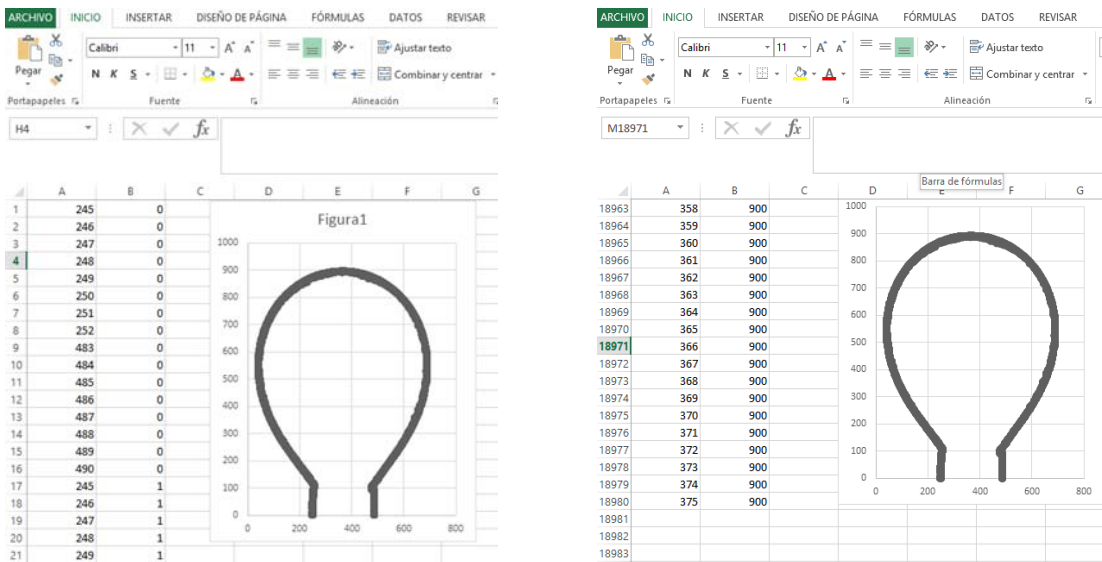


Figura 10. Archivo .txt una gota pendiente de aceite Cantarell en 100 atm (1400 psi) de presión y 373.15 K de temperatura.

De esta manera se lleva a cabo la transformación de imagen de una gota pendiente de un aceite Cantarell en 100 atm (1400 psi) de presión y 373.15 K de temperatura, a coordenadas xy con el software público ImageJ.

Capítulo 7. Desarrollo experimental

El desarrollo experimental fue realizado en las instalaciones del Laboratorio de Termodinámica de Altas Presiones del Instituto Mexicano del Petróleo (LTAP-IMP). Para la realización experimental se diseñó y se realizó un montaje que permitió la medición de ángulos de contacto para fluidos puros y aceites vivos de la región de Cantarell, en las condiciones de alta presión y temperatura.

El desarrollo experimental de este trabajo fue dividido en dos etapas:

1. Variación de la mojabilidad a través del método de ángulo de contacto, de una gota de hidrocarburo en condiciones de yacimiento sobre una roca de yacimiento.
2. Determinación de la tensión interfacial a través del método de gota pendiente, en condiciones de yacimiento.

7.1. Ángulo de contacto

Para obtener los resultados experimentales de ángulo de contacto, se desarrolló un sistema que permitió observar los cambios de mojabilidad que existen en condiciones de yacimiento, durante las etapas de recuperación de hidrocarburos. Dado que dicho sistema experimental no se encuentra disponible de manera comercial, fue necesario su implementación en las instalaciones del LAP-IMP. El sistema desarrollado para la obtención de resultados experimentales de ángulo de contacto y su variación en función de la concentración del surfactante se encuentra esquematizado en la figura 7.1.

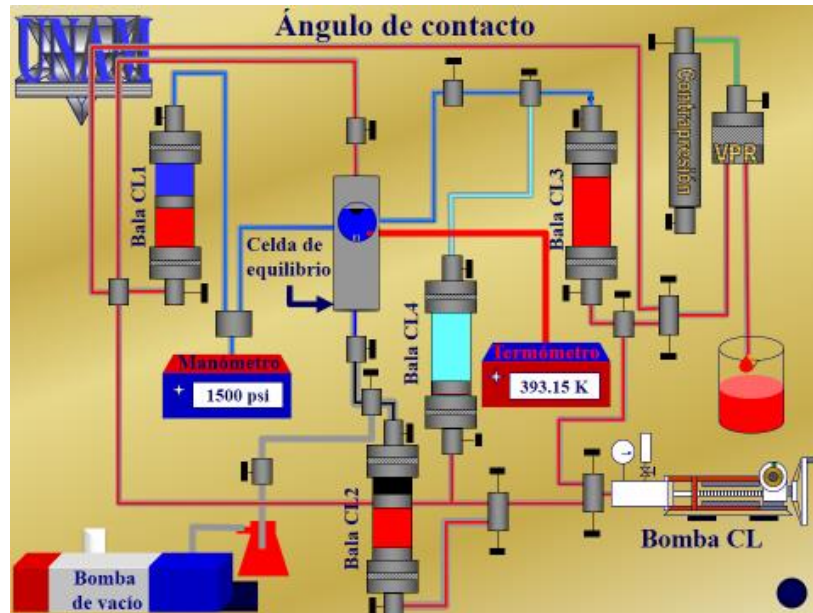


Figura 7.1. Montaje experimental para la obtención de resultados de ángulo de contacto en condiciones de yacimiento.

El montaje experimental mostrado en la figura 7.1 consta de cuatro sistemas: mecánico, control de variables, térmico y de adquisición de datos.

El sistema mecánico en este trabajo estaba compuesto por una bomba de compresión de líquido (CL), una bomba de vacío, una celda de equilibrio con ventanas para vidrios de alta presión y pistón desplazable de cuatro Balas CL, una bala de contrapresión de gas, líneas y válvulas manuales que se muestran en la figura 7.1.

La función del sistema térmico fue la de mantener en condiciones de temperatura deseable. El sistema está compuesto por una resistencia variable y una cinta de calentamiento, además, la celda de equilibrio y las Balas CL fueron aisladas con un baño de aire construido con placas de acrílico de 60 cm x 60 cm x 2 cm forradas con placas de unicel y papel aluminio para mantener la temperatura constante (± 0.1 K).

El control de variables se realizó con un termómetro digital de resolución hasta centésima de grado y un manómetro digital de resolución en psi (presión por pulgada cuadrada, 14 psi = 1 atm). El control de presión se realizó con una válvula de contrapresión (VPR) que

permite desfogar el fluido de compresión (Marcol®) paulatinamente, manteniendo la presión que se preestablece con la celda de gas.

El sistema de adquisición de datos estaba compuesto por una cámara fotográfica, con lentes de alta resolución para la captura de imágenes de gotas de decano sobre la superficie de dolomita $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$. La manipulación de los datos obtenidos fue realizado con el software ImageJ.

Los pasos experimentales que se realizaron para observar los cambios de mojabilidad del decano sobre la superficie sólida de la dolomita se enlistan a continuación:

Se debe colocar una roca de yacimiento (dolomita) con un diámetro de 1 cm y un grosor de 0.2 cm en la superficie del pistón desplazable que cuenta con aditamento en forma de copa para adherirse al pistón. También es necesario colocar la válvula de contrapresión, en la condición necesaria para que mantenga un equilibrio, por el tiempo necesario que se lleve a cabo el experimento, esto puede ser de días o quizás meses.

El tiempo de inyección depende de la excitación que se realiza en el yacimiento, por ejemplo, en el caso de una excitación tipo “Huff and Puff”, la cantidad de análisis está en función de las reducciones de la tensión interfacial y viscosidad principalmente de hidrocarburos pesados (asfaltos y asfaltenos) y se obtiene en un período de dos a tres días en el yacimiento, sin embargo, el seguimiento de la mojabilidad depende del excito que tiene el tensoactivo por adherirse a la superficie de la roca de yacimiento y a no ser degrada por cuestiones mecánicas y térmicas.

Entonces, se llena la celda de equilibrio con el fluido de mayor densidad (agua), para ello es necesario comprimir la Bala CL1. Para formar el ángulo de contacto en la superficie de la dolomita, es necesario producir una gota ascendente con el fluido de menor densidad (hidrocarburo).

7.2. Tensión interfacial

Para obtener resultados experimentales de tensión interfacial, se adecuó parte de la infraestructura que cuenta el Laboratorio de Termodinámica de Altas Presiones del Instituto Mexicano del Petróleo, ya que no existe un sistema comercial capaz de medir tensiones interfaciales en condiciones de yacimiento con confianza y reproducibilidad en sus mediciones; además, la presión dificulta la posibilidad de medir tensiones superficiales e/o interfaciales con otro método que no sea una gota pendiente.

El equipo experimental ya había sido propuesto por Jennings y Newman [62], donde ellos determinaron el valor de la tensión interfacial para el sistema agua–decano en condiciones de 100 atm y 373.15 K.

El sistema que fue empleado para determinar de manera experimental la tensión interfacial de los sistemas hidrocarburo/agua y hidrocarburo/agua/en función de la concentración del surfactante en este trabajo se muestra en la figura 7.2.

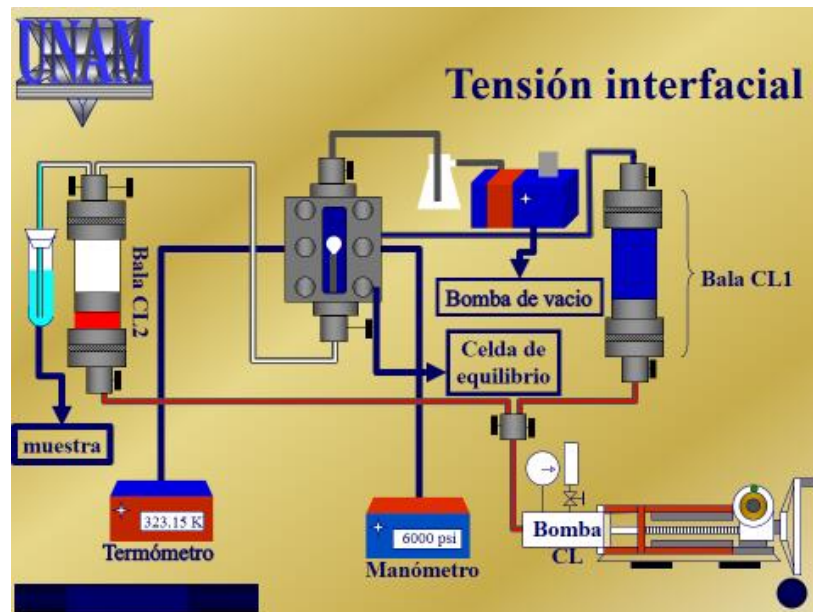


Figura 7.2. Sistema experimental empleado para la determinación experimental de la tensión interfacial en condiciones de yacimiento.

El equipo experimental mostrado en la figura 7.2, consiste en tres partes principales; un sistema mecánico, un sistema térmico, un sistema de control de variables y sistema de medición.

El sistema mecánico está compuesto por un par de balas de compresión de líquidos (Bala CL1 y Bala CL2), por una Bomba CL y por una serie de líneas y válvulas. El sistema térmico, está compuesto por un baño de aire, que fue fabricado con una pecera de acrílico forrada con láminas de unicel pegadas a la superficie interna de la pecera, además, todas las caras interna de la lámina de unicel, fue recubierta con papel aluminio. En uno de los laterales de la pecera se realizó una perforación a la lámina de unicel para dar la forma de una ventana. Las dimensiones de la pecera fueron de 0.7 m x 0.7 m x 0.7 m. También en el sistema se colocó una resistencia unida a un reóstato (resistencia variable) y un ventilador de una computadora donde se logró mantener la temperatura de este sistema hasta en 150.0 ± 0.1 °C por un período de 24 horas. El sistema de control de variables está formado por el manómetro de presión y el termómetro digital. El sistema de medición está compuesto por una cámara con lentes de alta resolución, para la captura de imágenes de gotas pendientes y por el software ImageJ.

El procedimiento experimental para la obtención de resultados de tensión interfacial se desarrolló de la siguiente manera:

1. Se lleva cabo el desgasado del equipo mecánico por un periodo de una hora.
2. Se inicia la inyección del agua a la celda de equilibrio.
3. Se forma la gota pendiente con el fluido de menor densidad.
4. Una vez que se forman las gotas pendientes, estas son fotografiadas para llevar a cabo un análisis del perfil de gota con ImageJ y de esta manera se obtienen los valores de tensión interfacial correspondientes a cada sistema.

Capítulo 8. Resultados experimentales

Los resultados experimentales de este trabajo se desarrollaron a una temperatura de 373.15 K y a una presión de 101.35 atm con el fin de obtener condiciones similares de yacimiento, El efecto que tiene el una concentración 0.001 M de AOS en el cambio de mojabilidad se muestra en la figura 8.1.



Figura 8.1. En A se encuentra el sistema inicial, en B se encuentra el sistema a una concentración de 0.1 % en peso de AOS.

La figura 8.1 muestra la adsorción de un aceite vivo de la región de Cantarell, inicialmente el aceite fue colocado sobre una superficie de dolomita, como se observa en la figura 8.1.A la muestra de aceite presenta condiciones de secado sobre la superficie, ya que el ángulo de contacto es mayor a 90° , sin embargo, cuando se adiciona una concentración al 0.1 % en peso de AOS la muestra del aceite presevado presenta el efecto de mojabilidad sobre la superficie de dolomita, es decir un ángulo muy cercano a 0° .

Dado que nuestros resultados simulacionales se observaron datos interesantes en el radio de concentración 0.24/0.76 de AOS/BETAINA como la mejor desorción de decano de la superficie de grafito, se realizaron experimentos en este radio de concentración.

En la tabla 8.1 se muestran los resultados experimentales de ángulo de contacto y tensión interfacial en función de la concentración de la solución acuosa de la mezcla de tensoactivos a una composición 0.24/76 de AOS/BETAINA, a una presión de 101.35 bar y temperatura de 373.15 K.

Tabla 8.1. Ángulo de contacto y tensión interfacial de la interfase agua decano en función de la concentración de la mezcla de tensoactivos a una razón de 0.24/0.76 AOS/BETAINA a 101.35 bar de presión y a 373.15 K de temperatura.

| Concentración (M) | $\sigma_{L/L}$ ($mN m^{-1}$) | Ángulo de contacto (grados) |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| - | 41.93 | 68.74 |
| 1.44×10^{-6} | 40.63 | 72.90 |
| 1.74×10^{-5} | 28.39 | 75.38 |
| 1.02×10^{-4} | 20.42 | 78.43 |
| 1.09×10^{-3} | 7.33 | 79.90 |
| 4.00×10^{-3} | 3.26 | 81.30 |

donde $\sigma_{L/L}$, es la tensión en la interfase agua decano.

En la tabla 8.1, se observa como el ángulo de contacto se incrementa y la tensión decrece en la interfase agua decano en función del aumento en concentración de la mezcla (0.24/76 de AOS/BETAINA). Esto indica que la mezcla tensoactiva tiende a adsorberse en la interfase cambiando la mojabilidad del decano sobre la superficie de la dolomita.

En la figura 8.2 muestra las imágenes del ángulo de contacto en la interfase dolomita decano agua.

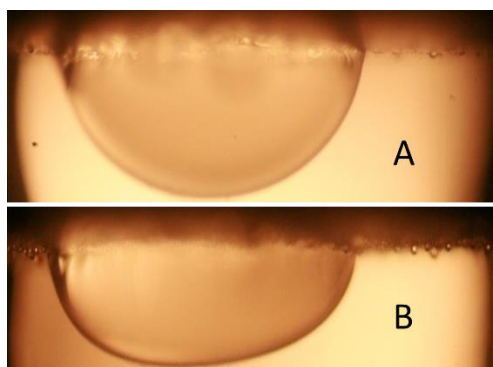


Figura 8.2. En A se observa el sistema la gota inicial sin adición de la mezcla de tensoactivos, en B se observa la gota en función de la concentración $4 \times 10^{-3} M$ en un tiempo de 40 horas.

Se observa el cambio de ángulo de contacto provocado por el cambio de concentración de la mezcla de tensoactivos en el sistema. En la figura 7.2B se aprecia el incremento de gotas de decano en los extremos que se están desorbiendo de la roca, esto implica que la mezcla de surfactantes tiende a desorber al decano de la superficie de la dolomita y del bulto de ella.

Capítulo 9. Conclusiones

Se construyó el campo de fuerza para las moléculas del AOS y la BETAINA, lo que permitió estudiar la fenomenología de adsorción-desorción de un sistema conformado por decano/agua/grafito.

A nivel molecular el AOS favorece la adsorción del decano sobre la superficie, al igual que la conformación *trans* lo cual implica ocupar la mayor cantidad de superficie disponible del grafito, el caso opuesto se observó con la adición de la BETAINA, lo que favorece la conformación *gauche* de las moléculas de decano sobre la superficie de grafito y no favorece la adsorción del decano sobre la superficie de grafito.

Se observó que la mezcla de tensoactivos presenta buenas características en la desorción de decano en la fracción mol 0.0016/0.0062 de AOS/BETAINA, respectivamente.

El efecto que tiene el ion de sodio (contra-ion del AOS) en las mezclas tensoactivas estudiadas fue tal que conforme se adicionó más AOS tendía a favorecer la formación de ángulos diedros de tipo *trans* en las estructuras de decano, lo cual implica que el AOS favorece la adsorción del hidrocarburo sobre la superficie de grafito.

El mejor efecto de desorción en este trabajo, se obtuvo con una mezcla de concentración 0.0012/0.0062 de AOS/BETAINA, que a su vez tuvo la mayor distancia entre la interfase decano/agua y el ion de sodio (35 y 45 Å), con ello concluimos que la distancia entre el ion de sodio y la interfase decano/agua mejora las características de desorción de decano.

Se diseñó y se adecuó un equipo experimental capaz de medir ángulos de contacto en condiciones de alta temperatura y presión para líquidos puros y aceites vivos.

Se observó experimentalmente que el AOS favorece la adsorción de un aceite vivo en presencia de AOS sobre una superficie de dolomita.

Aunque los procesos y resultados de este trabajo no fueron en las mismas condiciones termodinámicas, existen correspondencias fenomenológicas interesantes tanto en la adsorción del AOS como en el uso de la mezcla de radio 0.24/0.76 de AOS/BETAINA.

El AOS de acuerdo a los resultados favorece la conformación de ángulos diedros *trans* en la molécula de decano e implica la tendencia que tiene el AOS de favorecer la adsorción del hidrocarburo sobre la superficie sólida (grafito); este comportamiento se comprobó cuando a una gota de aceite de la región de Cantarell se adicionó una concentración 0.001 M de AOS y después de 24 horas se redujo el ángulo de contacto de manera significativa, es decir, el AOS favoreció la adsorción del hidrocarburo sobre la superficie (dolomita).

La cantidad de ángulos diedros *gauche* permaneció casi constante en presencia de la BETAINA y favoreció la desorción de decanos de segunda capa.

En el caso de la mezcla 0.0016/0.0062 de AOS/BETAINA redujo la cantidad de enlaces diedros *gauche* a la mitad de los que se tenían al inicio de la simulación, además, algunas moléculas de decano fueron desorbidas de la superficie sólida en este rango de concentraciones; de manera experimental se observó que el ángulo de contacto cambio radicalmente de uno de los lados del ángulo de contacto de la gota de decano, además, la mezcla de tensoactivos de radio 0.24/0.76 logró desorber decano de la superficie sólida de dolomita.

Quizás un estudio experimental interesante podría resultar del análisis del cambio de ángulo contacto en presencia de tensoactivos aniónicos y anfotéricos seguido a través de una técnica espectrofotométrica que permita comprender si un líquido puro o un aceite vivo se adsorben favoreciendo la conformación *trans* o en caso de la desorción es a través de la conformación *gauche*.

Apéndice A. Campos de fuerza

Los campos de fuerza para las moléculas tensoactivas (AOS y BETAÍNA) consisten en interacciones intra e inter moleculares.

La estructura y las cargas electrónicas del AOS se muestran en la figura A1.

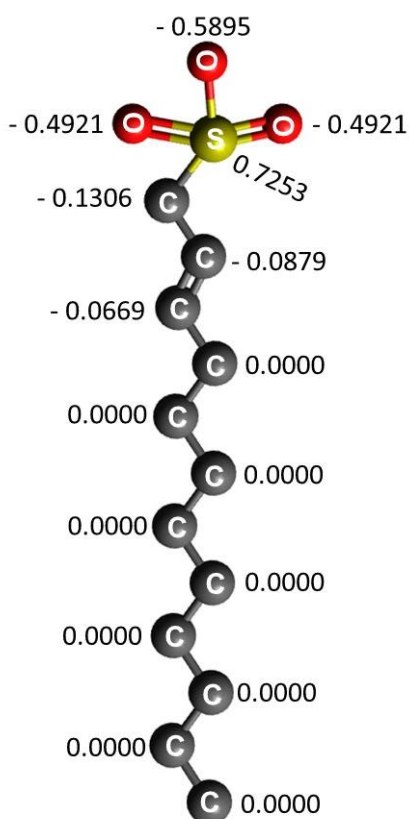


Figura A1. Estructura química del AOS.

Las cargas del AOS fueron obtenidas con el software GAUSSIAN 09, el conjunto de bases que se empleó fue 6-311G, el nivel de teoría fue B3LYP, las cargas fueron del orbital natural de enlace (NBO) y los hidrógenos fueron adicionados a los elementos pesados.

En la siguiente tabla se presentan las distintos parámetros intra moleculares utilizados en el campo de fuerza del AOS.

Tabla A.1 Parámetros potenciales intra moleculares para el AOS. Para los potenciales angulares y de enlace se utilizaron funciones harmónicas. Para potenciales torsionales se emplearon las siguientes funciones: a) Coseno, b) Ryckaert-Bellemans, c) Harmónicas, d) OPLS.

| Grupo | $k_{ang} \left(\frac{kcal}{mol rad^2} \right),$ $\theta_0 (rad)$ | diedro $\left(\frac{kcal}{mol} \right),$ A_0, A_1, A_2, A_3 | $k_{bond} \left(\frac{kcal}{mol \text{Å}^2} \right),$ $r_0 (\text{Å})$ |
|-------------|--|---|--|
| O-S-O | 204.0, 115.4 | | |
| O-S-C2 | 177.0, 102.3 | | |
| S-C2-C1 | 150.0, 117.1 | | |
| C2-C1-C1 | 35.44, 119.7 | | |
| C1-C2-C2 | 31.45, 114.0 | | |
| C2-C2-C2 | 248.6, 111.0 | | |
| C2-C2-CN | 248.6, 111.0 | | |
| O-S-C2-C1 | | 0.250, 0.00, 3.00 ^a | |
| S-C2-C1-C1 | | ryck ^b | |
| C2-C1-C1-C2 | | 24.639, 1.0 ^c | |
| C1-C1-C2-C2 | | 1.368, 0.0172, -0.0218, -0.0561 ^d | |
| C1-C2-C2-C2 | | 0.000, 0.0705, -0.0135, 1.572 ^d | |
| C2-C2-C2-C2 | | ryck ^b | |
| C2-C2-C2-CN | | ryck ^b | |
| S-O | | | 1800.0, 1.46 |
| S-C2 | | | 222.0, 1.81 |
| C2-C1 | | | 191.746, 1.54 |
| C1-C1 | | | 191.46, 1.34 |
| C2-C2 | | | 1240.0, 1.53 |
| C2-CN | | | 1240.0, 1.53 |

La estructura y las cargas de la BETAINA se muestran en la figura A2.

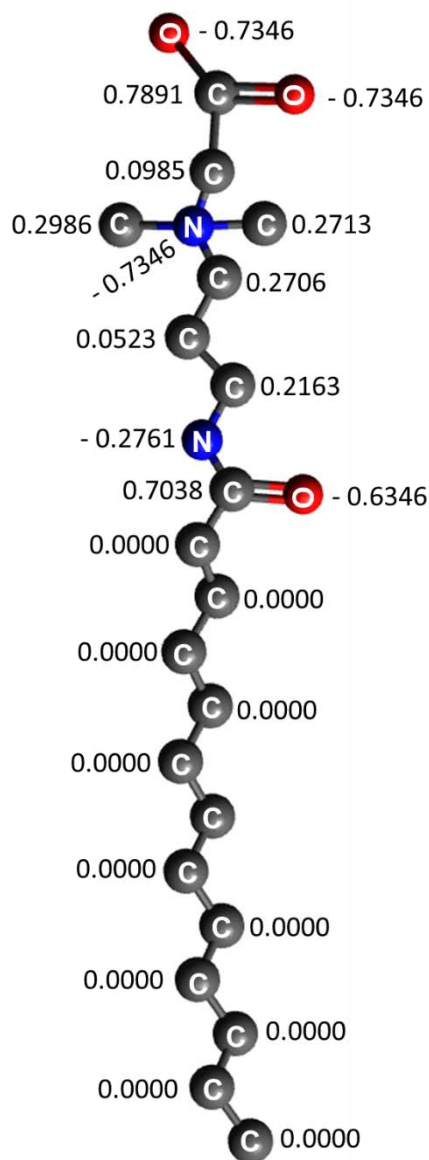


Figura A2. Estructura química de la BETAINA

Las cargas de la BETAINA fueron obtenidas con el software GAUSSIAN 09, el conjunto de bases que se empleó fue 6-311G, el nivel de teoría fue B3LYP, las cargas fueron del orbital natural de enlace (NBO) y los hidrógenos fueron adicionados a los elementos pesados.

Tabla A2. Parámetros potenciales intra moleculares para la BETAINA. Para los potenciales angulares y de enlace se utilizaron funciones armónicas. Para potenciales torsionales se empleó la función coseno.

| Grupo | $k_{ang} \left(\frac{kcal}{mol \ rad^2} \right),$ $\theta_0 (rad)$ | diedro $\left(\frac{kcal}{mol} \right),$ A_0, A_1, A_2, A_3 | $k_{bond} \left(\frac{kcal}{mol \ \text{\AA}^2} \right),$ $r_0 (\text{\AA})$ |
|---------------------|--|---|--|
| O-C2-O | 160.0, 120.4 | | |
| Cn-O-Cn | 160.0, 120.4 | | |
| Cn-O-Cn (cuerpo) | 160.0, 126 | | |
| Cn-Cn-N | 160.0, 111.2 | | |
| N-C2-O | 160.0, 122.9 | | |
| C1-C1-C1 | 80.0, 109.5 | | |
| C1-N-C1 | 130.0, 109.5 | | |
| C1-C1-C1 | 80.0, 109.4 | | |
| C1-N-C2 | 100.0, 121.9 | | |
| N-C2-C1 | 140.0, 116.6 | | |
| C2-C1-C1 | 126.0, 111.1 | | |
| O-C2-N-C1 | | 0.000, 0.000, 2.000 | |
| Cn-C1-N-C1 | | 0.078, 0.000, 3.000 | |
| C1-C1-N-C2 (cuerpo) | | 0.265, 0.000, 1.000 | |
| C2-C1-C1-C1 | | 0.078, 0.000, 3.000 | |
| (O=C2)-C1-C1-C1 | | 0.000, 0.000, 2.000 | |
| C1-C1-C1-C1 | | 0.994, 0.000, 3.000 | |
| C1-N-C2-C1 | | 1.250, 180.0, 2.000 | |
| C2-O | | | 1140.0, 1.229 |
| C2-C1 | | | 634.0, 1.522 |
| C1-N | | | 632.0, 1.471 |
| C1-C1 | | | 620.0, 1.526 |
| C1-N (cuerpo) | | | 674.0, 1.449 |
| N-C2 (cuerpo) | | | 980.0, 1.335 |

En la tabla A3 se muestran los parámetros Lennard-Jones para los átomos que constituyen la estructura del AOS y la BETAÍNA.

Tabla A3. Parámetros Lennard-Jones para las estructuras químicas del AOS y la BETAÍNA.

| AOS | | | BETAÍNA | | |
|-------|--|----------------------|---------|--|----------------------|
| Átomo | $\epsilon \left(\frac{kcal}{mol} \right)$ | $\sigma \text{ (Å)}$ | Átomo | $\epsilon \left(\frac{kcal}{mol} \right)$ | $\sigma \text{ (Å)}$ |
| S | 0.25000 | 3.5500 | C2 | 0.08600 | 3.4000 |
| O2 | 0.20000 | 3.1500 | O | 0.21000 | 2.9600 |
| O | 0.17000 | 3.0000 | C1 | 0.10940 | 3.9960 |
| C2 | 0.11800 | 3.9050 | N | 0.17000 | 3.3408 |
| C1 | 0.09140 | 3.7700 | | | |
| Cn | 0.17500 | 3.9050 | | | |
| Na | 0.11530 | 2.2750 | | | |

La combinación los parámetros Lennard-Jones de los distintos sistemas estudiados en este trabajo se realizó con las reglas de Lorentz-Berthelot [43].

$$\epsilon_{ab} = \sqrt{(\epsilon_{aa}^2) (\epsilon_{bb}^2)} \quad A1$$

y

$$\sigma_{ab} = \frac{1}{2}(\sigma_{aa} + \sigma_{bb}) \quad A2$$

Para conocer el potencial de mínima energía (ϵ) y la distancia donde el potencial es cero (σ) de distintos átomos que fueron utilizados en la realización del potencial de Lennard-Jones se emplean las relaciones de las ecuaciones A1 y A2 para determinar ϵ y σ . Las ecuaciones A1 y A2 son las relaciones de Lorentz-Berthelot.

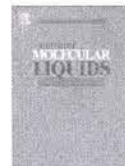
Bibliografía

1. K. Szczepanowicz, H. J. Hoel, L. Szyk-Warszynska, E. Bielańska, A. M. Bouzga, G. Gaudernack, C. Simon and P. Warszynski; *Langmuir*, 2010, 26, 12592–12597.
2. X. Wang, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser; *Langmuir*, 2001, 17, 6865–6870.
3. Gerrit A. van Koningsveld, Pieter Walstra, Harry Gruppen, Gerrit Wijngaards, Martinus A. J. S. van Boekel, and Alphons G. J. Voragen; *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50, 7651–7659.
4. K. Mohan, R. Gupta, and K. K. Mohanty; *Energy Fuels*, 2011, 25, 3966–3973.
5. Peter D. Petracek, Royal G. Fader, Moritz Knoche, and Martin J. Bukovac; *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46, 2346–2352.
6. Juan C. Mata-Sandoval, Jeffrey Karns, and Alba Torrents; *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49 (7), 3296–330.
7. Shanshan Huang, Yong Fan, Ziyong Cheng, Deyan Kong, Piaoping Yang, Zewei Quan, Cuimiao Zhang and Jun Lin; *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 1775–1784.
8. Supratim Ghosh, Tu Tran, and Dérick Rousseau; *Langmuir*, 2011, 27, 6589–6597.
9. Amphoteric Surfactants; Lomax, E. G., Ed.; *Surfactant Science Series*, Vol. 59; Marcel Dekker: New York, 1996.
10. Domingo, X. In Amphoteric Surfactants; Lomax, E. G., Ed.; *Surfactant Science Series*, Vol. 59; Marcel Dekker: New York, 1996; Chapter 3.
11. Tsujii, K. *Surface Activity: Principles, Phenomena, and Applications*; Academic Press: New York, 1998.
12. Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1989.
13. Holland, P.; Rubingh, D. N.; *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 1984 - 1990.
14. Holland, P.; *Adv. Colloid Interface Sci.* 1986, 26, 111 - 129.
15. Abe, M.; Kato, K.; Ogino, K.; *J. Colloid Interface Sci.* 1989, 127, 328-335.
16. Shiloach, A., Blankschtein, D.; *Langmuir*, 1997, 13, 3968–3981.
17. Mulqueen, M.; Blankschtein, D.; *Langmuir*, 2000, 16, 7640.
18. Iwasaki, T.; Ogawa, M.; Esumi, K.; Meguro, K.; *Langmuir*, 1991, 7, 30–35.
19. Lee S., Kim D. H., and Needham D., *Langmuir* 2001, 17, 5544-5550.
20. Abu-Ruwaida A. S., Banat, I. M., Haditirto S., and Khamis A. *J. Microbiol. And Biotech.* 1991, 7, 53-61.
21. Huang-chin Hung and Gina S. Shreve, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 12596-12600.
22. Banat I. M., *Bioresource Technology* 1995, 51, 1-12.
23. Mark McLaughlin, Ian Wilson, Patrick Delaney, Wenyi Zhao, Andrei Zlota, and Trevor Laird, *Org. Process Res. Dev.*, 2011, 15, 306–313.
24. Jose E. Valentini, John T. Chandler, Qiang Jiang, Yee C. Chiew, and Leslie J. Fina *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, 434–449.

25. Heng Zhang, Wieslaw J. Suszynski, Kumar Varoon Agrawal, Michael Tsapatsis, Saleh Al Hashimi, and Lorraine F. Francis *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 9250–9259.
26. Erland L. Nordgård, Geir Sørland and Johan Sjöblom, *Langmuir*, 2010, 26, 2352–2360.
27. Manal Hessien, Nigel Singh, ChonHoon Kim, and Eric Prouzet, *Langmuir*, 2011, 27, 2299–2307.
28. Masanobu Sagisaka, Daisuke Koike, Yasuaki Mashimo, Satoshi Yoda, Yoshihiro Takebayashi, Takeshi Furuya, Atsushi Yoshizawa, Hideki Sakai, Masahiko Abe and Katsuto Otake, *Langmuir*, 2008, 24, 10116–10122.
29. Tanmay Bera and Jiyu Fang, *Langmuir*, 2013, 29, 387–392.
30. Naoyo Nakamura, Toru Tagawa, Kaoru Kihara, Ichiro Tobita, and Hironobu Kunieda; *Langmuir*, 1997, 2001–2006.
31. Basheva, E. S.; Ganchev, D.; Denkov, N. D.; Kasuga, K.; Satoh, N.; Tsujii, K.; *Langmuir*, 2000, 16, 1000–1013.
32. Basheva, E. S.; Stoyanov, S.; Denkov, N. D.; Kasuga, K.; Satoh, N.; Tsujii, K.; *Langmuir* 2001, 17, 969–979.
33. Rosen, M. J.; Zhu, Z. H.; *J. Colloid Interface Sci.* 1984, 99, 427-435.
34. Rosen, M. J.; Zhu, Z. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1988, 65, 663-668.
35. Hines, J. D.; Thomas, R. K.; Garrett, P. R.; Rennie, G. K.; Penfold, J.; *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 8834–8846.
36. Tajima, K.; Nakamura, A.; Tsutsui,; *T. Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1979, 52, 2060-2063.
37. Christov, N.C., Denkov N.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P.; *Langmuir* 2004, 20, 565–571.
38. Danov K.D., Kralchevska S.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A.; *Langmuir* 2004, 20, 5445–5453.
39. Hu X., Li Y., Sun H., Song X., Li Q., Cao X., Li Z.; *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 8910–8916.
40. Liu Q., Yuan S., Yan H., Zhao X.; *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 2867–2875.
41. Lopez-Chavez E., Garcia-Quiroz A., Muñoz-Vega R., Benitez-Puebla J.I., Zamudio-Rivera L.S., Martinez-Magadan J.-M., Buenrostro-Gonzalez E., Hernandez-Altamirano R.; *J. Chem. Eng. Data* 2012, 57, 3538–3542.
42. Vaibhaw Kumar and Jeffrey R. Errington; *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 23017–23026.
43. S. Iglauer, M.S. Mathew, F. Bresme; *Journal of Colloid and Interface Science* 2012, 386, 405–414.
44. Carlos G. Aranda-Bravo, Jose G. Méndez-Bermúdez and Hector Dominguez; *Journal of Molecular Liquids* 2014, 200, 465–473.
45. M. Simjoo, Y. Dong, A. Andrianov, M. Talanana, and P. L. J. Zitha; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 6221–6233.
46. Landau, David P.; Binder, Kurt, 2000, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, New York. 2.

47. Gabriele Lanaro and G. N. Patey, *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119, 4275–4283.
48. Jan-Michael Y. Carrillo and Andrey V. Dobrynin, *Langmuir*, 2007, 23, 2472–2482.
49. Voichita M. Dadarlat and Carol Beth Post, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 715–724.
50. Mark E. Tuckerman, Glenn J. Martyna, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 159–178.
51. César Soto-Figueroa, Luis Vicente, José-Manuel Martínez-Magadán, and María-del-Rosario Rodríguez-Hidalgo, *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 11756–11764.
52. H. Ted Davis, *J. Chem. Phys.*, 1977, 67, 3636-3641.
53. Maurizio Mondello and Gary S. Grest, *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 7156-7161.
54. E. Bertrand, T. D. Blake, V. Ledauphin, G. Ogonowski, and J. De Coninck, D. Fornasiero and J. Ralston, *Langmuir*, 2007, 23, 3774–3785.
55. Van Gusteren, W. F.; Berendsen, H. J., *Angew. Chem. Int. Eng.*, 1990, 29, 992.
56. Motohiko Tanaka, A. Yu Grosberg, and Toyochi Tanaka, *Langmuir*, 1999, 15 (12), pp 4052–4055.
57. Jan-Michael Y. Carrillo and Andrey V. Dobrynin, *Langmuir*, 2007, 23, 2472–2482.
58. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press: Clarendon, 1981.
59. Verlet, L., *Phys. Rev.*, 1967, 159, 98-103.
60. Hockney R. W., *Methods comput. Phys.*, 1970, 9, 136-211.
61. Potter D., *Computational physics*, 1972, Wiley, New York.
62. W. Smith, T.R. Forester and I.T. Todorov, *THE DL POLY 2 USER MANUAL*, Appendix B, Cheshire.
63. (a) Hoover, W. G., *Phys. Rev. A*, 1985, 31, 1695-1698. (b) Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W., DiNola, A., and Haak, J. R., *J. Chem. Phys.*, 1984, 81, 3684-3690. (c) Evans, D. J., and Morriss, G. P., *Computer Physics Reports*, 1984, 1, 297-304.
64. F. Goujon, C. Bonal, B. Limoges, and P. Malfreyt, *Langmuir* 2009, 25, 9164–9172.
65. Chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Intermolecular_Forces/Lennard-Jones_Potential
66. Fowkes F. M., Attractive force at interfaces, *Ind. Eng. Chem.* 1964, 56, 40-52.
67. E. Nuñez-Rojas, H. Dominguez, *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 364 417–427.
68. W.D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly, I.R. Gould, K.M. Merz, D.M. Ferguson, D.C. Spellmeyer, T. Fox, J.W. Caldwell, P.A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5179–5197.
69. W.L. Jorgensen, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 110, 1657–1666.
70. S.K. Nath, F.A. Escobedo, J.J. de Pablo, *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 9905–9911.
71. L. Yan, S. Zhu, X. Ji, W. Lu, *J. Phys. Chem. B* 2007, 111 6357–6363.
72. H. Dominguez, *J. Colloid Interface Sci.* 345 (2010) 293–301.
73. H. Dominguez, *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 12422–12428.
74. Rehfeld S. J., *J. Phys. Chem.* 1967, 71, 738-749.
75. Murphy D. S. and Rosen M. J., *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 2870-2885.

76. A. Kalantarian, R. David and A. W. Neumann, *Langmuir*, 2009, 25, 14146–14154.
77. de Laplace, P.S. *Mechanique Celeste. Supplement to Book 10*, 1806.
78. Young T., *Miscellaneous Works*; Peacock, G., Ed.; J. Murray: London, 1855; Vol. I, 418.
79. J. Drelich, Ch. Fang and C.L. White measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2002 by Marcel Dekker, New York, p. 3152-3166.
80. Jennings H. Y. and Newman G. H.; *Society of Petroleum Engineers Journal* 1971, 251, 171-175.
81. Andreas, J.M.; Hauser, E.A.; Tucker, W.B., *J. Phys. Chem.* 1938, 42, 1001–1019.
82. Huh, C. and Reed R., A method for estimating interfacial tension and contact angles from sessile and pendant drop shapes, *J. Colloid Int. Sci.*, 91, 472-484, 1983.
83. Misak, M.D., *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 27, 141–142.
84. Adamsom A. and Gast A.; *Physical chemistry of surfaces*; 6^a, 1997; Nueva York, ed. Wiley-Interscience Publication, pp. 6 – 30.
85. Armin Semmler, Reinhold Ferstl, and Hans-Helmut Kohler; *Langmuir*, 1996, 12 (17), 4165-4172.



Desorption of decane molecules from a graphite surface produced by sodium alpha olefin sulphate/betaine surfactant mixtures: A computer simulation study

Carlos G. Aranda-Bravo¹, Jose G. Méndez-Bermúdez, Hector Dominguez^{*}

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, México, D.F. 04510, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 September 2014

Received in revised form 13 November 2014

Accepted 14 November 2014

Available online 15 November 2014

Keywords:

Desorption

Decane/water interface

Surfactants

Graphite solid surface

Computer simulations

ABSTRACT

Molecular dynamics simulations of decane molecules adsorbed on a graphite substrate were carried out to study removal of alkanes from the solid surface by using two surfactants. Three different systems were prepared to understand, from the molecular point of view, the removal process. The first system was constructed with sodium alpha olefin sulphate surfactants (AOS), the second system with betaine surfactants and the third system with a mixture of both surfactants. In each case different features were observed. Studies of density profiles show how the decane molecules were adsorbed on the solid surface in a layer structure. Although both surfactants promoted the formation of an additional decane layer, indicating separation or removal from the graphite surface, it was observed that the AOS surfactant had less influence than betaine. Studies of adsorption and orientation of decane molecules were also analysed on the graphite surface, with the different surfactants and the mixture, and it was observed that those molecules present more structure on the surface with the AOS surfactant than with the betaine surfactant. However, the best removal of decane molecules was obtained with the surfactant mixture. In this case it was observed that the first layer close to the surface was modified while an extra layer of decane molecules emerged suggesting decane separation from the surface. Moreover, the maximum removal was found at AOS/betaine ratio concentration of 0.24/0.76.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

For several years investigations of surfactant molecules at liquid/vapour, liquid/liquid and liquid/solid interfaces have been the subject of extensive studies not only for their scientific interest but also for their industrial applications. For instance, Rosen [1], showed that attractions between the hydrophilic head groups in surfactants are mainly dominated by electrostatic interactions. Nyuta et al. [2], by conducting different experiments (small-angle neutron scattering (SANS), dynamic light scattering (DLS), cryogenic transmission, electron microscopy (cryo-TEM)) studied zwitterionic surfactant aggregation, with nonidentical headgroups, in aqueous solution and they found that aggregation strongly depended on the hydrocarbon chain length and the surfactant concentration. They observed a change in the structure from spherical to rod-like shapes to vesicle by increasing surfactant concentration.

Several studies have been carried out on single surfactants by using different experimental techniques including fluorescence, Raman scattering, vibrational sum-frequency spectroscopy, Brewster angle

microscopy and atomic force microscopy [3–6], however, most of the actual problems, such as commercial products, consist of a mixture of surfactants that have more interesting properties, such as the reduction of the interfacial tension, than individual ones. For instance, anionic surfactants are generally used with zwitterionic surfactants as active ingredients for distinct industrial applications such as shampoo, washing powders and in petroleum industry to remove oil from rocks. Therefore, studies of surfactant mixtures have also been conducted using different experimental techniques such as calorimetry, X-ray, neutron scattering, and surface tension measurements among others [7–14]. One of those interesting works was conducted by Christov et al. [15] who observed, through dynamic light scattering experiments, the phase transition of micellar aggregates from spheres to rods for pure surfactants and for binary mixtures of betaine/SDS in water. They found that formation of rod micelles from spheres was more stable for a betaine/SDS fraction ratio of 0.8/0.2. They related the phenomenon to a loss of entropy (due to a decrease number in the micelle concentration) that should be compensated by a gain in the interaction energy between the molecules. On the other hand, Danov et al. [16] performed surface tension measurements of SDS and betaine in water and they found lower critical micelle concentration (cmc) for a betaine/SDS fraction of 0.75/0.25, suggesting that only a small amount of SDS in the mixture helps to reduce the contact area at the interface. In fact, several works have reported the

^{*} Corresponding author.

E-mail address: hectoridc@unam.mx (H. Dominguez).

¹ Posgrado en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM México, D.F. 04510.

effectiveness of mixtures of anionic surfactants with zwitterionics [17–19] such as the work of Basheva et al. [19] who found that foaming and foam stability decrease may be impaired by the presence of surfactants.

The study of surfactants on solid surfaces has also been a subject of a lot of interest, in particular to understand adsorption (desorption) processes. In fact, several of those investigations have been conducted using computer simulations which have proved to be a powerful tool to investigate such complex systems. For instance, Hu et al. [20] conducted molecular dynamics simulations to study adsorption of zwitterionic surfactants (dodecyl sulfobetaine) and divalent cations (calcium and magnesium) on a surface of silica. Liu et al. [21] investigated dodecane desorption on a silica surface in an aqueous dilution of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) by showing that the formation of a water–oil channel is needed for detachment. However, due to the water and oil nature, the formation of that channel is not possible without the presence of a surfactant. Wettability has also been investigated and it was found how it is modified by the presence of surfactants [22,23].

In previous works we carried out simulations of SDS and mixtures of SDS/dodecanol to obtain more insights about aggregation and adsorption of those molecules on different substrates [24–26]. In the present paper we are interested to investigate, from a molecular point of view, how surfactants help desorption of alkane phases from a substrate. In particular we focus on zwitterionic and anionic surfactants with decane molecules deposited on a graphite surface.

2. Computational model

Simulations of three systems were conducted using two surfactants on a graphite substrate with a layer of decane molecules; system 1 with an anionic sodium alpha olefin sulphate (AOS), system 2 with a non-ionic cocoamidopropyl betaine (see Fig. 1 of Supplementary data) and system 3 with mixtures of AOS/betaine. The initial configuration started with 2416 water molecules in a bulk phase on a graphite wall where 40 decane molecules were previously deposited. Then, the system was run until decane was adsorbed on the substrate by forming a layer structure (Fig. 1a). It was used a graphite surface due to the good affinity with alkane molecules, therefore, a strong adsorption of decane molecules on the surface was expected. The dimensions of the simulation cell were $X = Y = 40.249 \text{ \AA}$ and $Z = 150 \text{ \AA}$, i.e. the Z-length was large enough

to have a liquid/vapour interface at one end of the simulation box to prevent the formation of a second water/solid interface due to the periodicity of the system.

Then, systems with individual surfactants at 7 different number concentrations; 0.0021, 0.0041, 0.0062, 0.0082, 0.0102, 0.0123 and 0.0143, (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 surfactant molecules) of AOS or betaine molecules were prepared. The concentration was calculated as the number of surfactants divided by the total number of water molecules. For the systems with anionic surfactants a sodium anion (Na^+) per each AOS molecule was included. For the mixtures (AOS/betaine) the total number of molecules was constant (19 total surfactant molecules) and the results were given in terms of the betaine concentration (number of betaines/number of water molecules) 0.0033, 0.0045, 0.0062 and 0.0078. Due to the affinity between surfactant tails and alkane groups the surfactants were initially placed with their tails close to the alkane layer to save computer time. Simulations with heads close to alkanes and tails next to water were also tested, however, the main results did not change significantly.

The AOS and the betaine force fields consisted of intra and inter-molecular interactions. The intra-molecular interactions included harmonic bonds, harmonic angles and dihedral potentials whereas the inter-molecular interactions consisted of Lennard Jones and coulombic potentials. The parameters for the AOS headgroup were taken from Yan et al. [27] whereas the parameters for the tail were taken from the tails of SDS reported in the literature (due to the similarity in both tails) [24–26]. The parameters for the betaine molecule were taken from references [28,29]. The charges for both AOS and betaine were obtained from quantum chemistry calculations using the GAUSSIAN software (Fig. 1 of Supplementary data). The parameters, used in the work, for both surfactants are given in Tables 1–3 of the Supplementary data. Decane molecules were simulated with the force field proposed by Nath et al. [30] whereas water was simulated using the SPC model. The water model has been used in similar systems (of SDS/water/solid interfaces, [24–26]) and good tendencies with experimental results have been observed. The graphite plate was simulated using an atomistic model constructed with four layers (2706 atoms) [24,25] where all the atoms were frozen to have a rigid wall.

All simulations were carried out in the NVT ensemble with a time step of 0.002 ps using the DL_POLY package [31]. As mentioned above there is a vapour–liquid interface at one edge of the simulation box which should allow the systems to have appropriate thermodynamic

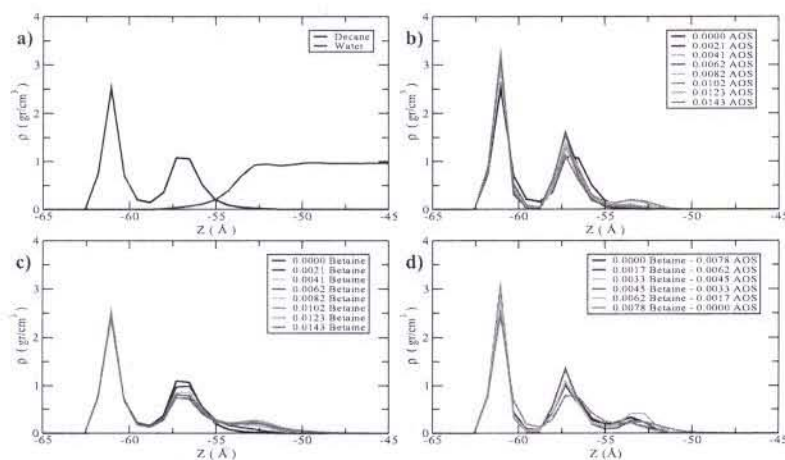


Fig. 1. Density profiles for a) the decane/water system b) decane with AOS surfactant c) decane with betaine surfactant and d) decane with the AOS/betaine mixture. The surfactant concentration in each system is given in colours as indicated in the inset tables. The graphite surface is located on the left of the plot.

conditions, such as the correct density value for water (see Fig. 1a). Periodic boundary conditions were imposed and the temperature was controlled with the Hoover–Nosé thermostat with a relaxation time of 0.1 ps at a temperature of $T = 300$ K. The electrostatic interactions were handled with the particle mesh Ewald (PME) method and the Van der Waals interactions were cut off at 10 Å. Finally, all systems were run up to 15 ns after 2 ns of equilibration and the last 3 ns were taken for data analysis.

3. Results and discussion

Several simulations were conducted to study the behaviour of adsorbed decanes on the graphite surface as a function of pure and mixtures of two surfactants (AOS and betaine).

3.1. Density profiles

The first simulations were carried out for the system decane/water to observe adsorption of the alkane molecules on the graphite surface. In Fig. 1 plots of density profiles are shown where it is possible to observe two layers of decane molecules adsorbed on the surface. The density profiles were constructed by considering all the CH_2 unit atoms of the decane molecules. Then, subsequent simulations were conducted by introducing AOS or betaine molecules at different concentrations to study the effects on alkane adsorption.

In Fig. 1b and c the density profiles of the decane molecules for different AOS and betaine concentrations are shown, respectively. As stated before, it is possible to observe two well adsorbed layers of decanes on the surface in the absence of surfactant molecules in the system. However, when AOS molecules were added, the first peak in the decane

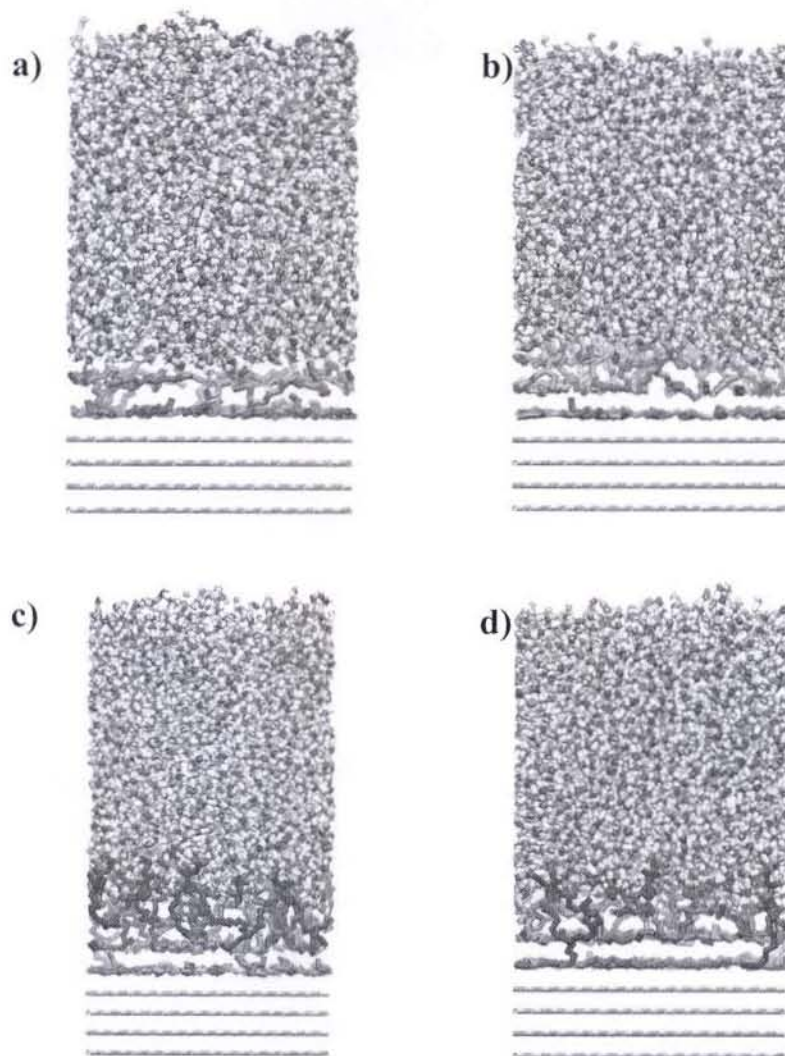


Fig. 2. Snapshots of the decane–water interface on the solid graphite surface a) without any surfactant b) with the AOS surfactant c) with the betaine surfactant and d) with the AOS/betaine mixture. Water is represented in red, decane molecules in purple, AOS in green, betaine in blue and graphite substrate in pink.

density profile became higher (Fig. 1b) suggesting adsorption on the surface. The second layer peaks decreased when AOS concentration increased and a third layer was created indicating desorption of decane. In Fig. 2b a snapshot of the last configuration is shown. When betaine molecules were used, different issues were observed (Fig. 1c). The peak of the first adsorbed layer did not change with concentration. The second layer decreased with surfactant concentration and at the same time a small third layer started developing. The last results indicated that some decane molecules began to separate from the surface as noted in the snapshots of Fig. 2c.

As it was mentioned in the Introduction, it has been observed that surfactant mixtures might enhance and help some properties, such as stability of rods [15,16]. Therefore, in the present work we also conducted simulations of AOS/betaine mixtures to investigate the difference with pure surfactants. The mixtures were constructed with a total of 19 (AOS + betaine) surfactants. In this case, it was observed that the first peak in the density profiles became smaller and at the same time a third layer of decane molecules appeared (Fig. 1d). These results suggested separation of few decane molecules from the surface (Fig. 2d).

3.2. Adsorption of decane on the surface

In order to have more information about decane attachment on the surface we conducted a more detailed analysis of the molecules in three different regions defined in the density profiles of Fig. 1. Region 1 is defined from the graphite surface to the first minimum of the first layer, region 2 is defined to the end of the second layer and region 3 starts from the end of the second layer. In Fig. 3 the ratio of decane molecules in each region is calculated as a function of surfactant concentration (AOS and betaine) where the ratio was calculated by the number of CH_n groups in each region divided by the total number of CH_n groups of all decane molecules.

In Fig. 3a the number of CH_n groups are plotted where it is observed that the number of those groups increased more than 10% in the first region, once AOS was added in the system. On the other hand, as the AOS concentration increased the number of CH_n groups in the second region decreased up to 30% from concentration 0.010. In fact, it seems that few CH_n groups of the second region moved to the first region whereas others moved away to region three. It is worthy to mention that error bars were calculated for the data, however, they are of the size of the symbols.

In Fig. 3b the results for the betaine surfactant are shown. In the first region the number of CH_n groups did not change for any betaine concentration whereas in the second region the ratio decreased up to rarely 30–40% from concentration 0.0062. In region 3 an increment of decane molecules of $\approx 30\%$ from concentration 0.0062 was observed. In fact the increment of decane molecules in that region came from molecules in region 2 suggesting desorption of decane from the surface.

It was observed that the first surfactant (AOS) produced attachment of some molecules to the surface and at the same time it made a reduction of decanes in the second layer. On the other hand, the second surfactant (betaine) also made a reduction of decane molecules in the second region, however, in that case decane moved towards the water phase as suggested by the presence of a third layer.

In Fig. 3c plots of the variation of decane molecules in the three different regions, as a function of the betaine concentration, are shown for the AOS/betaine mixture. Here, in region 1 the amount of decane molecules slightly decreased up to concentration of 0.033, then reduction in the number of CH_n groups was depicted. In region 2, an increment of CH_n groups (probably due to the CH_n groups which moved from region 1) up to concentration 0.033 was observed. In region 3 different features were observed, i.e., a slight reduction, up to concentration of 0.0045, in the amount of CH_n groups with betaine concentrations, then a significant increment of CH_n groups was noted. The reduction in the first layer and the increment in the third one, at betaine concentration of 0.0062, indicated that decane was removed from the surface. It is

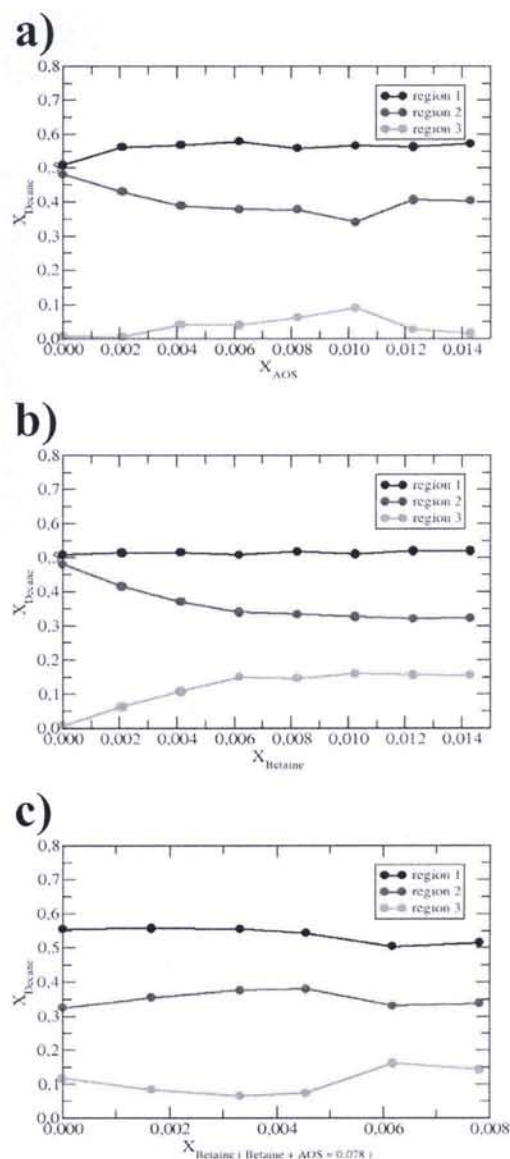


Fig. 3. Concentration of decane molecules in three regions (defined in the text) for different surfactant concentrations. a) AOS, b) betaine and c) AOS/betaine mixture in terms of the betaine concentration.

worthy to mention that the increment of decanes at the concentrations 0.0062 (betaine)–0.0017 (AOS) corresponded to a fraction ratio (AOS/betaine) of 0.24/0.76.

3.3. Structure of surfactants at the interface

To better understand adsorption of decane on the surface we also analysed the surfactants behaviour at the oil–water interface. In Figs. 4 and 5 the CH_n group (for betaine even those in the backbone) and headgroup density profiles of AOS, betaine and the mixture are shown. As it was expected the surfactant tails were deposited close to

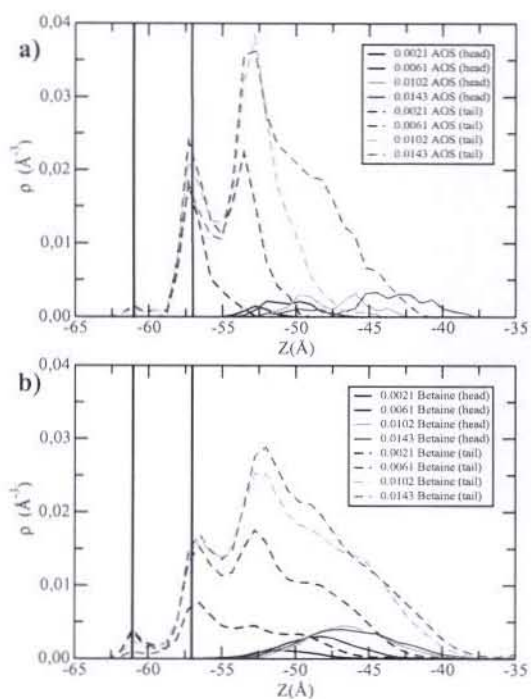


Fig. 4. Density profiles for the heads and CH_2 groups for the different surfactants. a) AOS (S atom for the headgroup) and b) betaine (N atoms for the headgroup) surfactants. The dashed colour lines are the CH_2 groups and the solid colour lines the headgroups. The Black solid lines represent the positions of the first and second adsorbed decane layers as indicated in Fig. 1.

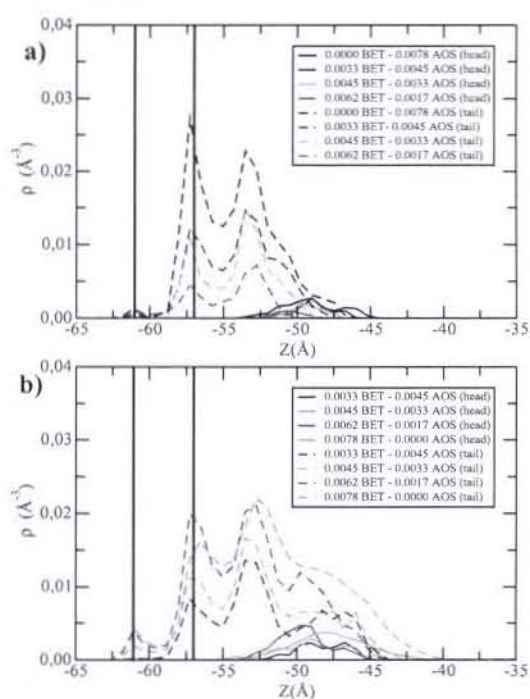


Fig. 5. Density profiles for the heads and CH_2 groups for the different surfactants. Top and bottom panels are for the AOS and betaine profiles, respectively. a) AOS (S atom for the headgroup) and b) betaine (N atoms for the headgroup) surfactants. The notation is the same as Fig. 4.

the decane molecules whereas the headgroups were immersed into the water phase. From Fig. 4a it is possible to observe that surfactant tails (CH_2 groups) stratified at the interface. Moreover, due to the affinity of the hydrocarbon tails with alkane molecules, some surfactant CH_2 groups were located at the same positions of the first and second decane layers (only few in the first layer).

For the simulations with the betaine surfactant we also noted the formation of layers at the interface (Fig. 4b). However, the peaks of the surfactant CH_2 profiles were smaller and the layer at the interface was significantly broader which could explain the presence of decane molecules far from the surface. In fact, the effect was more pronounced at higher surfactant concentrations.

Similar features were observed for the AOS and the betaine density profiles in the mixtures (Fig. 5), i.e. it was observed broader betaine profiles as the betaine concentration increased (Fig. 5b). At low concentrations the two main peaks in the profiles were asymmetric (for both surfactants), however, those peaks became alike as the concentration increased. When the mixture ratio concentration was 0.24/0.76 the two main peaks became symmetric (in betaine profiles) and an additional small peak appeared. It is worthy to mention that at this ratio concentration it was observed the maximum desorption of decane molecules from the surface (see Fig. 3c).

3.4. Structure of the adsorbed decane molecules on the Surface

In Figs. 6–8 configurations and orientation probabilities of decane molecules in region 1, i.e. deposited on the first adsorbed layer, are

shown. The orientation was measured as the angle of the horizontal axis with the molecular orientation vector, defined from the first to the last CH_2 groups in the chains. Figures with AOS, betaine and mixtures are given in Figs. 6, 7 and 8, respectively. At low and high AOS concentration it was possible to observe some preferred orientation of decane molecules (Figs. 6a and 7a). Those images suggested good affinity and strong interaction of decane molecules with the graphite surface which could explain the raise of the first peak in the density profiles (Fig. 1b).

In the case of the systems with betaine molecules different features were observed. At low betaine concentration it was not observed any preferred orientation (Fig. 6b), the molecules were more disordered that those molecules interacting with AOS at the same surfactant concentration. As the surfactant concentration increased the same tendency was observed in the adsorbed decanes, i.e. without any preferred orientation even at the highest concentration (Fig. 7b). These results were in agreement with those given in the density profiles of Fig. 1c where it was observed that the first adsorbed layers looked alike each other at all surfactant concentrations. Moreover, the results suggested that, due to the betaine surfactant, the alkane-graphite interactions were reduced helping removal of decane from the surface.

The orientation of decane molecules on the graphite surface with the surfactant mixture is shown in Fig. 8. At low betaine concentration it was observed some orientation of the decane molecules (see e.g. Fig. 8a) similar to that observed in Fig. 6a. As the betaine concentration increased it was not possible to define a preferred orientation and, when the mixture is rich in betaine molecules the decane molecules on the surface present more uniform orientations (e.g. see Fig. 8b). Those results suggest that the attraction of decane with the graphite substrate

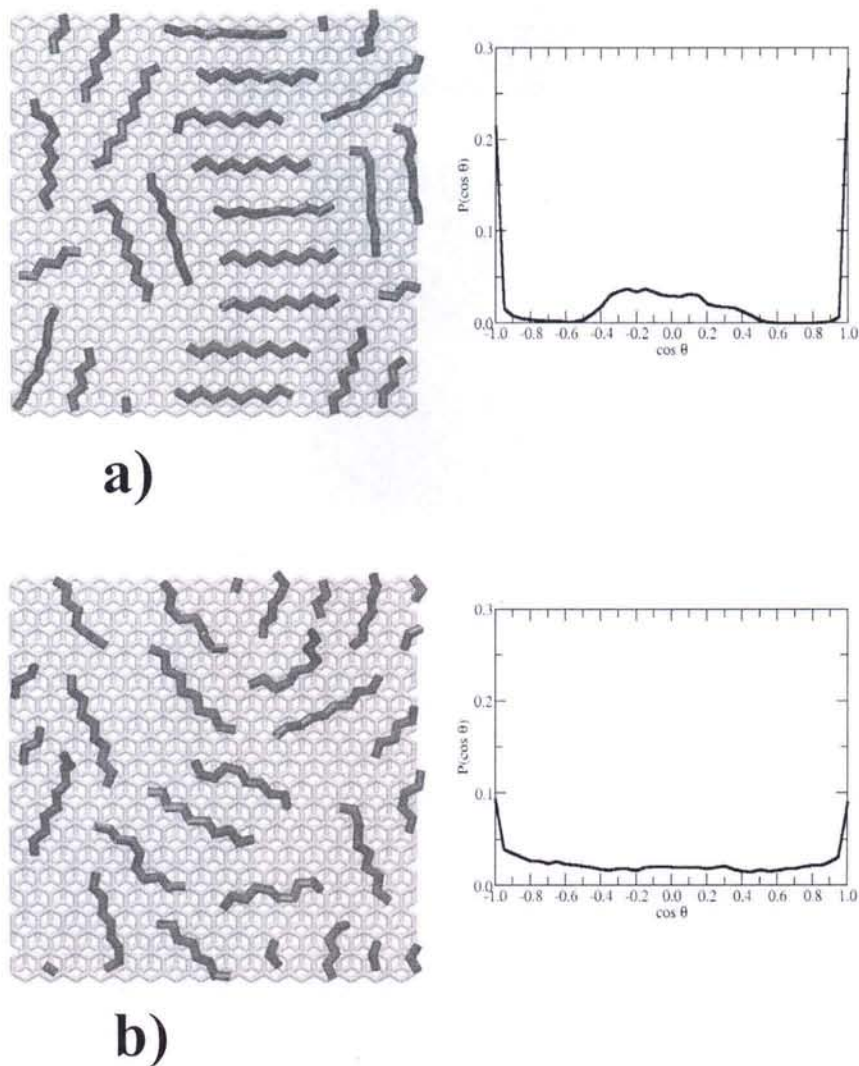


Fig. 6. Snapshots (left) and orientation probability (right) of decane molecules on the first adsorbed layer at surfactant concentration of 0.0021 for a) AOS and b) betaine. Decane molecules are given in grey and graphite substrate in pink.

changed as the betaine concentration increased by modifying adsorption of decane molecules from the surface.

4. Conclusions

A set of computer simulations were carried out to study the removal of decane molecules on a graphite surface interacting with AOS and betaine molecules and a mixture of both surfactants. From all the above results it was observed that both surfactants break water–hydrocarbon interface, however, they did it in different ways. In each layer distinct features were depicted which lead to a different behaviour of the decane phase. Molecular dynamics simulations for several surfactant concentrations were conducted and different effects on the alkane desorption for each surfactant was depicted. The anionic AOS molecules had less

effect on the decanes whereas the zwitterionic surfactants (betaines) had more influence on the removal of the alkane molecules. Since the betaine backbone likes water (due to the electrostatic interactions) the surfactant chains did not move deep into the oil phase and they stayed on the interface. As the surfactant concentration increased the betaine–water attraction also increased and betaine moved away from the solid surface with attached decanes in the surfactant tails which could explain the appearance of an additional alkane layer. However, the best removal was obtained for the AOS/betaine mixture with maximum desorption ratio at a 0.76/0.24. Despite the works on solid surfaces using surfactants (e.g. [22–24]), as far as we know, there are not reports of a specific concentration to enhance adsorption (desorption). Here, we observed a competition between the interactions of surfactants with water and with decane until an optimal ratio concentration was

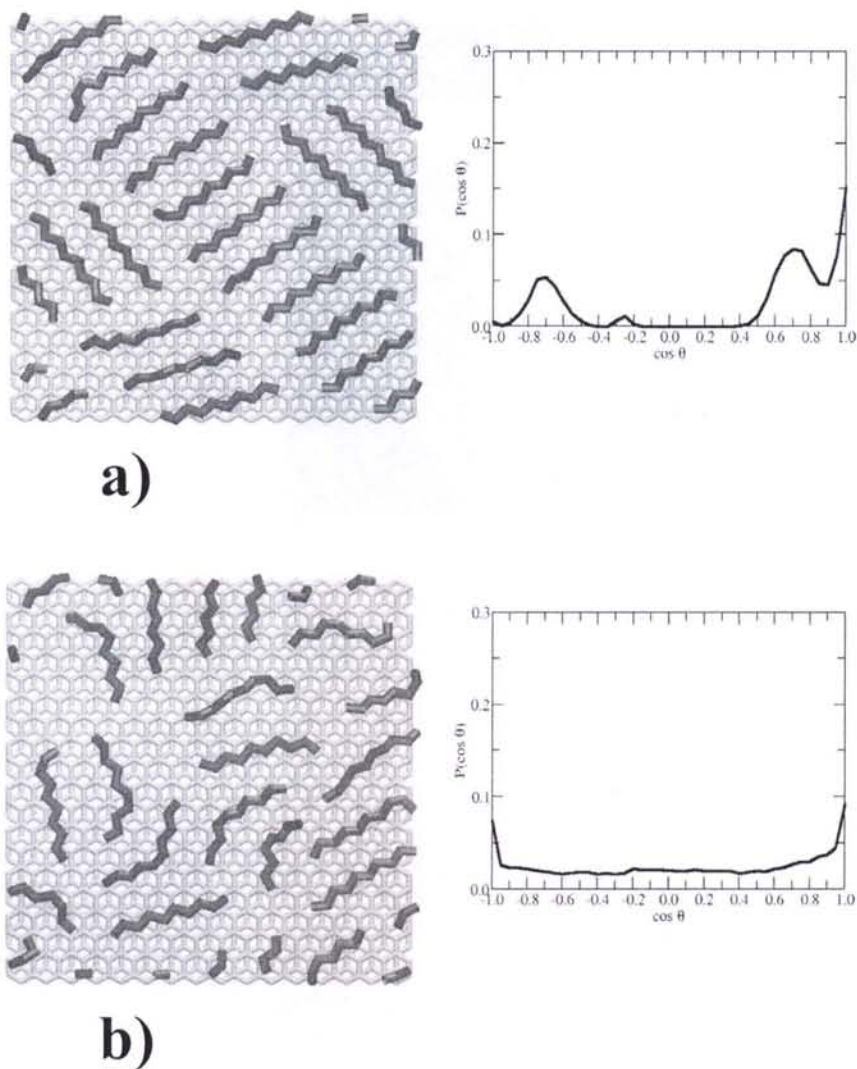


Fig. 7. Snapshots (left) and orientation probability (right) of decane molecules on the first adsorbed layer at surfactant concentration of 0.0143 for a) AOS and b) betaine. Decane molecules are given in grey and graphite substrate in pink.

reached which produced better removal of decane molecules from the solid surface.

From previous experimental works people have found that AOS and betaine surfactants exhibit good foam stability in the presence of oil while the mixture presents less stability [32,33] and that amphoteric surfactants help separation of oil-in-water emulsions [34]. Then, it seems that our systems have those contributions, on one hand the AOS helps the stability of the system and on the other hand the betaine in the mixture promotes separation of decane molecules which could explain why the mixture works better for removal of the alkane from the surface.

Finally, it is not clear if there is a unique ratio concentration in mixtures to enhance desorption from solids and more simulations will be needed to have a general conclusion (they are considered for a future work), nevertheless, we think that all of these results can give us more insights to understand much better the removal and desorption of alkane phases from solid surfaces.

Acknowledgement

We acknowledge support from grants DGAPA-UNAM-Mexico, IN102812 and Conacyt-Mexico, 154899. We also thank DGIC-UNAM for the supercomputer facilities. JGMB acknowledges the postdoctoral fellowship given by DGAPA-UNAM.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2014.11.023>.

References

- [1] M.J. Rosen, Synergism in mixtures containing zwitterionic surfactants, *Langmuir* 7 (1991) 885–888.

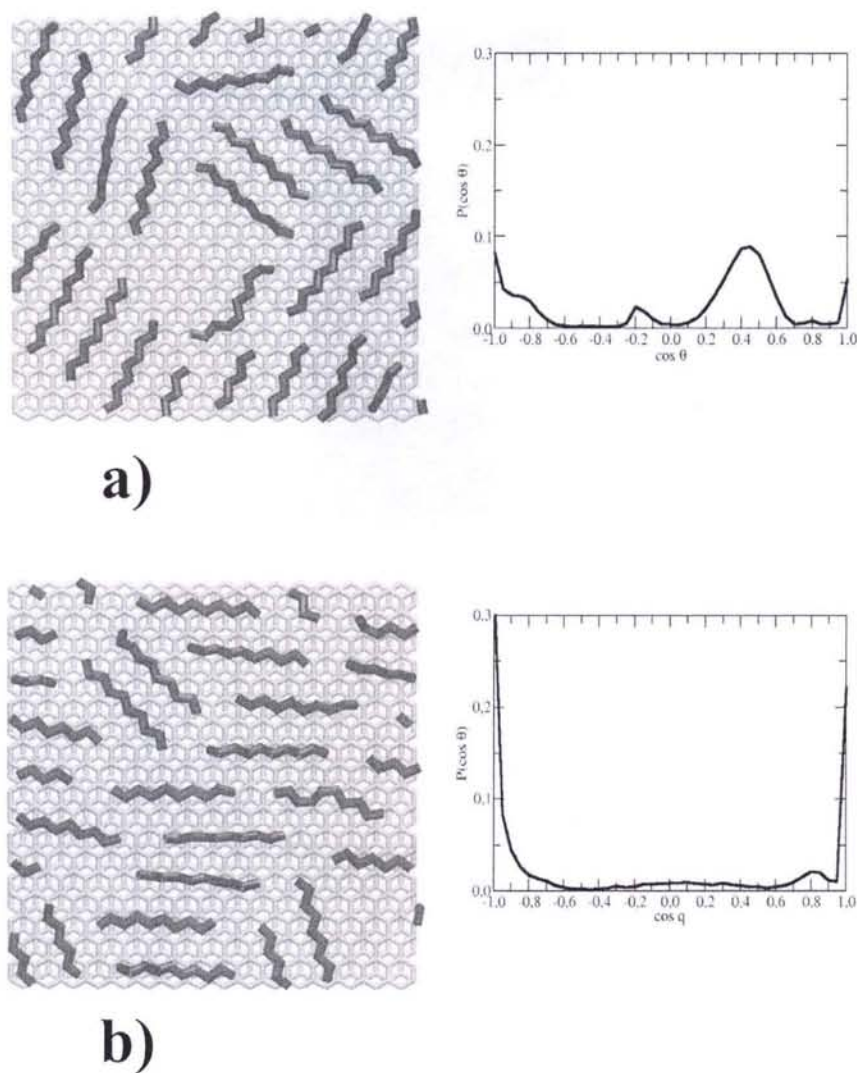


Fig. 8. Snapshots (left) and orientation probability (right) of decane molecules on the first adsorbed layer at two different betaine surfactant concentrations in the AOS/betaine mixture a) 0.0017 and d) 0.0062. Decane molecules are given in grey and graphite substrate in pink.

- [2] K. Nyuta, T. Yoshimura, K. Tsuchiya, H. Sakai, M. Abe, H. Iwase, Zwitterionic heterogemini surfactants containing ammonium and carboxylate headgroups 2: aggregation behaviour studied by SANS, DLS, and cryo-TEM, *J. Colloid Interface Sci.* 370 (2012) 80–85.
- [3] J. Sacconi, S. Castano, F. Beaurain, M. Laguerre, B. Desbat, Stabilization of phospholipid multilayers at the air–water interface by compression beyond the collapse: a BAM, PM-IRRAS, and molecular dynamics study, *Langmuir* 20 (2004) 9190–9197.
- [4] Y. Tian, J. Umemura, T. Takenaka, Ultraviolet–visible absorption and resonance Raman spectra of azobenzene-containing amphiphile monolayers adsorbed at the acidic aqueous solution/carbon tetrachloride interface, *Langmuir* 4 (1998) 1064–1066.
- [5] J.C. Conboy, M.C. Messmer, G. Richmond, Effect of alkyl chain length on the conformation and order of simple ionic surfactants adsorbed at the D_2O/CCl_4 interface as studied by sum-frequency vibrational spectroscopy, *Langmuir* 14 (1998) 6722–6727.
- [6] A. Bera, S. Kishmathulla, K. Ojha, T. Kumar, A. Mandal, Mechanistic study of wettability alteration of quartz surface induced by nonionic surfactants and interaction between crude oil and quartz in the presence of sodium chloride salt, *Energy Fuels* 26 (2012) 3634–3643.
- [7] K.-D. Wantke, H. Frühner, J. Ortegren, Surface dilatational properties of mixed sodium dodecyl sulfate/dodecanol solutions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 221 (2003) 185–195.
- [8] P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, V.L. Kolev, G. Broze, A. Mehreteab, Effect of nonionic admixtures on the adsorption of ionic surfactants at fluid interfaces. 1. Sodium dodecyl sulfate and dodecanol, *Langmuir* 19 (2003) 5004–5018.
- [9] C.E. McKenna, M.M. Knock, C.D. Bain, First-order phase transition in mixed monolayers of hexadecyltrimethylammonium bromide and tetradecane at the air–water interface, *Langmuir* 16 (2000) 5853–5855.
- [10] A. Bumajdad, J. Eastoe, P. Griffiths, D.C. Steytler, R.K. Heenan, J.R. Lu, P. Timmins, Interfacial compositions and phase structures in mixed surfactant microemulsions, *Langmuir* 15 (1999) 5271–5278.
- [11] J. Penfold, E.J. Staples, I. Tucker, R.K. Thomas, The structure of mixed surfactants at the air/water interface, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 155 (1999) 11–26.
- [12] M. Jaschke, H.-J. Butt, H.E. Gaub, S. Manne, Surfactant aggregates at a metal surface, *Langmuir* 13 (1997) 1381–1384.
- [13] S. Manne, J.P. Cleveland, H.E. Gaub, G.D. Stucky, P.K. Hansma, Direct visualization of surfactant hemimicelles by force microscopy of the electrical double layer, *Langmuir* 10 (1994) 4400–4413.

- [14] D.C. McDermott, J. McCarney, R.K. Thomas, A.R. Rennie, Study of an adsorbed layer of hexadecyltrimethylammonium bromide using the technique of neutron reflection, *J. Colloid Interface Sci.* 162 (1994) 304–310.
- [15] N.C. Christov, N.D. Denkov, P.A. Kralchevsky, K.P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, Synergistic sphere-to-rod micelle transition in mixed solutions of sodium dodecyl sulfate and cocoamidopropyl betain, *Langmuir* 20 (2004) 565–571.
- [16] K.D. Danov, S.D. Kralchevska, P.A. Kralchevsky, K.P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, Mixed solutions of anionic and zwitterionic surfactant (betaine): surface-tension isotherms, adsorption, and relaxation kinetics, *Langmuir* 20 (2004) 5445–5453.
- [17] X. Domingo, in: E.G. Lomax (Ed.), *Amphoteric surfactants*, Surfactant Science Series, vol. 59, Marcel Dekker, New York, 1996 (Chapter 3).
- [18] K. Tsuji, *Surface Activity: Principles, Phenomena, and Applications*, Academic Press, San Diego, CA, USA, 1998.
- [19] E.S. Basheva, D. Ganchev, N.D. Denkov, K. Kasuga, N. Satoh, K. Tsuji, Role of betaine as foam booster in the presence of silicone oil drops, *Langmuir* 16 (2000) 1000–1013.
- [20] X. Hu, Y. Li, H. Sim, X. Song, Q. Li, X. Cao, Z. Li, Effect of divalent cationic ions on the adsorption behavior of zwitterionic surfactant at silica/solution interface, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 8910–8916.
- [21] Q. Liu, S. Yuan, H. Yan, X. Zhao, Mechanism of oil detachment from a silica surface in aqueous surfactant solutions: molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 2867–2875.
- [22] E. Lopez-Chavez, A. Garcia-Quiróz, R. Muñoz-Vega, J.I. Benitez-Puebla, L.S. Zamudio-Rivera, J.-M. Martínez-Magadan, E. Buenrostro-Gonzalez, R. Hernandez-Altamirano, Density functional theoretical study of the interaction of geminal zwitterionic liquids with limestone, regarding the behavior of the wettability parameter, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 3538–3542.
- [23] K.A. Rezaei, R. Denoyel, A.A. Hamnada, Wettability of calcite and mica modified by different long-chain fatty acids (C 18 acids), *J. Colloid Interface Sci.* 297 (2006) 470479.
- [24] H. Dominguez, Structure of the SDS/1-dodecanol surfactant mixture on a graphite surface: a computer simulation study, *J. Colloid Interface Sci.* 345 (2010) 293–301.
- [25] H. Dominguez, Structural transition of the sodium dodecyl sulfate (SDS) surfactant induced by changes in surfactant concentrations, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 12422–12428.
- [26] E. Nuñez-Rojas, H. Dominguez, Computational studies on the behaviour of sodium dodecyl sulfate (SDS) at TiO₂(rutile)/water interfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 364 (2011) 417–427.
- [27] L. Yan, S. Zhu, X. Ji, W. Lu, Proton hopping in phosphoric acid solvated nafion membrane: a molecular simulation study, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 6357–6363.
- [28] W.D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly, I.R. Gould, K.M. Merz, D.M. Ferguson, D.C. Spellmeyer, T. Fox, J.W. Caldwell, P.A. Kollman, A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 5179–5197.
- [29] W.L. Jorgensen, J. Tirado-Rives, The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1657–1666.
- [30] S.K. Nath, F.A. Escobedo, J.J. de Pablo, On the simulation of vapor liquid equilibria for alkanes, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 9905–9911.
- [31] T.R. Forester, W. Smith, DL_POLY Package of Molecular Simulation, CCLRC, Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington, England, 1996.
- [32] G.J. Hirasaki, C.A. Miller, O.G. Raney, M.K. Poindexter, D.T. Nguyen, J. Hera, Separation of produced emulsions from surfactants enhanced oil recovery processes, *Energy Fuels* 25 (2011) 555–561.
- [33] M. Simjoo, T. Rezaei, A. Andrianov, P.L.J. Zitha, Foam stability in the presence of oil: effect of surfactant concentration and oil type, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 438 (2013) 148–158.
- [34] A. Andrianov, B. Farajzadeh, M. Mahmoodi, M. Talanana, P.L.J. Zitha, Immiscible foam for enhancing oil recovery: bulk and porous media experiments, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 2214–2226.