



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

**“EL USO DE UN TENSOACTIVO ANIÓNICO PARA DESADSORBER
ALCANOS DEPOSITADOS EN SUPERFICIES SÓLIDAS, UN ESTUDIO POR
DINÁMICA MOLECULAR”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I.Q. ANA BEATRIZ SALAZAR ARRIAGA

TUTOR:

Dr. Héctor Domínguez Castro, Instituto de investigaciones en Materiales (IIM).

COMITÉ TUTOR

Dra. Angélica Estrella Ramos Peña, Instituto de investigaciones en Materiales (IIM).

Dr. Luis Alberto Vicente Hiestroza, Facultad de Química UNAM.

Ciudad de México, Enero 2022



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Serguei Fomine (IIM).
Secretario: Dr. José Luis López Cervantes (FQ).
1^{er}. Vocal: Dr. Héctor Domínguez Castro (IIM).
2^{do}. Vocal: Dra. Laura Domínguez Dueñas (FQ).
3^{er}. Vocal: Dra. Gloria Arlette Méndez Maldonado (UAG).

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) UNAM

TUTOR DE TESIS:

NOMBRE

Dr. Héctor Domínguez Castro



FIRMA

Agradecimientos

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para el desarrollo de este trabajo con número de CVU: 995934

A la Dirección General de Cómputo y Tecnología de información y comunicación por el tiempo otorgado en la supercomputadora Miztli con el proyecto Miztli-LANCAD-UNAM-DGTIC-238. Así como a la universidad autónoma de México.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-DGAPA proyecto: IN105120) por la beca recibida para la finalización de mi trabajo de tesis.

A los miembros de comité y de jurado por el tiempo dedicado para la revisión de este trabajo.

Al programa de apoyo a los estudios de posgrado (PAEP 2021), por el apoyo que me brindó para poder asistir al “10° Taller de Dinámica Molecular”, impartido vía remota.

Para una persona, quien ha estado a mi lado acompañándome en este pedacito
de mi vida con profundo amor...

Ana

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1

Introducción	1
1.1 Recuperación terciaria y/o mejorada del petróleo.....	2
1.2 Tensoactivo y/o surfactante	4
• Tensoactivos catónicos.....	5
• Tensoactivos aniónicos.	6
• Tensoactivos anfóteros	7
• Tensoactivos no iónicos.....	7
1.3 Marco teórico.....	8
1.4 Objetivos generales.....	9
1.5 Objetivos particulares.....	9

Capítulo 2

Simulación	
Dinámica molecular.....	10
Algoritmos de integración	
2.1 Métodos de diferencia finita.....	10
2.2 Algoritmo de Verlet.....	12
2.3 Algoritmo de salto rana	13

Capítulo 3

Detalles de simulación	
Condiciones periódicas de frontera.....	15
3.1 Convención de mínima imagen.....	16
3.2 Radio de corte	17

3.3 Potencial de interacción.....	18
3.4 Interacciones intramoleculares	
• Potencial de enlace	19
• Potencial de ángulo.....	19
• Potenciales de ángulos diedros.....	20
3.5 Interacciones intermoleculares	
• Potencial de Lennard-Jones.....	22
• Potencial Coulomb.....	23
3.6 Fuerzas a partir del potencial.....	24
3.7 GROMACS.....	25

Capítulo 4

Modelos

4.1 Tensoactivo dodecilsulfato sódico (SDS).....	27
4.2 Superficie de dolomita.....	28
Hidrocarburos	
4.3 Decano.....	29
4.4 Metilciclopentano.....	30
4.5 Metilciclohexano.....	31
4.6 Heptano.....	31
4.7 2-3 Dimetilbutano.....	32
4.8 Isopentano.....	32
4.9 Grafito.....	34
4.10 Condiciones de las simulaciones.....	35

Capítulo 5

Campo eléctrico.....	36
5.1 Perfil de densidad.....	38

Capítulo 6

Resultados.....	40
6.1 Resultados del sistema grafito-decano con campo eléctrico negativos y con moléculas de SDS.....	41
6.2 Resultados del sistema dolomita-hidrocarburos con campo eléctrico y con moléculas de SDS.	44
6.3 Resultados del sistema sin surfactantes (100 moléculas de hidrocarburos).....	45
6.4 Resultados del sistema a diferentes concentraciones de SDS (100 moléculas de hidrocarburos).....	46
6.5 Resultados del sistema (76 moléculas de hidrocarburos).....	48
6.6 Resultados del sistema con campo eléctrico negativos.....	53
Conclusiones.....	57
Resumen de simulaciones.....	59
Actividades extras.....	60
Trabajo a futuro.....	60
Bibliografía.....	61

Capítulo 1

Introducción

En la industria petrolera, la adsorción de contaminantes sobre superficies sólidas es una limitante que se ha presentado en la extracción de hidrocarburos, incluso una variedad de tipos de rocas contienen una mezcla muy viscosa de hidrocarburos que no se recuperan naturalmente [1]. Es así que es un reto encontrar diferentes mecanismos más eficientes para la desorción de estos contaminantes.

Algunos tipos de contaminantes que se encuentran en superficies sólidas de las rocas pueden ser diferentes moléculas orgánicas. En los últimos años una técnica alternativa para lograr la desorción de este tipo de contaminantes es el uso de moléculas tensoactivas, también llamadas surfactantes.

El uso de surfactantes en la industria petrolera ha sido extenso, principalmente se utiliza en la etapa terciaria y/o mejorada de la recuperación de hidrocarburos con el fin de poder obtener la mayor retención del crudo. En esta etapa de recuperación, se inyecta agua con algunos tensoactivos de esta manera se desplaza el petróleo hacia los pozos productores usando presiones del orden de 10 a 20 atm [2], [3].

El problema de la desorción del petróleo no solamente se presenta en la extracción del mismo, sino también ocasiona diferentes problemas ecológicos.

En la actualidad, en el mercado hay una amplia variedad de productos químicos que se emplean para atender el problema en el derrame de hidrocarburos, como:

- ❖ Aditivos biológicos, que son colonias microbiológicas, nutrientes o enzimas para así incrementar la biodegradación de la mancha de petróleo.
- ❖ Dispersantes que se utilizan para lograr que el soluto tenga una distribución y dispersión en el disolvente, en otras palabras que los solutos se solubilizan o emulsifiquen en el petróleo en una columna de agua.

Algunos de los factores a tomar en cuenta para la recuperación del petróleo son:

- ❖ Las condiciones climatológicas
- ❖ La cantidad y tipo de petróleo derramado
- ❖ La distancia del derrame a la zona costera, así como la profundidad.

Cuando los hidrocarburos derramados en el mar se fragmentan en pequeñas gotas, ya sea por consecuencia del oleaje o las turbulencias ocasionadas por las mareas que pueden ser arrastrados hacia el fondo, éste proceso es conocido como dispersión, y se debe a que el petróleo crudo y otros productos derivados del mismo contienen ciertas cantidades de oxígeno, nitrógeno, y azufre que están enlazados a su vez con compuestos orgánicos, obteniendo la propiedad de actuar como tensoactivos que reducen la tensión superficial entre el agua y el petróleo.

Es importante resaltar que cuando la dilución de los hidrocarburos no es suficiente o es demasiado baja, los efectos del uso de éstos pueden ser negativos, haciendo hincapié en un principio fundamental: Los dispersantes, no hacen desaparecer el petróleo del medio ambiente, solo hacen que sea más accesible la biodegradación. Los dispersantes y el petróleo pueden tener efectos nocivos si no son aplicados correctamente en áreas apropiadas, en cantidad de dosis, y si se tratan en zonas de aguas restringidas donde el intercambio de agua es limitado [4].

1.1 Recuperación terciaria y/o mejorada del petróleo

En esta etapa, como ya se ha mencionado anteriormente, se busca reducir las fuerzas capilares para desplazar los hidrocarburos, se utilizan solventes miscibles con el crudo, obteniendo así la reducción de estas fuerzas capilares por medio de surfactantes o de soluciones alcalinas. Para mejorar la eficiencia se puede reducir la viscosidad del crudo mediante cambios de temperatura, por inyección de polímeros hidrosolubles, o bloqueando los caminos preferenciales por ejemplo con espumas. Algunos de los métodos propuestos para la recuperación del crudo son [5]:

- 1) Drenaje inmisible con soluciones de polímeros con surfactantes.
- 2) Drenaje miscible con microemulsiones
- 3) Inyección de vapor con espumas y surfactantes.

En el presente trabajo nos interesa entender mejor el proceso y el mecanismo del tercer punto. Los tensoactivos tienen la función de reducir la tensión interfacial atrapando el crudo contenida en los poros de la roca de los pozos [5]. Así entonces, en esta etapa de recuperación se utilizan soluciones de tensoactivos que se inyectan al pozo con el fin de solubilizar los hidrocarburos y dispersándolos en forma de emulsión.

En particular se ha mostrado que una mezcla de tensoactivos aporta una mayor eficiencia, en el proceso de desorción, en comparación con los resultados obtenidos con tensoactivos puros. Una estrategia es estudiar la interacción de un tensoactivo o mezclas de éstos en superficies sólidas con hidrocarburos, para poder comprender de una mejor manera los fenómenos microscópicos de la adsorción. Los fenómenos de adsorción (ilustración 1) son muy importantes en esta etapa de recuperación. Las sustancias surfactantes son susceptibles de adsorberse sobre sólidos presentes como: caliza, arcillas, sílicas, etc. En el mismo contexto, también se pueden producir intercambios iónicos entre los sólidos y la fase acuosa, pudiendo modificar considerablemente la composición.

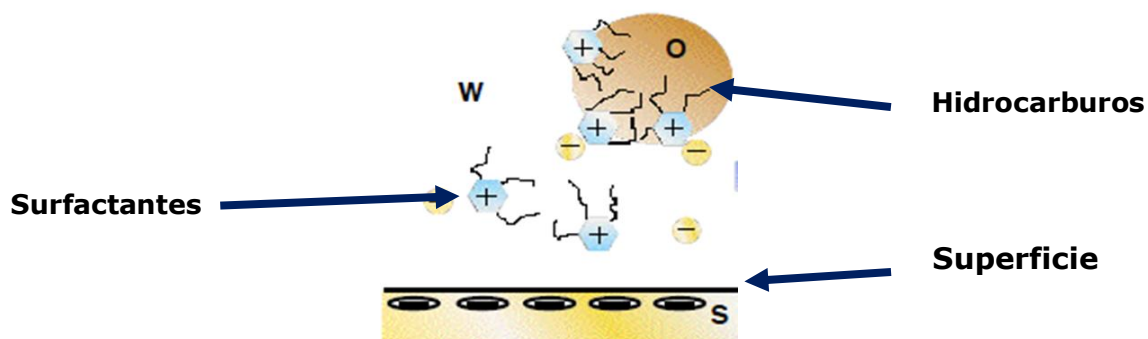


Ilustración 1. Adsorción de surfactante (O representa el hidrocarburo, W el agua, el surfactante está representado por círculos positivos (cabeza del surfactante) con líneas negras (cola), círculos negativos (contra-ion) y S representa la superficie.

1.2 Tensoactivo y/o surfactantes

Los tensoactivos, conocidos también como surfactantes son moléculas que se caracterizan por estar formadas por dos partes, una parte polar, que comúnmente contiene heteroátomos como oxígeno, azufre, fósforo y nitrógeno, que se pueden encontrar en grupos como alcoholes, ácidos, aminas, amidas, sulfato, etc. y un grupo apolar o poco polar que se compone en general de hidrocarburos de tipo alquil o alquil benceno y que pueden contener átomos de halógeno u oxígeno [6], [7].

Cuando hablamos de una interfase, por ejemplo líquido-vapor, en presencia de tensoactivos, éstos últimos se arreglan con su parte hidrófila dentro del agua y su parte grasa hacia afuera de la fase acuosa, como se muestra en la ilustración 2. Este ordenamiento reduce la tensión superficial, ya que las moléculas de agua ejercen una atracción lateral [8], [9]. Por otra parte cuando la concentración de tensoactivos aumenta por arriba de un valor crítico (concentración micelar crítica), se disuelven en el seno del bulto de agua y forman aglomerados conocidos como micelas (ilustración 3). La **concentración micelar crítica (cmc)** es la concentración mínima de surfactante a partir de la cual se forman micelas espontáneamente en una disolución, donde las partes polares están en contacto con la fase acuosa y las partes hidrofílicas están agrupadas entre ellas evitando el contacto con el agua.

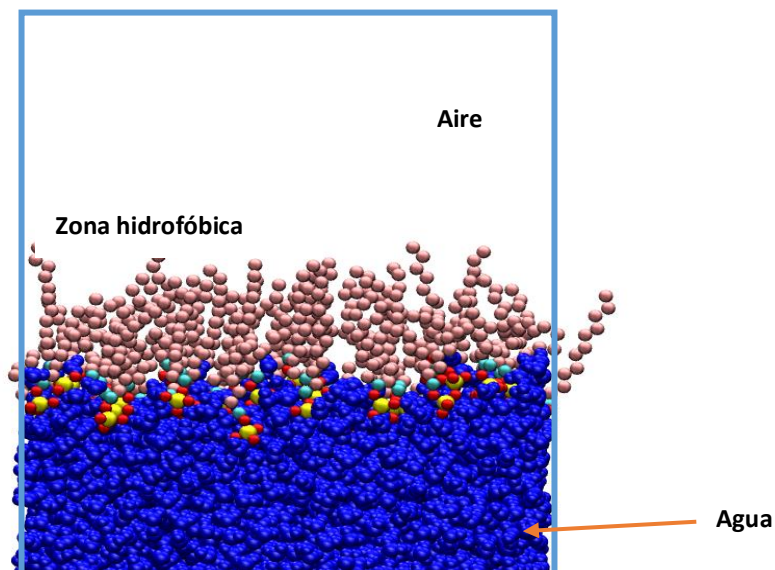


Ilustración 2. Moléculas de tensoactivo en la superficie del agua (se rompe la tensión superficial).

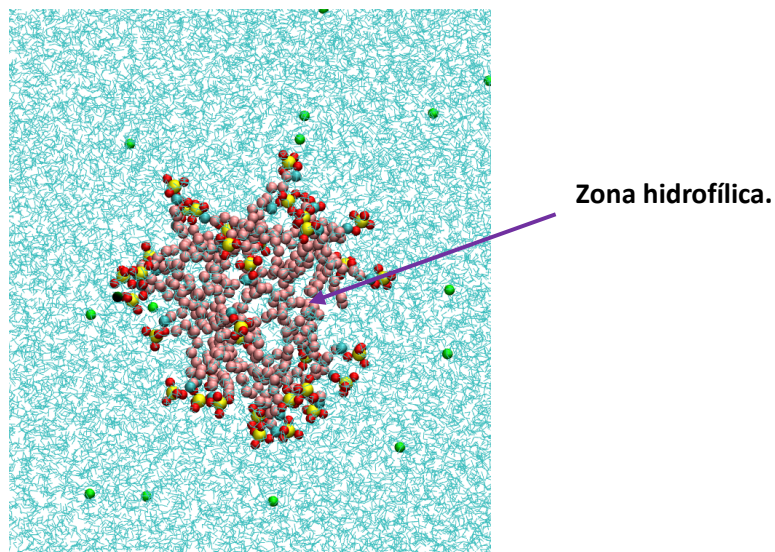


Ilustración 3. Micela formada por moléculas de tensoactivo en el seno del agua.

❖ Tensoactivos catiónicos

Los tensoactivos catiónicos se caracterizan por tener una estructura que se disocia en disolución, la cabeza del tensoactivo posee una carga positiva y el contraión, asociado tiene carga negativa. Los tensoactivos que poseen una estructura con derivados del hidróxido de amonio, se les conoce como compuestos de amonio cuaternarios (QUATS), teniendo cuatro grupos unidos a un átomo de nitrógeno, solo por mencionar algunos ejemplos. En la ilustración 4 se muestra un tensoactivo típico conocido como bromuro de dodecilmetilamonio y en la ilustración 5 el cloruro de hexadeciltrimetilamonio [7], [10].

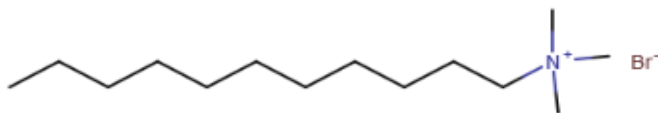


Ilustración 4. Bromuro de dodecilmetilamonio (DTAB)

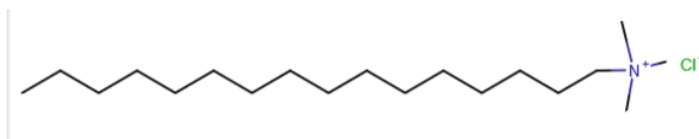


Ilustración 5. Cloruro de hexadeciltrimetilamonio.

Podemos encontrar este tipo de tensoactivos en suavizantes, anticorrosivos y lubricantes; otro tipo de uso de estos tensoactivos se encuentra en la medicina gracias a cierta acción germicida, debido a que son capaces de recubrir las bacterias impidiendo el contacto de éstas con el medio, favoreciendo su destrucción. Al tener cargas eléctricas contrarias, los tensoactivos catiónicos son incompatibles con los aniónicos [11].

❖ Tensoactivos aniónicos.

Al igual que los tensoactivos catiónicos, éstos, al disolverse en agua, forman iones, la cabeza polar queda cargada negativamente y su contraión positivamente [11]. Los tensoactivos aniónicos más conocidos son los **alquil sulfatos** y los **lauril sulfatos**, generalmente en forma de sal de amonio o de sal de sodio como dodecilsulfato amónico (ilustración 6), dodecilsulfato sódico (ilustración 7) y entre los carboxilatos el más común es el estearato sódico (ilustración 8).

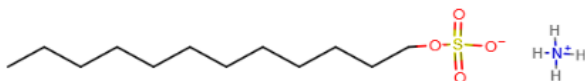


Ilustración 6. Dodecilsulfato amónico
($CH_3(CH_2)_{11}SO_4NH_4$)

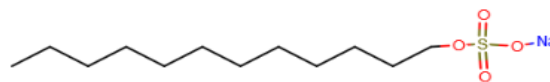


Ilustración 7. Dodecilsulfato sódico
(SDS $CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$)

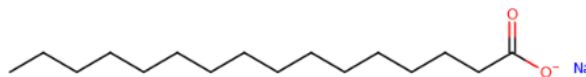


Ilustración 8. Octadecanoato sódico
 $CH_3(CH_2)_{16}CO_2Na$

❖ Tensoactivo anfóteros.



Son compuestos de gran interés, para la industria, al tener en su estructura dos grupos funcionales, uno catiónico y el otro aniónico (ilustración 9), pueden ser radicales de amonio cuaternario y grupos aniónicos tipo sulfato, carboxilo o sulfato. Su parte apolar está constituida por cadenas largas de carbono y la región polar con cargas eléctricas parciales o iónicas, que son perfectamente afines con el agua [7], [9]. Es importante resaltar que dependiendo del pH en el que se encuentre se comportará como un tensoactivo aniónico o catiónico, es decir si el tensoactivo se encuentra en un ambiente ácido se comportará como un tensoactivo catiónico [8], [9] y si por el contrario se encuentra en un ambiente alcalino se comportará como un tensoactivo aniónico.

Por otra parte se ha mostrado que la mezcla de tensoactivos anfóteros con tensoactivos que se disocian, (que tienen un contraión) presentan

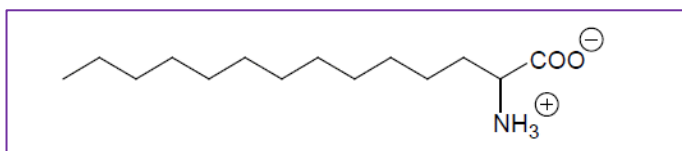


Ilustración 9. Betaina $C_{14}H_{28}NO_2$

una mejor eficiencia en la remoción de grasas que los tensoactivos puros [12], [13]. Éstos tensoactivos resultan sumamente apropiados para la formulación de limpiadores de cabello, productos para limpieza en seco, incluso han sido considerados como posibles descontaminantes de partículas orgánicas y metálicas, se ha mostrado que además son menos irritantes a nivel cutáneo y ocular[13].

❖ Tensoactivos no iónicos.

Por último pero no menos importantes se encuentran los tensoactivos no iónicos, que poseen solo zonas polares neutras, permitiendo que la sustancia sea miscible (ilustración 10). El grupo polar debe ser lo suficiente hidrófilo para que la molécula sea soluble en agua; estructuralmente son cadenas de carbono en que se introducen grupos $-O-$ (etoxilo), éste grupo le da polaridad a la molécula estableciendo zonas de carga [11].

Estas moléculas pueden ser derivadas de alcoholes grasos, nonifenol o etileno. Los tensoactivos no iónicos son afectados por el agua dura (aquella que contiene un

alto nivel de minerales, en particular sales de magnesio y calcio), éste tipo de surfactantes tienen una escasa formación de espuma por ser algo pegajoso, es por eso que la fabricación como productos sólidos es difícil [10].

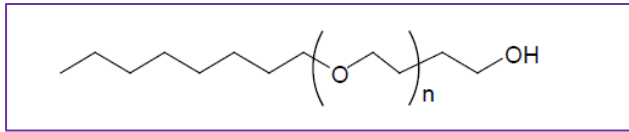


Ilustración 10. Tensoactivo no iónico.

Debido que estos tensoactivos no producen iones en solución son compatibles por su estructura con otros tipos de tensoactivos, para la

remoción de diferentes contaminantes. Por otra parte en orden de importancia se encuentran por debajo de los tensoactivos aniónicos; son altamente valiosos como materia prima para la formulación de diversos productos para la industria como textiles, pintura de emulsión, en la agricultura, etc.

1.3 Marco teórico

En los últimos años la ciencia se ha desarrollado con dos enfoques clásicos, por una parte están los modelos teóricos, donde se presentan ecuaciones y cuyo fin es proporcionar una descripción del sistema que se está estudiando y por otro lado están los experimentos de laboratorio, los cuales nos arrojan mediciones directas de las propiedades de un sistema.

La simulación molecular pertenece al primer grupo, es importante mencionar que las simulaciones moleculares se han utilizado como un método alternativo para realizar experimentos que no se pueden desarrollar en un laboratorio, es decir, sistemas más complejos y que pueden ser complicados de estudiar experimentalmente. Es una técnica que nos permite analizar el comportamiento micro y macroscópico de un sistema a través del tiempo, además de permitir el cálculo de propiedades extensivas como: la entropía, energías libres, cambios de fase, entre otras. Así como determinar la influencia de diversos factores estructurales en las propiedades macroscópicas de un sistema y la posibilidad de estudiar un sistema en condiciones termodinámicas extremas como temperaturas y presiones muy altas o muy bajas, también sirven para predecir propiedades difíciles de conseguir experimentalmente, o pudiendo ser muy costosas.

Los dos tipos de simulación clásica más conocidos que se hacen por computadora son: Monte Carlo (MC) y Dinámica molecular (DM). En la DM se resuelven las ecuaciones de Newton para todos los átomos involucrados, es por eso que es necesario conocer las fuerzas de interacción que existen en un sistema como los potenciales intermoleculares o campos de fuerza. En el método de MC lo que obtenemos son configuraciones (posiciones) de las partículas con una frecuencia proporcional a la distribución de probabilidad de equilibrio que corresponda según la mecánica estadística.

Es importante mencionar que cuando se llega al equilibrio termodinámico, los resultados obtenidos de la DM deben coincidir con los resultados obtenidos en una simulación llevada a cabo con MC, también que estos métodos de simulación dependen fuertemente de potenciales de interacción entre las partículas que componen el sistema. Para obtener dichos parámetros se utilizan cálculos de estructura electrónica y ajustes de algunas propiedades experimentales, como lo son la densidad, el calor de vaporización y puntos críticos de la sustancia con la que se esté trabajando, solo por mencionar algunos.

Es de suma importancia establecer una buena conexión entre la teoría y los experimentos, por lo cual es importante contar con un buen modelo para representar las fuerzas interatómicas que actúan entre las partículas que componen el sistema.

1.4 Objetivo general:

- ❖ Mediante Dinámica molecular, proponer un modelo molecular para estudiar la desorción de alcanos de superficies sólidas.

1.5 Objetivos particulares:

- ❖ Entender desde un punto de vista molecular la desorción de una mezcla de alcanos por medio de un tensoactivo, en una superficie sólida altamente atrayente.
- ❖ Determinar la influencia de la concentración, en la desorción de una mezcla de alcanos de superficies sólidas.
- ❖ Validar algunos campos de fuerza disponibles en la literatura.
- ❖ Determinar si la aplicación de campos externos pueden ayudar a la desorción.

Dinámica molecular

La dinámica molecular (DM) clásica fue el método que se utilizó en este trabajo. Este método se basa principalmente en resolver las ecuaciones de movimiento de Newton de cada una de las partículas que forman o constituyen el sistema físico de N partículas.

Una explicación más detallada del punto anterior, es suponer que tenemos un sistema con N partículas, donde cada una de estas partículas interactúa con las otras que se encuentran alrededor de ésta, con un potencial dado. Así entonces, cuando se resuelven las ecuaciones clásicas de movimiento se obtienen las trayectorias para cada partícula.

Partiendo de la ecuación de Newton dada por:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i \quad (1)$$

Donde m_i es la masa de la partícula i , $\ddot{\mathbf{r}}_i$ es la aceleración de la partícula i y \mathbf{f}_i es la fuerza total ejercida sobre dicha partícula. La ecuación (1) aplicada para un sistema de N partículas, implica resolver $3N$ (direcciones X, Y, Z) ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas.

Ya que no es posible resolver este sistema de ecuaciones analíticamente, se utilizan diferentes algoritmos de integración numérica.

Algoritmos de integración

2.1 Métodos de diferencias finitas

Uno de los métodos para resolver la ecuación (1) es el de diferencias finitas. En general éste método toma como base el desarrollo en series de Taylor (ecuación 2), de la variable a propagar en donde se busca obtener el valor aproximado de la

función alrededor del punto de expansión, de esta manera se evalúan los términos de las derivadas de la función, buscando que los términos sucesivos en la aproximación sean pequeños, hasta que el valor del siguiente término se considere despreciable, es decir, acortar la serie para utilizarla de una manera más práctica y sencilla.

$$f(x) = f(a) + (x - a)f'(a) + \frac{(x - a)^2}{2!} f''(a) + \dots + \frac{(x - a)^n}{n!} f^n(a) \quad (2)$$

Donde $n!$ es el factorial de n , y n se refiere a la n -ésima derivada.

Para el caso del vector posición \mathbf{r} , su expansión a tercer orden está dada por la ecuación 3. Es importante mencionar que esta expansión, produce un error del orden de $(\Delta t = t - t_0)^{n+1}$ y se puede observar que el error de truncamiento dependerá solo del tamaño del tiempo de integración, es decir, a un tamaño de paso pequeño el error no se amplificará.

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t_0) + (t - t_0)\mathbf{r}'(t) + \frac{(t - t_0)^2}{2!} \mathbf{r}''(t) + \frac{(t - t_0)^3}{3!} \mathbf{r}'''(t) \quad (3)$$

El algoritmo se trunca en el término correspondiente a la tercera derivada ya que no existe una definición física para este término, recordando que la primera derivada de la posición respecto al tiempo es la velocidad (\mathbf{v}) y la segunda derivada respecto a la posición es la aceleración (\mathbf{a}).

El objetivo de estos métodos es dar posiciones a las moléculas o átomos, velocidades, y otra información dinámica al tiempo t , para obtener nuevas posiciones, velocidades etc. en un tiempo $(t+dt)$. Las soluciones a las ecuaciones de movimiento están dadas mediante los desarrollos de Taylor con el fin de aproximarse a la solución real.

Es importante definir que un paso de movimiento consiste en cambiar la posición y la velocidad de una partícula i de un tiempo \mathbf{t} a un tiempo $\mathbf{t+dt}$, y un ciclo de simulación consiste en cambiar las velocidades y las posiciones de todas las partículas de un tiempo \mathbf{t} a uno $\mathbf{t+dt}$.

El intervalo de tiempo \mathbf{dt} , en que una molécula se mueve de una posición a otra, dependerá directamente del método utilizado, pero en general \mathbf{dt} debe ser más

pequeño que el tiempo típico que le toma a una molécula recorrer su propio diámetro molecular. El valor de dt también debe ser tal que no se violen los principios de la conservación de energía y que el movimiento atomístico sea apreciable.

2.2 Algoritmo de verlet

Este método es una solución directa de la ecuación (1), principalmente está basado en las posiciones $\mathbf{r}(t)$, aceleración $\mathbf{a}(t)$ y las posiciones $\mathbf{r}(t-dt)$ del paso anterior. Desarrollando las ecuaciones de movimiento mediante series de Taylor alrededor de la posición tenemos que:

$$\mathbf{r}_i(t + dt) = \mathbf{r}_i(t) + dt \mathbf{v}_i(t) + \left(\frac{1}{2}\right) dt^2 \mathbf{a}_i(t) + \dots \quad (4)$$

$$\mathbf{r}_i(t - dt) = \mathbf{r}_i(t) - dt \mathbf{v}_i(t) + \left(\frac{1}{2}\right) dt^2 \mathbf{a}_i(t) - \dots \quad (5)$$

Donde dt es el tiempo de integración (**time step**), $\mathbf{a}_i(t)$ es la aceleración de la partícula (la cual se calcula utilizando la masa \mathbf{m}_i de la partícula y la fuerza \mathbf{f}_i) y $\mathbf{v}_i(t)$ es la velocidad.

Todos los cálculos anteriores y los siguientes se realizan para cada una de las i partículas, del sistema. Al sumar las dos ecuaciones (4) y (5), los términos $dt \mathbf{v}_i(t)$ se cancelan, y se obtiene así el algoritmo de Verlet para la posición:

$$\mathbf{r}_i(t + dt) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - dt) + dt^2 \mathbf{a}_i(t). \quad (6)$$

Una vez que se obtiene la posición, se puede obtener la fuerza y la aceleración, esto nos servirá para calcular la siguiente posición de la partícula i [14], [15].

Las velocidades no son necesarias para calcular las trayectorias pero sí útiles para estimar la energía cinética y por lo tanto la energía total (una vez adicionada la energía potencial). Para obtener la expresión de la velocidad basta con restar las ecuaciones anteriores (4) y (5) obteniendo la expresión:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + dt) - \mathbf{r}_i(t - dt)}{2dt} \quad (7)$$

2.3 Algoritmo de salto de rana

Básicamente este método es una modificación al algoritmo de Verlet. Para la utilización de este algoritmo en la metodología de la DM, el algoritmo del salto de rana se define como:

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}dt\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{1}{2}dt\right) + dt\mathbf{a}(t) \quad (8)$$

$$\mathbf{r}_i(t + dt) = \mathbf{r}_i(t) + dt \mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}dt\right) \quad (9)$$

En este algoritmo lo primero que se calcula son las velocidades en un tiempo $\left(t + \frac{1}{2}dt\right)$, con esto podemos calcular la posición (r) en un tiempo $t+dt$ [14]. Este algoritmo se llama así debido a que las la posiciones se calculan a un $(t + dt)$ y a su vez las velocidades son calculadas en un tiempo $\left(t + \frac{1}{2}dt\right)$, “saltando” o “intercalándose” entre cada intervalo de tiempo $\left(\frac{t+dt}{2}\right)$ (ver ilustración 11).

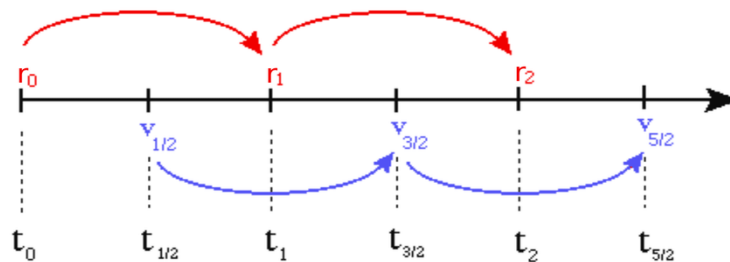


Ilustración 11. Representación del algoritmo del salto de rana.

Es así que las velocidades se calculan explícitamente, aunque no al mismo tiempo que las posiciones. Las velocidades se calculan a un tiempo $\left(t + \frac{1}{2}dt\right)$ y no a un tiempo $(t+dt)$, la expresión para calcular las velocidades actuales a un tiempo $(t+dt)$, es:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{v}_i\left(t - \frac{1}{2}dt\right) + \mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}dt\right) \right] \quad (10)$$

La obtención de la velocidad es necesaria para calcular el valor de la energía cinética y el potencial en el tiempo t , así como cualquier otra cantidad que requiera posición y velocidad al mismo tiempo.

Si se resuelven las trayectorias de movimiento en la ecuación 1, de manera usual se considera un sistema en donde la energía del sistema se conserva, es decir que la energía es una constante. En términos de la física estadística se tiene un sistema en el ensamble microcanónico NVE (número de partículas, volumen y energía constante). Sin embargo, muchas de las simulaciones, si se quieren comparar con experimentos reales, se deben realizar a diferentes condiciones termodinámicas, como a temperatura y presión constantes. De esta manera se dice que las simulaciones se tienen que llevar a cabo en los ensambles, NVT o NPT.

- NVT (Número de moléculas, Volumen y Temperatura constantes), conocido como ensamble canónico [14].
- NPT (Número de moléculas, Presión y Temperatura constantes). Éste ensamble se utiliza principalmente en sistemas de una sola fase, cambios de fase y es útil para medir la densidad. Se conoce como el ensamble Isotérmico-Isobarico[14].

Para resolver las ecuaciones de movimiento en los diferentes ensambles se deben modificar las ecuaciones de Newton añadiendo términos extras, de constricción, para mantener la temperatura o la presión constante. Estos términos son lo que definen el termostato o el barostato del sistema.

Capítulo 3

Detalles de Simulación

Condiciones periódicas de frontera

Un problema que puede presentar las simulaciones por computadora es el número finito de moléculas que se utilizan para realizar los cálculos, ya que éste número es relativamente pequeño comparado con el que se tiene en un experimento real, en los cuáles el número de partículas es del orden de 10^{23} . En general en los experimentos por computadora se define las dimensiones de una caja de simulación, lo cual en principio impone condiciones de frontera a todas las moléculas que se encuentran dentro de ella.

Estos inconvenientes se resuelven al implementar “condiciones periódicas de frontera” es decir, una caja cúbica que contiene al sistema se replica en el espacio, en todas las direcciones, para formar un enrejado infinito (ilustración 12) [14], [16].

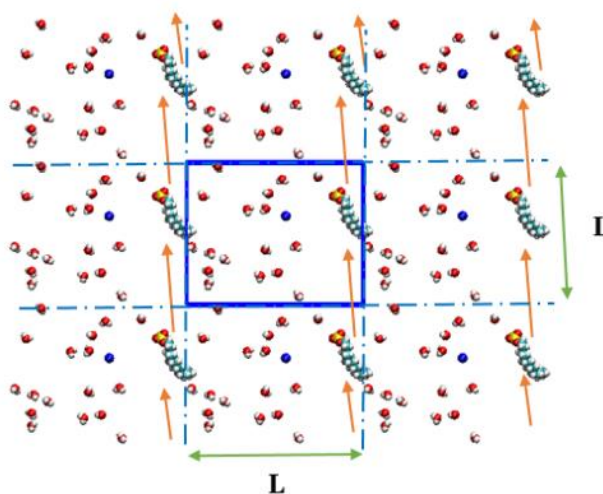


Ilustración 12. Condiciones periódicas de frontera para las partículas centrales de la caja.

Es importante decir que si una molécula se mueve en la caja original su imagen en las demás cajas también se moverá de la misma manera y en la misma dirección. De tal forma que si una partícula sale de la caja original, en consecuencia, su réplica entrará por el lado opuesto al que salió.

De este modo es innecesario preocuparnos por las partículas que salgan de la celda de simulación, pues la réplica nos asegura que el número de partículas siempre será el mismo, evitando el traslape de las partículas, y conservando la densidad de moléculas en la caja central. Por esta razón, solo nos centraremos en estudiar los fenómenos que suceden en el interior de la caja original.

3.1 Convención de la mínima imagen.

Si partimos de un sistema de N -partículas y de éste tomamos una, calculamos la fuerza sobre ella (considerando las interacciones de ésta con las otras que se encuentran alrededor de ella) y después elegimos a otra partícula del sistema e igualmente calculamos las fuerzas sobre ella y así sucesivamente hasta haber realizado el cálculo para todas las N -partículas del sistema, obtendremos $N(N-1)$ interacciones [14]. Si también se consideran las interacciones con las partículas en las cajas imagen se tendría un número infinito de interacciones, lo cual es impráctico para los cálculos reales. Con el fin de reducir el número de interacciones y considerar únicamente las que tienen una mayor contribución, se construye una caja de dimensiones iguales a la caja original centrada en la partícula de interés. En esta caja, la partícula de interés interactúa solamente con las partículas cercanas a ella, pudiendo ser partículas de la misma caja o partículas de la caja imagen (ilustración 13), incluso con esto también se evitan efectos de borde, es decir, todas las partículas se encuentran rodeadas de partículas. Esto es conocido como la convención de mínima imagen.

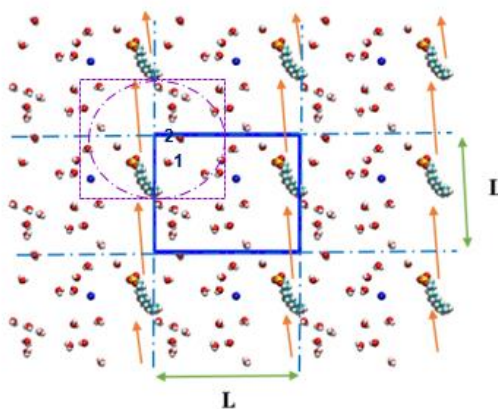


Ilustración 13. Convención de mínima imagen, en un sistema bidimensional. La caja central contiene 19 moléculas, la caja construida con la molécula 1 como centro también contiene 19 moléculas. La línea punteada morada representa el potencial de corte, el círculo representa el radio de corte.

3.2 Radio de corte

En términos de cálculos computacionales hacer todas las operaciones de las interacciones entre partículas puede ser muy costoso y tardado. Sin embargo, para sistemas donde la interacción entre partículas se describe mediante un potencial de corto alcance, la mayor contribución a la energía potencial proviene directamente de los vecinos más cercanos a dicha partícula. El potencial producido por la interacción entre partículas muy lejanas será pequeña. Para considerar únicamente la contribución de las partículas más cercanas se consideran aquellas que estén dentro de un “**radio de corte**”.

Para una partícula dada del sistema, se toma una caja centrada en ella y se define una circunferencia "imaginaria" alrededor de esta, el radio de esta circunferencia es lo que se conoce como radio de corte, r_c (ilustración 13). Así entonces, se calculan únicamente las interacciones de la partícula central con las demás partículas dentro de la esfera mientras que las interacciones con el exterior no se toman en cuenta, es decir la interacción es cero.

Resumiendo, el radio de corte es una distancia que marca un límite para las interacciones de una partícula con las demás, resaltando que la partícula "i" solo tendrá interacción con los vecinos que están dentro de una esfera de radio r_c que se encuentra centrado en la partícula. El potencial de interacción de una partícula con aquellas fuera del radio de corte es cero. Este procedimiento se aplica en general para potenciales de corto alcance como por ejemplo, para el potencial de Lennard-Jones, el cual es muy usado en las simulaciones computacionales, y que tiene la expresión [14], [16].

$$\Phi(r) = \begin{cases} 4 \epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (11)$$

Dónde r es el radio de corte, σ y ϵ son parámetros del potencial de Lennard Jones, que se describirá a detalle más adelante.

3.3 Potenciales de interacción

Una parte esencial en la dinámica molecular es lo que llamamos el campo de fuerza, que es el conjunto de ecuaciones que describen la energía potencial, es decir, los diversos tipos de interacciones existentes en un sistema molecular (las interacciones inter e intramoleculares). También se puede definir como el conjunto de parámetros necesarios a utilizar en la dinámica molecular.

Los parámetros típicamente se obtienen de cálculos de mecánica cuántica o por ajustes de información experimental, por otro lado hay muchos campos de fuerza disponibles en la literatura teniendo diferentes grados de complejidad y orientados a diferentes tipos de sistemas[16].

Una típica expresión del campo de fuerza puede verse de la siguiente manera:

$$U = \sum_{\text{enlaces}} \frac{1}{2} K_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{ángulos}} \frac{1}{2} K_a (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{torsión}} K_\phi [1 + \cos(n\phi - \delta)] + \sum_{LJ} 4 \epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{\text{elec}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (12)$$

Donde los tres primeros términos describen la parte intramolecular o contribuciones locales de la energía total y los dos últimos términos describen las interacciones intermoleculares, repulsivas y atractivas de Van der Waals (en este caso con las potencias 12-6 de Lennard-Jones) además de las interacciones coulómbicas. Todos estos términos forman el **potencial de interacción**.

3.4 Interacciones intramoleculares

En la ecuación (12), los dos primeros términos están representados por una función armónica, los siguientes dos por funciones cosinoidales y son armónicos en su mínimo. Las interacciones intramoleculares o el potencial intramolecular es la energía debida a las interacciones entre las partículas que se encuentran dentro de la estructura de la molécula, es decir, implica la energía de los enlaces, ángulos de enlace y torsiones y se usan para mantener la estructura de la molécula.

- **Potencial de enlace**

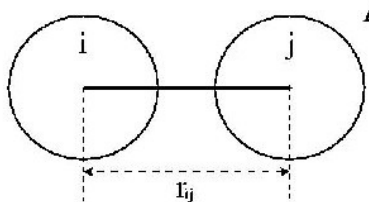


Ilustración 14. Potencial de enlace.

$$U(r) = \frac{K_r}{2} (r_{ij} - r_0)^2 \quad (13)$$

La ilustración 14 representa el potencial de enlace entre dos átomos adyacentes en una misma molécula, en la ecuación 13, r_0 es la posición de equilibrio entre los dos átomos, r_{ij} es la distancia entre los partículas i y j y K_r es la constante del resorte. Cuando la oscilación es pequeña significa que la constante K_r es muy grande teniendo un enlace rígido, si la oscilación es muy grande la constante K_r es pequeña y en consecuencia el enlace es muy flexible.

- **Potencial de ángulo**

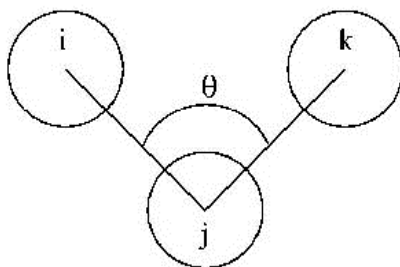


Ilustración 15. Potencial de ángulo.

$$U(\theta) = \frac{K_\theta}{2} (\theta_{ij} - \theta_0)^2 \quad (14)$$

En la ilustración 15 se describe el potencial angular, éste se forma a partir de tener tres partículas consecutivas, haciendo un ángulo a causa del enlace ij y jk , donde θ_{ij} es el ángulo de enlace, θ_0 es el ángulo de equilibrio y k_θ es la constante de fuerza que caracteriza al sistema para los partículas i , j y k [17]. Existen otro tipo de

expresiones para calcular éste potencial, sin embargo el potencial utilizado en general reproduce buenos resultados.

- **Potenciales de ángulos diedros**

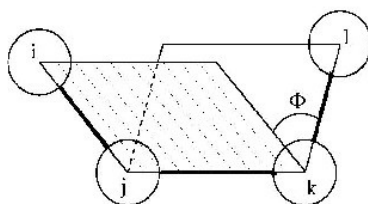


Ilustración 16. Representación del ángulo diedral para cuatro átomos consecutivos.

$$U(\Phi_{ijkl}) = \sum_{i=0}^5 C_n \cos^n(\Phi) \quad (15)$$

$$U(\Phi_{ijkl}) = K_\phi [1 + \cos(n\Phi - \delta)] \quad (16)$$

En la ilustración 16 se describe el potencial de torsión o diedral. Éste se forma a partir de las coordenadas de cuatro átomos enlazados de forma consecutiva, donde Φ es el ángulo de torsión, n es el número máximo o mínimo entre 0 y 2π , K_ϕ es la constante de fuerza de formación del potencial diedro, δ es la variación de la periodicidad en función de la posición en un tiempo (t_0) y se define $\delta = 2\pi/\lambda$ (λ es la longitud de onda) [16], [18]

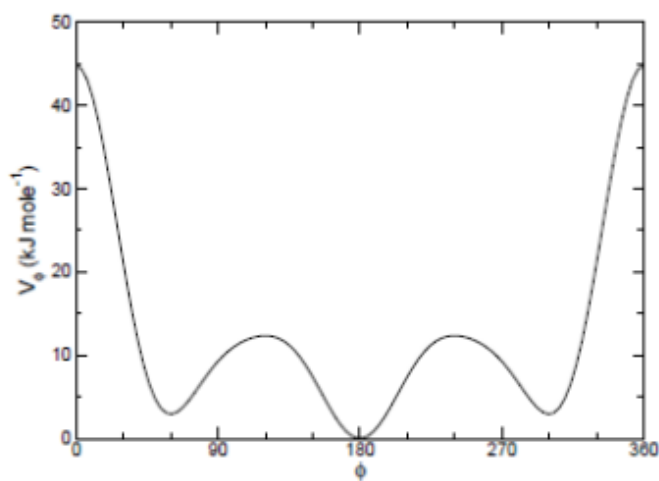


Ilustración 17. Potencial de ángulos diedros de Ryckaert-Bellemans.

Un potencial muy usado para cadenas hidrocarbonadas es la función de **Ryckaert-Bellemans** (ecuación 15-ilustración 17), por otra parte existen funciones del tipo periódico (ecuación 16), estos potenciales son necesarios para conservar la geometría y la conformación molecular [18]. Generalmente la función de **Ryckaert-Bellemans** reproduce bien las colas hidrocarbonadas de los tensoactivos.

3.5 Interacciones intermoleculares

Las interacciones intermoleculares, son un tipo de energía que existe entre partículas que no pertenecen a la misma molécula, es decir las representan las interacciones entre diferentes moléculas. Típicamente se ha utilizado el potencial de Lennard-Jones para evaluar las interacciones de corto alcance y el potencial de Coulomb para evaluar la interacción electrostática o de largo alcance (ver ilustraciones 18 y19).

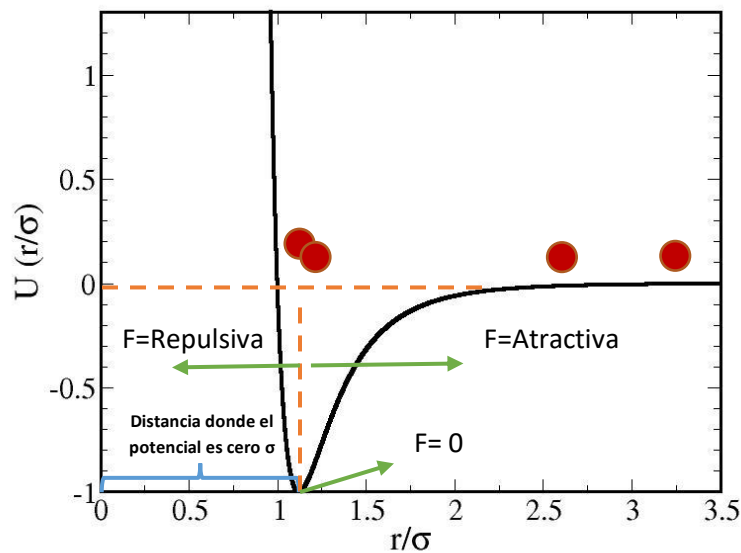


Ilustración 18. Representación esquemática del Potencial de Lennard-Jones. En rojo se muestran dos partículas que muestran su comportamiento conforme la energía potencial aumenta.

- **Potencial de Lennard-Jones**

$$U(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (17)$$

O a veces representado como:

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (18)$$

Este potencial, representa una interacción por pares y evalúa las interacciones de corto alcance, tendiendo un término atractivo $\left(-\frac{B}{r^6}\right)$ que describe las interacciones (dipolo-dipolo, dipolo inducido-dipolo permanente, dipolo inducido-dipolo instantáneo (interacciones de London)) y otro término repulsivo $\left(\frac{A}{r^{12}}\right)$, que evita a la superposición de las nubes de electrones entre dos átomos impidiendo que estos se acerquen demasiado, es decir a distancias pequeñas donde la energía del sistema es muy grande (Principio de exclusión de Pauli) [19].

En la representación de la ecuación 17 ϵ es la profundidad del potencial y mide la intensidad de la interacción entre dos partículas, σ es la distancia a la cual el potencial entre dos partículas es cero, la cual se puede asociar con el diámetro de las partículas. Finalmente r es la distancia de separación entre dos partículas (medida desde el centro de una partícula hasta el centro de la otra partícula) [8]. La relación entre las diferentes expresiones del potencial, ecuación 17 y 18 es:

$$A = 4\epsilon\sigma^{12} \quad B = 4\epsilon\sigma^6 \quad (19)$$

Para obtener la interacción entre partículas distintas, a y b , los parámetros σ y ϵ en la ecuación de Lennard-Jones se puede usar las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot:

$$\epsilon_{ab} = (\epsilon_a \epsilon_b)^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

$$\sigma_{ab} = \frac{1}{2}(\sigma_a + \sigma_b) \quad (21)$$

Aunque no es la única regla de mezclado que se puede usar, es posible también tomar para σ la media geométrica

$$\sigma = (\sigma_i \sigma_j)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

Y dependiendo del campo de fuerza elegido.

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

El modelo de Lennard-Jones no es la representación única para modelar las interacciones por pares de corto alcance, sin embargo, su uso está muy extendido debido a su conveniencia computacional [20].

- **Potencial Coulomb**

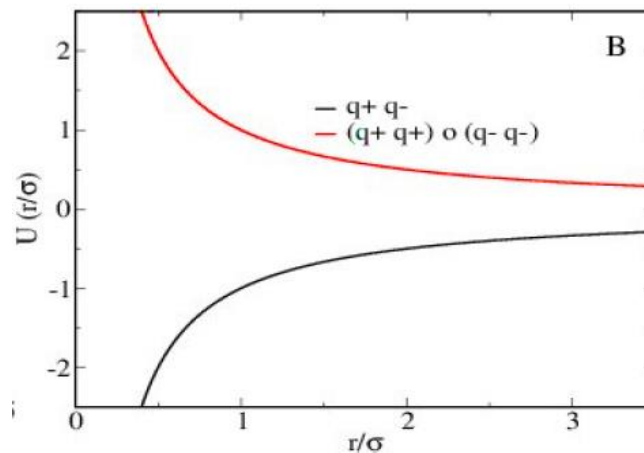


Ilustración 19. Representación del potencial de Coulomb. En rojo se muestra el comportamiento de dos cargas positivas o negativas, y la línea negra el comportamiento de dos cargas opuestas.

Este potencial calcula las interacciones de largo alcance entre dos partículas que están cargadas eléctricamente:

$$U(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (24)$$

Dónde q_i y q_j son las cargas de las partículas i y j , ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío, y r_{ij} es la distancia que hay del centro de masa de una partícula al centro de masa de la otra partícula. En la ilustración 19 se puede ver la gráfica del potencial

electrostático dependiendo del signo de las cargas que interactúan y pueden ser de repulsión (línea roja) o de atracción (línea negra).

En las simulaciones por computadora estas interacciones de largo alcance se tratan de manera distinta a las de Lennard Jones, usando lo que se conoce como sumas de Ewald. En este trabajo se utilizó el método Particle-Mesh Ewald (PME) que es una forma de resolver las sumas de Ewald de manera eficiente[16].

3.6 Fuerzas a partir del potencial.

Por otro lado para poder complementar, lo que se describe al inicio de este escrito donde se habla de la resolución de las ecuaciones de Newton es importante definir la fuerza, que para campos conservativos se define como la derivada negativa del potencial.

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \vec{F} \quad (25)$$

Es decir

$$\vec{F} = -\nabla U = -\left(\frac{\partial U}{\partial x}, \frac{\partial U}{\partial y}, \frac{\partial U}{\partial z}\right) = [F_x, F_y, F_z] \quad (26)$$

dónde la distancia entre dos puntos se define como:

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (27)$$

Como el potencial depende directamente de la distancia y no de la posición, aplicamos la regla de la cadena para obtener la fuerza en función de las coordenadas: \mathbf{x} , \mathbf{y} y \mathbf{z} , y para el caso de la partícula i en su componente X se tiene:

$$F_i^x = -\left(\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial x_i}\right) = -\left(\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}}\right)\left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i}\right) \quad (28)$$

Para el potencial de Lennard-Jones se obtiene:

$$\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = -\frac{24 \epsilon}{r_{ij}} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 \right] \quad (29)$$

Derivado la posición:

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = \frac{(x_i - x_j)}{r_{ij}} \quad (30)$$

Entonces:

$$F_i^x = -\frac{24 \epsilon}{r_{ij}} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] * \frac{(x_i - x_j)}{r_{ij}} \quad (31)$$

El mismo procedimiento se utiliza para las componentes en Y y Z. Para calcular la fuerza en la dirección X para la partícula j, se aplica la tercera ley de Newton:

$$F_i^x = -F_j^x \quad (32)$$

De este modo a partir de la energía se calcula la fuerza. Por otra parte con ayuda de los algoritmos de integración de las ecuaciones de movimiento, se puede calcular también la posición y la velocidad de las partículas a lo largo del tiempo. A partir de estas posiciones y velocidades se determinan las propiedades estructurales, dinámicas y termodinámicas del sistema.

3.7 GROMACS

Gromacs es un paquete para realizar dinámica molecular, donde se pueden hacer simulaciones de cientos o miles de partículas. Se desarrolló en el departamento de Química Biofísica de la Universidad de Groningen, Países Bajos y es un paquete de software gratuito y para el uso académico [18].

GROMACS fue diseñado principalmente para moléculas bioquímicas como lípidos, ácidos y proteínas, sin embargo a lo largo del tiempo también se ha desarrollado trabajo en sistemas inorgánicos como polímeros, alcanos, metales pesados, etc.

Este software, al igual que otros programas análogos resuelve las ecuaciones de movimiento de Newton para sistemas con n-partículas. Las ecuaciones se resuelven con la ayuda de algunos algoritmos que se implementan: Verlet, Salto de rana, Verlet con velocidades, etc. Para visualizar los resultados existen paqueterías de

software como [PyMOL](#) (molecular modeling system) / [VMD](#) (visualizing program for large biomolecular systems), estos dos son los que se usaron en el presente trabajo.

Es importante señalar que GROMACS no tiene un campo de fuerza propio pero permite usar diferentes campos expuestos en la literatura. En este trabajo se utilizó el campo de fuerza, Optimized parameters for liquid simulations (OPLS) y GROMOS 54A7.

Capítulo 4

Modelos

En este trabajo se utilizaron los siguientes modelos para simular el sistema : una superficie sólida de dolomita, un tensoactivo iónico conocido como Dodecil sulfato sódico (SDS), diferentes tipos de hidrocarburos: decano($C_{10}H_{22}$), heptano(C_7H_{16}), 2-3, dimetilbutano(C_6H_{14}), isopentano(C_5H_{12}), metilciclopentano(C_6H_{12}) y metilciclohexano(C_7H_{14}).

Con estos modelos se investigó la desorción de hidrocarburos de una superficie sólida (dolomita y también se hicieron pruebas en grafito) mediante el uso del tensoactivo SDS. Todos estos sistemas fueron simulados en disolución, para lo cual se utilizó el modelo de agua SPC [21]. Con el fin de validar nuestros resultados se realizaron también algunas simulaciones donde se verifican algunas propiedades con datos experimentales de dichas sustancias como la tensión superficial y la densidad.

4.1 Tensoactivo Dodecil Sulfato Sódico (SDS)

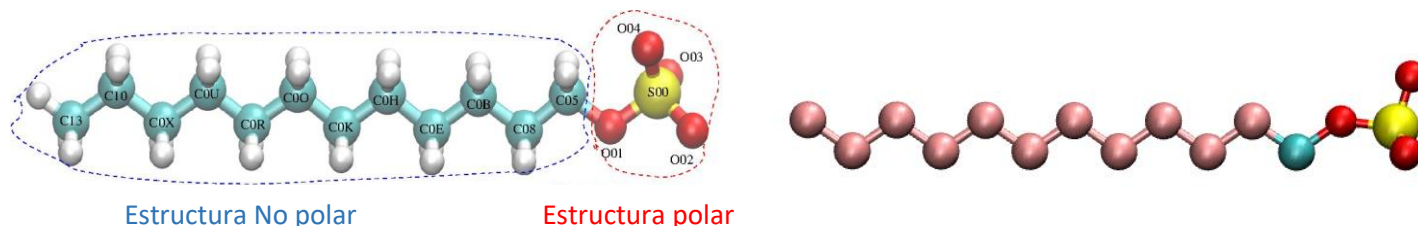


Ilustración 20. En el lado izquierdo se encuentra el Dodecil sulfato sódico (SDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$). Y en el lado derecho el modelo de átomo unido con los hidrógenos incluidos en los Carbonos.

En este trabajo se utilizó un modelo del tensoactivo SDS también conocido como lauril sulfato sódico ($C_{12}H_{25}NaO_4S$), es un tensoactivo aniónico, utilizado en muchos productos de limpieza e higiene que a temperatura ambiente tiene una

concentración micelar crítica de 8.0 mM, su masa molecular es de 288.38 g/mol, físicamente existe como un polvo blanco o en forma de líquido amarillo [22].

En la ilustración 20 se muestra que esta molécula posee una cola hidrocarbonada con 12 grupos CH_n , un grupo sulfato (SO_4^-) asociado con un catión (Na^+) enriqueciendo a la molécula de las propiedades anfifílicas que todo detergente requiere.

Esta molécula ha sido ampliamente estudiada tanto experimental como teóricamente, lo cual ha facilitado la comparación de algunos resultados computacionales con resultados experimentales.

En las simulaciones que se realizaron en este trabajo se usó el modelo de átomo unido (AU) para representar a la cola hidrocarbonada, que consiste en que cada grupo CH_n se simula en un solo sitio (C) con los parámetros adecuados. La cabeza polar del SDS se simula explícitamente con todos sus átomos.

4.2 Superficie de Dolomita

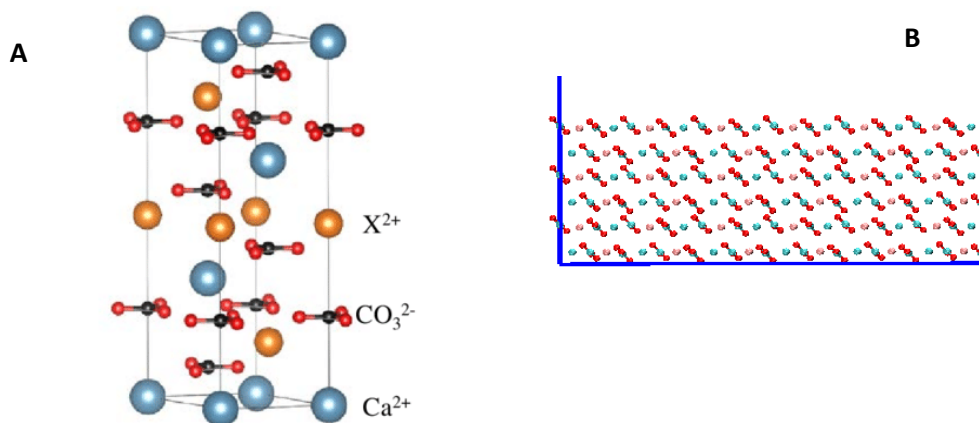


Ilustración 21. A Dolomita y B superficie de dolomita.

La dolomita como se puede ver en la ilustración 21 está compuesta por una capa de iones de calcio seguida por una capa de carbonatos, posteriormente por una capa de iones de magnesio y finalmente por una capa de carbonatos, esta secuencia se repite n-veces, su fórmula química es $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Es un mineral común en las rocas sedimentarias continentales marinas, incluso se puede

encontrar en capas de varios cientos de metros. En cristalografía se presenta como una estructura trigonal romboédrica, tiene una densidad de 2.84 g/cm^3 , un peso molecular de 184.40 g/mol y se compone principalmente de 21.73% de Calcio, 13.18% de Magnesio, 13.03% de Carbono y 52.06% de oxígeno. Se disuelve lentamente en ácido clorhídrico diluido frío, esta prueba sirve para diferenciarla de la calcita, ya que es muy parecida a la dolomita, en la calcita en esta misma reacción produce una energía de efervescencia. [23]. Algunos de sus usos son: fundente, compuestos químicos para la fabricación de refractarios o para la construcción de cementos especiales.

Para la construcción de esta superficie en el presente trabajo se utilizó el software **BIOVIA Materials studio**, que es una paquetería para modelado y simulación de estructuras moleculares, donde se pueden predecir y comprender las relaciones de la estructura molecular y atómica [24].

Hidrocarburos

4.3 Decano

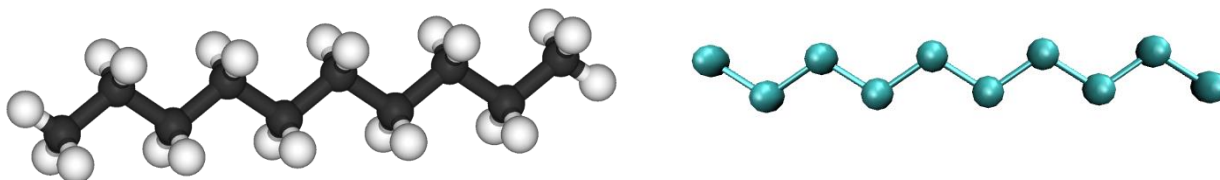


Ilustración 22. En el lado izquierdo se ve el Decano ($C_{10}H_{22}$) y en el lado derecho se visualiza el modelo de átomo unido con los hidrógenos incluidos en los carbonos.

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos que están compuestos por átomos de carbono e hidrógeno, estructuralmente son compuestos no polares y las cadenas pueden ser lineales o ramificadas y abiertas o cerradas [8].

Existen dos tipos: alifáticos y aromáticos, los primeros se dividen en alcanos, alquenos o alquinos dependiendo del tipo de enlace que exista entre los átomos de carbono.

El decano (ilustración 22) tiene 75 isómeros y cada uno de ellos son líquidos inflamables en su estado natural y a temperatura ambiente. El decano en particular tiene un punto de fusión de -28°C y un punto de ebullición de 174°C . Tiene un peso molecular de 142.29 g/mol y se encuentra en gran parte en el petróleo, gas natural y es una de las sustancias que componen la gasolina [25]. Su principal uso es combustible debido a la gran cantidad de calor que libera.

4.4 Metilciclopentano

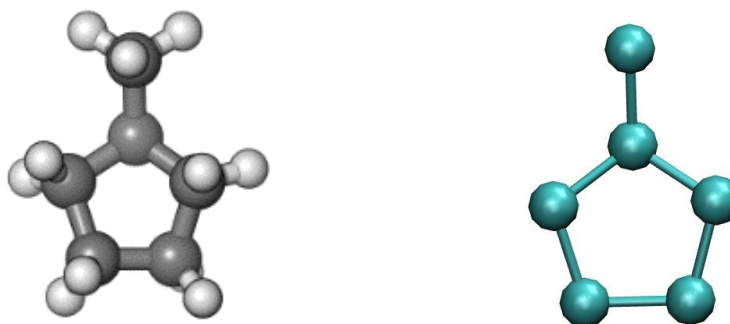


Ilustración 23. En el lado izquierdo se encuentra el Metilciclopentano (C_6H_{12}) y en el lado derecho se visualiza el modelo de átomo unido con los hidrógenos incluidos en los Carbonos.

Es un componente orgánico en forma de anillo ramificado con fórmula química C_6H_{12} (ilustración 23), se encuentra en fracciones considerables del petróleo, su peso molecular es de 84.16 g/mol , tiene un punto de fusión de -142°C y un punto de ebullición de 72°C y es insoluble en agua. Por otra parte juega un papel importante en la producción de gasolina y principalmente es usado en la industria química como disolvente [25].

4.5 Melticlohexano

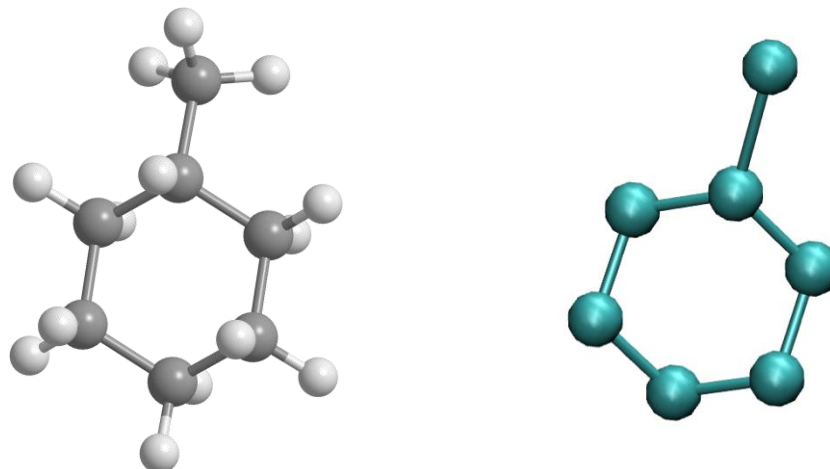


Ilustración 24. En el lado izquierdo se encuentra el Metil ciclohexano (C_7H_{14}) y en el lado derecho se visualiza el modelo de átomo unido con los hidrógenos incluidos en los Carbonos.

Es un componente orgánico con formula química C_7H_{14} presentándose también como el hidrocarburo anterior en forma de anillo ramificado (ilustración 24), tiene una masa molecular de 86.17g/ml, un punto de fusión de $-126.3^{\circ}C$ y un punto de ebullición de $101^{\circ}C$. En sus principales usos está la síntesis orgánica, combustibles de avión y como disolventes para pinturas, tintas y agentes limpiadores. Al igual que los otros hidrocarburos mencionados anteriores es insoluble en agua[2].

4.6 Heptano

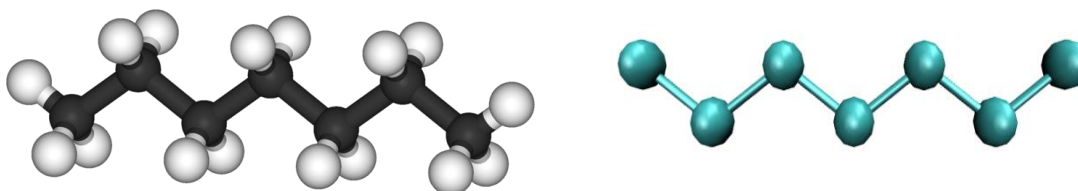


Ilustración 25. En el lado izquierdo se encuentra el Heptano (C_7H_{16}) y en el lado derecho se visualiza el modelo de átomo unido con los hidrógenos incluidos en los Carbonos.

Algunas de las características de este componente orgánico son: es un líquido incoloro, soluble en alcohol, éter y cloroformo, tiene un peso molecular de 100.20 g/mol, posee un punto de fusión de $-91^{\circ}C$ y de ebullición de $98^{\circ}C$ y su fórmula química es C_7H_{16} . Uno de sus usos más importantes es en la gasolina para auto,

también se utiliza en la elaboración de adhesivos, fabricación de pinturas, etc. [26]. El modelo simulacional que se usó en el trabajo se muestra en la ilustración 25.

4.7 2-3 Dimetilbutano

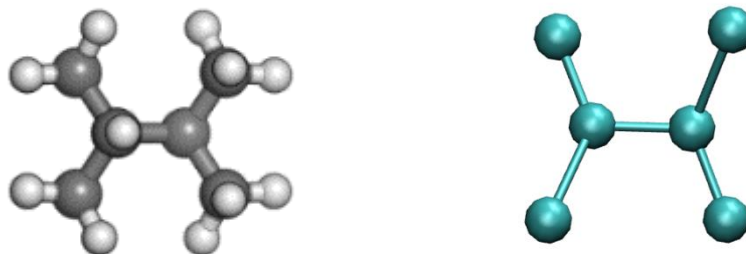


Ilustración 26. En el lado izquierdo se encuentra el 2-3 Dimetilbutano (C_6H_{14}) y en el lado derecho se visualiza el modelo de átomo unido con los hidrógenos incluidos en los Carbonos.

Es un hidrocarburo ramificado, su fórmula empírica es C_6H_{14} y es uno de los isómeros del hexano. Tiene un peso molecular de 86.17 g/mol, un punto de fusión de $-129^{\circ}C$ y un punto de ebullición de $58^{\circ}C$. Uno de sus principales usos es como combustible, por tener un alto índice de octano [27]. El modelo simulacional que se utilizó puede verse en la ilustración 26.

4.8 Isopentano

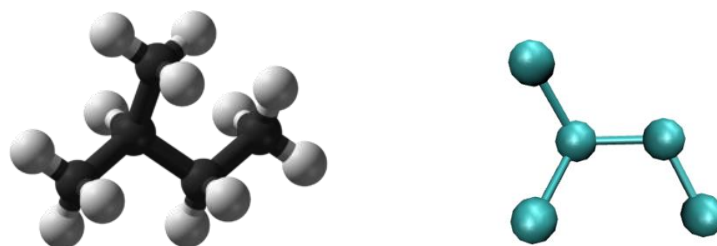


Ilustración 27. En el lado izquierdo se encuentra el Isopentano (C_5H_{12}) y en el lado derecho se visualiza el modelo de átomo unido con los hidrógenos incluidos en los Carbonos.

El isopentano o metilbutano con formula química C_5H_{12} , es un alcano ramificado al igual que el 2-3 dimetilbutano. Algunas de las propiedades de este alcano son: es un líquido extremadamente volátil e inflamable a temperatura y presión ambientales, tiene un peso molecular de 72.15 g/mol, un punto de fusión de $-160^{\circ}C$ y un punto

de ebullición de 28°C [28], [29]. Sus usos más comunes son: solvente orgánico que sirve como medio de reacción de ciertas síntesis orgánicas, por ejemplo, las cremas de afeitar contienen cantidades pequeñas de isopentano que actúan como propelente y dan textura al producto [32,33]. El modelo que se utilizó en el presente trabajo se muestra en la ilustración 27.

Finalmente en la tabla 1 se muestran comparaciones sobre diversos hidrocarburos y algunos usos que desarrollan en la industria, dependiendo del número de carbonos que tengan [1], [27].

Nombre	# de Carbonos	Uso
Gas natural	C ₁ a C ₄	Combustible
Éter de petróleo	C ₆ a C ₇	Disolvente
Gasolina	C ₅ a C ₁₂	Combustible para autos
Queroseno	C ₁₂ a C ₁₈	Combustible para aviones
Aceite ligero	C ₁₅ a C ₁₈	Diesel
Aceite lubricante	C ₁₈ a C ₂₀	Lubricación
Parafina	C ₂₀ a C ₃₀	Velas
Asfalto	mayores de C ₂₀	Pavimento
Residuo	mayores de C ₃₀	Combustible

Tabla 1 Diferentes hidrocarburos y usos.

Es importante mencionar que todos los hidrocarburos usados (simulados) en este trabajo fueron bajo la aproximación de átomo unido, que es la misma que se explicó para el caso de las colas del tensactivo SDS.

4.9 Grafito

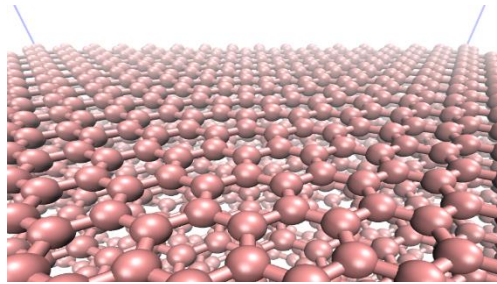


Ilustración 28. Grafito.

El diamante y el grafito son dos formas cristalinas conocidas del carbono elemental, para este trabajo solo utilizamos el segundo. Una representación de su estructura se tiene en la ilustración 28.

Estructuralmente el grafito posee un alto contenido de carbono en forma de capas, los enlaces que tiene con cada átomo en cada una de estas capas son covalentes, teniendo una configuración electrónica de $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Ya que el número atómico del carbono es 6, permite que se dé una hibridación Sp^2 ($1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$), que significa la formación de tres enlaces covalentes en el mismo plano con una orientación trigonal-plana con ángulos de 120° y un orbital π perpendicular al plano (como se muestra en la en la ilustración 29) dando lugar a la forma hexagonal de los anillos que constituyen cada capa (figura ilustración 30). Las capas paralelas se enlazan entre sí por fuerzas de Van de Waals [8], [30].

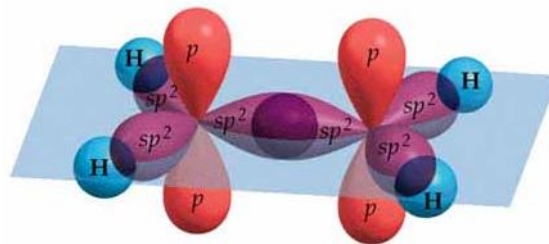
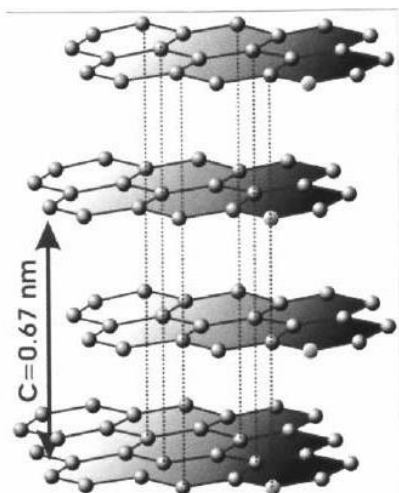


Ilustración 29. Hibridación del carbono Sp^2

El grafito, a causa de su forma alotrópica (porque los átomos se agrupan en diferentes estructuras), es un material anisotrópico; es decir su resistencia y otras



propiedades varían significativamente con la dirección. Esto explica por qué el grafito puede usarse como lubricante y como fibras en materiales. El grafito se orienta en la dirección de la superficie hexagonal para producir un material filamentoso de muy alta resistencia y de alta elasticidad. Estas fibras se utilizan en raquetas de tenis hasta en componentes de aviones [31].

Ilustración 30. Estructura del grafito. Entre capas la interacción es débil, siendo la distancia de 3.34 Å, mientras que los enlaces carbono-carbono son de 1.42 Å

4.10 Condiciones de las simulaciones

Una vez construidos los sistemas a estudiar se hicieron simulaciones en el ensamble canónico (NVT) a una temperatura de 298 K usando el termostato de Nosé-Hoover. Las simulaciones se llevaron a cabo con un radio de corte de 20 Angstroms para las interacciones de corto alcance. Para las interacciones de largo alcance (potenciales de coulomb) se usaron las sumas de Ewald con la técnica de PME. El radio de corte que se estableció fue aproximadamente la mitad del tamaño de la caja de simulación en el eje x o y, esto con el fin de obtener la mayoría de interacciones en el sistema, independientemente del campo de fuerzas; si el radio fuera mayor, estaríamos siendo incoherentes con lo descrito en la sección 3.1 y 3.2. Es decir estaríamos tomando más interacciones de las que hay en el sistema, si por el contrario el radio fuera menor estaríamos perdiendo interacciones en el sistema. Las simulaciones se realizaron con un total de 30 nanosegundos y se tomarán los últimos 5 nanosegundos para el análisis de datos.

Capítulo 5

Campo eléctrico

En este capítulo se describen los conceptos físicos que se usarán para describir nuestros sistemas.

Sabiendo que las fuerzas gravitacionales y las fuerzas eléctricas entre partículas actúan acción a distancia, es decir, una partícula ejerce una fuerza gravitacional o eléctrica directa sobre otra partícula, aun cuando las partículas estén muy separadas, hay una entidad física que funciona como mediador de la fuerza transportándola a la distancia que hay entre un cuerpo y el otro. A esta entidad se le llama campo. Un cuerpo gravitatorio, o con carga eléctrica genera un campo gravitatorio (g) o eléctrico (E) que permea el espacio que lo rodea, y este campo ejerce presión o atracción siempre que entra en contacto con otro cuerpo [32].

En particular, las cargas eléctricas ejercen fuerzas entre sí mediante perturbaciones que se generan en el espacio que las rodea. A esas perturbaciones se les llama campos eléctricos (E).



Se adoptará la idea de que la interacción eléctrica entre las cargas es una acción por contacto del campo eléctrico: una carga q' genera un campo eléctrico que permea el espacio que la rodea, y ejerce fuerzas sobre todas las demás cargas con las que interaccione.

Ilustración 31 Carga generando un campo eléctrico y ejerciendo una fuerza con una carga a su alrededor.

El campo eléctrico que produce la carga q' está dada por la expresión:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q'}{r^2} \quad (33)$$

dónde ϵ_0 es la permitividad del vacío, y r es la distancia a la que se mide el efecto del campo eléctrico. El campo eléctrico de la carga puntual q' es directamente proporcional a la magnitud de esa carga, e inversamente proporcional al cuadrado

de la distancia. Es importante mencionar que en el campo eléctrico con cargas positivas las líneas de campo eléctrico salen radialmente de la carga como la ilustración 32, de igual manera con cargas negativas las líneas de campo entran radialmente a la carga.

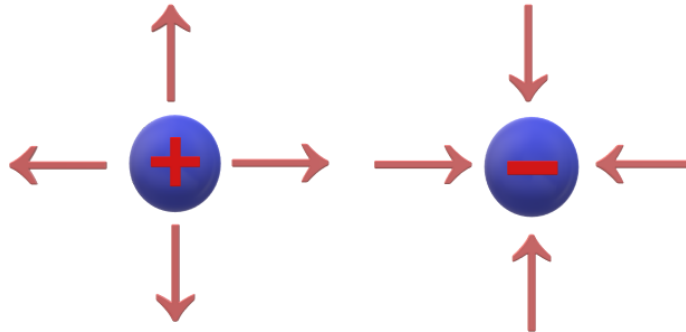


Ilustración 32 campo eléctrico en presencia de una carga positiva B campo eléctrico en presencia de una carga negativa.

Por otro lado, una carga eléctrica que se encuentra a una cierta distancia (r) del campo eléctrico generado por la carga q' experimenta una fuerza dada por la ley de coulomb:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q q'}{r^2} \quad (34)$$

Entonces la ecuación de la fuerza se puede reescribir como:

$$F = q \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q'}{r^2} \right) \quad (35)$$

Campo eléctrico generado por la carga puntual q'

De donde se observa que la fuerza que ejerce el campo eléctrico sobre la carga q es:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} \quad (36)$$

Es importante recalcar que tanto la fuerza como el campo eléctrico son cantidades vectoriales.

Si despejamos el campo eléctrico nos quedaría la ecuación:

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{F}}{q} \quad (37)$$

Así, notamos que el campo eléctrico E tiene unidades de fuerza entre unidades de carga, Newton entre coulomb (N/C) [32].

La ecuación (35) se dedujo para el caso particular entre la interacción entre dos cargas puntuales, sin embargo, su expresión es más general. Si la carga q , está en presente, por un ejemplo, de un campo externo (E_{ext}) producido por cualquier fuente, la expresión de la fuerza sigue siendo la misma:

$$F=qE_{\text{ext}} \quad (38)$$

5.1 Perfil de densidad

Para sistemas inhomogeneos, por ejemplo en presencia de una interfase, una cantidad física valiosa para estudiar es el perfil de densidades. Esta propiedad mide cómo están distribuidas las moléculas de un fluido a lo largo del sistema o sobre la interfase.

En el presente trabajo se estudia una interfase líquido-sólido y es así que explicaremos a qué se refiere el perfil de densidad en este caso.

Para una configuración dada, el perfil de densidad se determina calculando la densidad local de átomos de todos los grupos definidos. La metodología para obtener un perfil de densidad en una dirección determinada, por ejemplo en la dirección Z , consiste en dividir el sistema en rebanadas pequeñas de tamaño ΔZ (ver ilustración 33). Una vez determinadas las rebanadas en el sistema, se contabiliza el número de átomos del grupo a estudiar, por ejemplo, “ α ” que se encuentra en cada sección y se divide entre el volumen de la rebanada. Todos estos cálculos se realizan por un tiempo largo de simulación y finalmente se promedian los valores obtenidos para cada rebanada sobre el número de configuraciones.

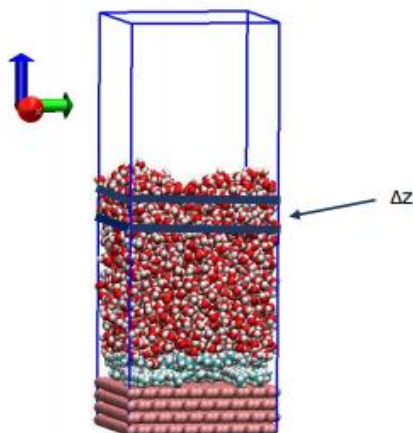


Ilustración 33 A Esquematización del cálculo del perfil de densidades en la dirección del eje Z. Se muestra la configuración final, formada por 2801 moléculas de agua (Rojas), moléculas de alcanos (azul) y cuatro capas de grafito (rosas).

La ecuación 39 representa el cálculo del perfil de densidad numérica $\rho(z)$ para cada rebanada del sistema (ΔZ).

$$\rho_n(z) = \frac{1}{L_x L_y \Delta Z} \sum_{i=1}^N n_i(z) \quad (39)$$

Donde N es el número total de configuraciones, $n_i(z)$ representa el número de partículas presentes en cada rebanada del sistema, L_x y L_y son las dimensiones de la celda de simulación en las direcciones X y Y respectivamente y Δz es el espesor de la rebanada. En nuestras simulaciones por computadora, la densidad numérica se convirtió en densidad másica para facilitar los cálculos, es decir, la densidad numérica se multiplicó por un factor φ , que involucra el número de Avogadro (N_A) y la masa molecular (MM) de la especie y un factor de conversión de unidades de nm^3 a cm^3 , ecuación (38).

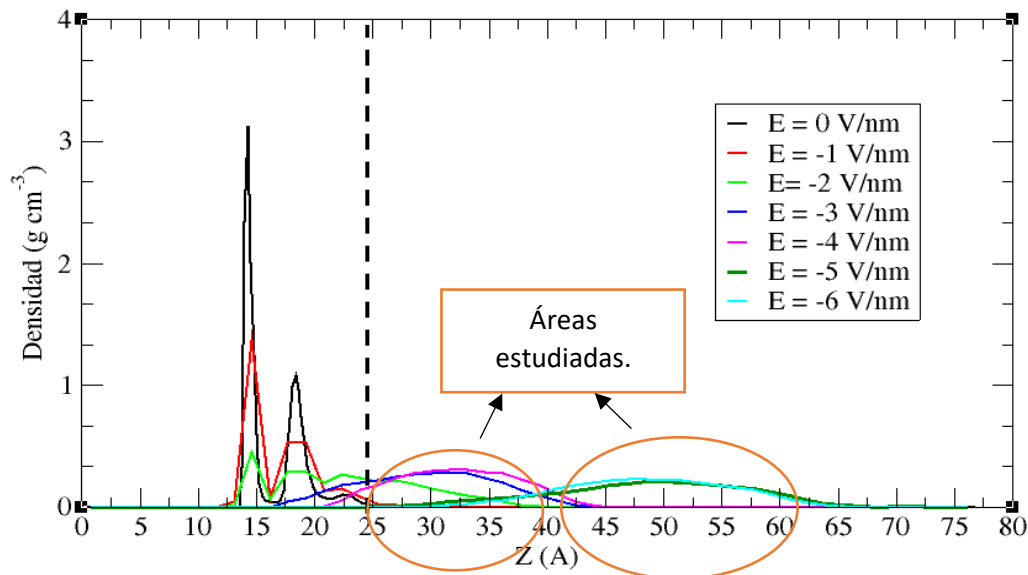
$$\varphi = N_A * MM * 1 \times 10^{-21} \quad (40)$$

Resultados

En este trabajo se estudió desde un punto de vista molecular la desorción de diferentes hidrocarburos en una superficie sólida con el tensoactivo SDS. Los estudios se llevaron a cabo sobre dos superficies, con y sin la presencia de un campo externo para determinar si hay una mejor desorción como se discutirá más adelante.

En la primera etapa se escogió un sistema en donde las moléculas de alcano estuvieran fuertemente adsorbidas por una superficie sólida para determinar el efecto de los tensoactivos. El primer estudio se llevó a cabo para un sistema de moléculas de decano sobre una superficie de grafito el cual ha sido reportado previamente [33] y en el cual se investigó la eficiencia del tensoactivo (SDS) en el proceso de la desorción. En dicho trabajo, aunque se observa una desorción de los alcanos, las moléculas de decano permanecen aún cerca de la superficie sólida de grafito. En la presente tesis, con el fin de promover mejor la remoción del decano de la superficie, se propone la presencia de un campo externo eléctrico para ayudar a la desorción. La hipótesis de usar un campo eléctrico se basa en la naturaleza polar de los tensoactivos, siendo moléculas con cargas eléctricas en su parte hidrofílica se espera que éstas respondan, y reaccionen, a la presencia de dichos campos.

6.1 Resultados del sistema grafito-decano con campo eléctrico negativos y con moléculas de SDS



Gráfica 1. Perfil de densidades del decano con diferentes campos eléctricos. La línea negra punteada representa la interfase en la que empieza la desorción de la mezcla con hidrocarburos a diferentes campos eléctricos.

Las simulaciones para esta etapa se llevaron a cabo para un sistema compuesto de 40 moléculas de decano adsorbidos en superficie de grafito formada con 2508 átomos de carbón. Sobre la superficie se colocaron 36 moléculas de SDS en una disolución de 2416 moléculas de agua con el modelo SPC. Los detalles de la simulación, así como los campos de fuerza usados, para todas las moléculas, son los mismos reportados en las referencias [34],[35],[36].

Sobre este sistema se aplicaron diferentes campos eléctricos a diferentes intensidades, $E = -1, -2, -3, -4, -5, -6$ V/nm. Los valores del campo escogido son del mismo orden a los que se reportan en otros trabajos donde se estudian moléculas orgánicas[35], [36].

Como ya se mencionó anteriormente el estudio de este sistema sin la presencia de campo eléctrico ya ha sido investigado y por lo tanto en este trabajo solo se reportan los resultados cuando hay campo eléctrico. El análisis de los resultados se llevó a cabo calculando los perfiles de densidad del alcano y se representan en la gráfica 1. De la figura se puede observar que los perfiles, en presencia del campo eléctrico,

se extienden más allá del perfil sin campo. Con campos $E = -1$ y -2 V/nm, aún se puede apreciar la formación de capas cerca de la superficie, para campos $E = -3$ y -4 V/nm, estas capas desaparecen y para $E = -5$ y -6 V/nm las moléculas de decano se aleja aproximadamente entre 5 y 10 nm a partir del perfil de densidad original, sugiriendo una completa remoción del alcano. En la ilustración 34 se muestra una figura del sistema a $E = -6$ V/nm donde se observa a las moléculas de decano adheridas a los tensoactivos SDS que son removidos por el campo eléctrico.

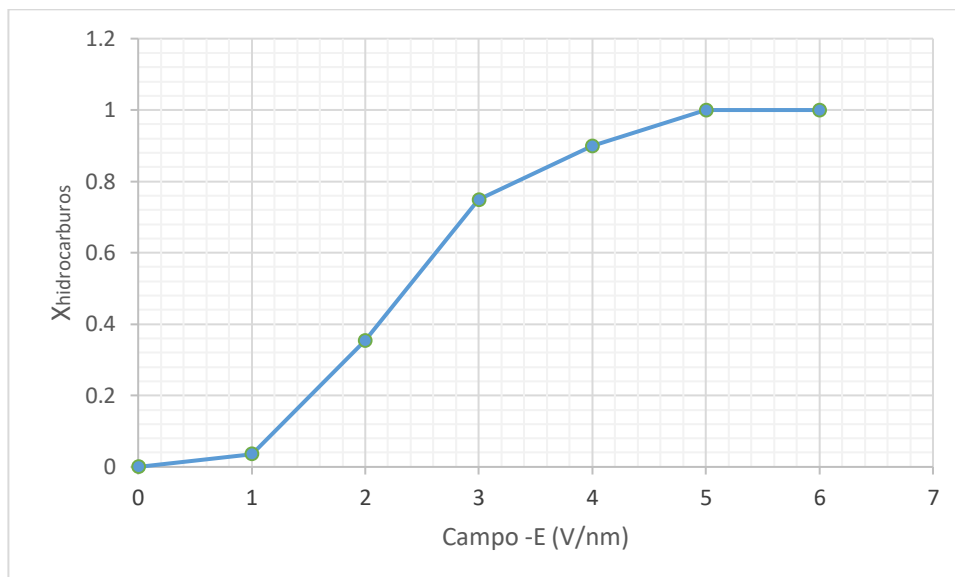
Es importante decir que también se hicieron sistemas con campo eléctricos positivos, $E = 1$ V/nm hasta $E=6$ V/nm. Para estos casos, aunque las moléculas de decano si presentaban una desorción, estas, junto con los tensoactivos, permanecían cerca de la superficie de grafito, lo cual no era el fenómeno buscado.

Se realizó un estudio en términos de la fracción desadsorbida ($X_{\text{hidrocarburo}}$) de alcano sobre la superficie, la cual se calcula con la siguiente expresión:

$$X_{\text{hidrocarburos}} = \frac{\int \rho(z)_{\text{capa de alcanos}} dz}{\int \rho(z)_{\text{total de alcanos}} dz} \quad (41)$$

donde $\rho(z)$ es el perfil de densidad. La integral de arriba se calcula en la región señalada en la gráfica 1 (indicada por las “áreas estudiadas”), es decir a partir de la línea negra, el límite máximo a donde llegan las capas de decano sin campo eléctrico. La integral de abajo es básicamente el total del número de moléculas de alcano.

En la gráfica 2 se muestra el comportamiento de $X_{\text{hidrocarburo}}$ en función del campo eléctrico, donde se puede apreciar que la desorción se hace paulatinamente conforme va aumentando el campo eléctrico, también que la desorción es completa a un campo $E=-5$ V/nm.



E (V/nm)	$X_{\text{hidrocarburos}}$
0	0
-1	0.035812
-2	0.353902
-3	0.748500
-4	0.89948644
-5	1
-6	1

Gráfica 2. Fracción desadsorbidas vs Magnitudes de campos eléctricos (E)

Uno de los sistemas más significativos fué el siguiente ($E=-4$ V/nm):

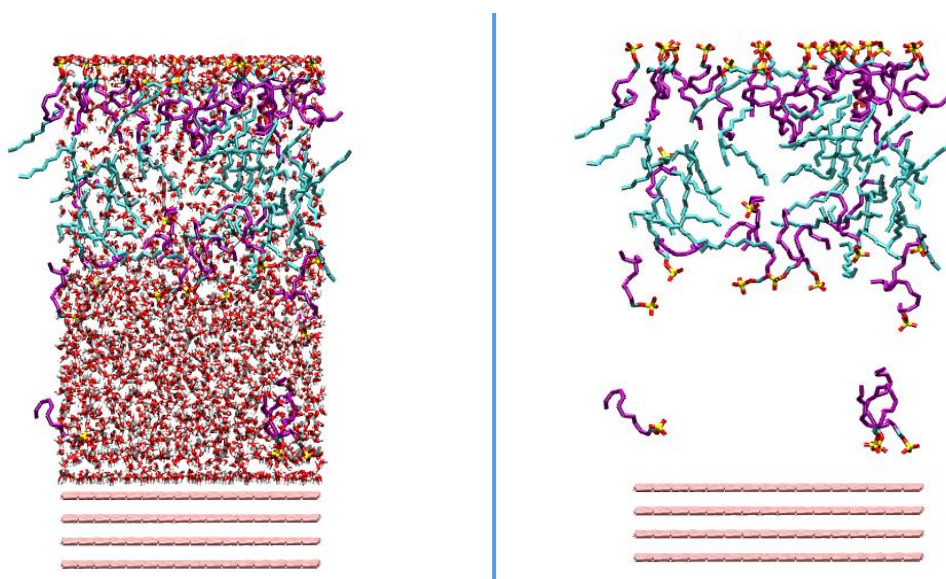


Ilustración 34 Del lado izquierdo se encuentra el sistema con capas de alcanos (azules), tensoactivos con las cabezas polares hacia arriba (púrpuras) y moléculas de agua (rojas) y de igual manera para el lado derecho se aprecia el mismo sistema pero sin el bulto de agua.

6.2 Resultados del sistema dolomita-hidrocarburos con campo eléctrico y con moléculas de SDS

Con el fin de tener un modelo más elaborado para el estudio de la desorción de alcanos en superficies, respecto a un sistema más real, en la segunda etapa del trabajo se estudió un sistema más complejo, es decir, con la presencia de un campo eléctrico, una mezcla de alcanos adsorbidos en una superficie sólida de dolomita. Para este caso, se prepararon 6 sistemas diferentes, cada uno de ellos se colocó en una celda de simulación en forma de paralelepípedo cuyas dimensiones fueron: $X = 4.8$ nanómetros, $Y = 4.0$ nanómetros y $Z = 18$ nanómetros en la que se utilizaron condiciones periódicas de frontera en todas las direcciones. En el plano X-Y se encuentra la superficie de dolomita, conformada de un total de 2880 átomos, compuesta de una capa de iones Ca^{2+} , seguida por una de CO_3^{2-} , posteriormente de iones Mg^{2+} y finalmente CO_3^{2-} , repitiéndose este orden consecutivamente.

La superficie de dolomita fue simulada usando un modelo atomístico y congelando todas las partículas para tener una pared rígida.

Posteriormente se colocaron 22 moléculas de decano y heptano, 13 moléculas de 2-3, dimetilbutano e isopentano y 15 moléculas de metilciclopentano y metilciclohexano sobre la superficie del sólido, que después de aplicar la dinámica molecular durante un largo tiempo se estructuraron en una configuración de capas. El número de moléculas de alcano se escogió para tener un total de 100 hidrocarburos pero manteniendo la proporción de alcanos en el petróleo reportado en la literatura y tener un 100 % de la mezcla que se encuentra realmente en los pozos petroleros [37].

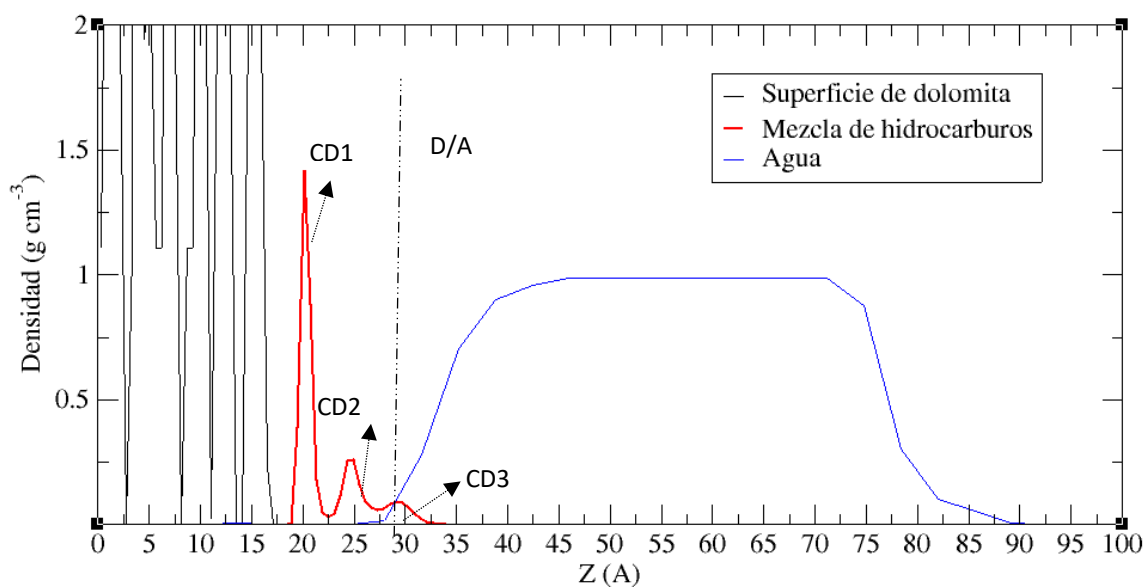
Sobre la mezcla de hidrocarburos se colocaron moléculas del tensoactivo a diferentes concentraciones molares: 0.0, 0.1983 M, 0.3967 M, 0.5950 M, 0.7934 M y 0.8529 M (después de cmc del SDS), solvatadas por una fase líquida de agua compuesta por 2801 moléculas. El modelo de agua que se usó fue el Simple Point Charge (SPC) ya que se ha utilizado en otros sistemas similares mostrando buenas tendencias con resultados experimentales[21].

La concentración se obtuvo dividiendo el número de moléculas del surfactante entre el volumen del bulto del agua, calculado de la siguiente manera:

$$V_{H_2O} = 2801 \text{ moléculas } H_2O \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} \right) \left(\frac{18g}{1 \text{ mol } H_2O} \right) \left(\frac{1mL}{1g} \right) \left(\frac{1L}{1000ml} \right) \quad (42)$$

6.3 Resultados del sistema sin surfactantes (100 moléculas de hidrocarburos)

La primera simulación de este estudio se hizo para un sistema sin ningún tipo de tensoactivo, es decir, se colocaron las 100 moléculas de la mezcla de hidrocarburos con un bulto de agua, se dejó correr el sistema más de 30 ns y posteriormente se realizaron estudios estructurales, como el cálculo de perfiles de densidad.



Gráfica 3. Perfil de densidad de la dolomita (negro)/Hidrocarburos (Rojo)/Agua (azul) donde CD1 es la primera capa de alcanos, CD2 es la segunda capa de alcanos, CD3 la tercera capa de alcanos y D/A es la interfase decano/agua.

En la gráfica 3, se observa que los hidrocarburos fueron adsorbidos principalmente en tres capas sobre la superficie de dolomita en ausencia de las moléculas de tensoactivo. La primera capa de la mezcla de hidrocarburos se deposita a una distancia aproximada de 22 Ångstroms de la superficie y a partir de ésta distancia, la segunda capa de hidrocarburos se encuentra a una distancia aproximada de 6

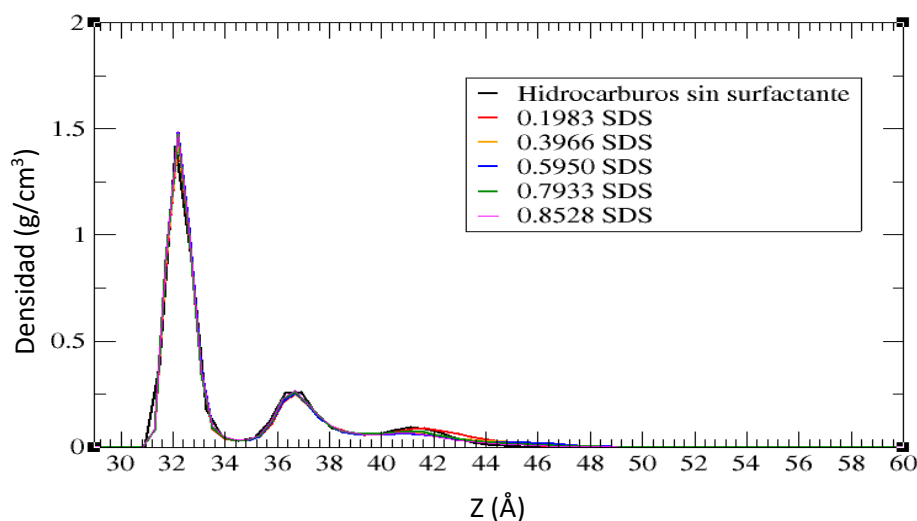
Angstroms. Finalmente a partir de esta última distancia la tercera capa se encuentra a una distancia de 5 Angstroms.

La interfase Hidrocarburos-Agua (D/A) se representa como la intersección del perfil de densidad del agua con el perfil de densidad de la mezcla de hidrocarburos. También se puede observar que en el sistema hay un bulto considerable de agua y se puede corroborar la densidad del agua de 1 g/cm^3 . En el extremo de la caja, por construcción del sistema se forma una interfase líquido/vapor.

6.4 Resultados del sistema a diferentes concentraciones de SDS (100 moléculas de hidrocarburos)

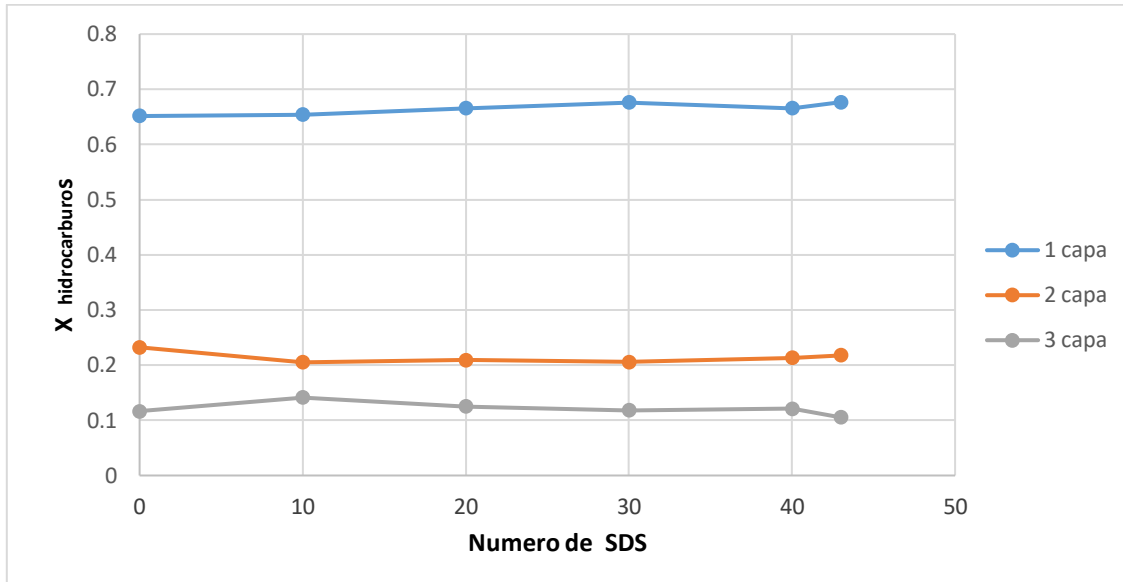
Los siguientes resultados obtenidos son del perfil de densidad de la mezcla de hidrocarburos en presencia de las cinco diferentes concentraciones de SDS. En los perfiles de densidad que se muestran a continuación, la concentración fue calculada como: el número de moléculas del surfactante en el sistema entre el número de moléculas de agua.

En la gráfica 4 se muestra el perfil de densidad a diferentes concentraciones de SDS, sin campo eléctrico, donde se puede observar que no hay un cambio significativo respecto al perfil sin surfactantes.



Gráfica 4 Perfiles de densidad de los hidrocarburos del sistema respecto al eje Z en la caja de simulación, a diferentes concentraciones de SDS.

Gráfica de adsorción de la mezcla de alcanos en presencia del SDS.



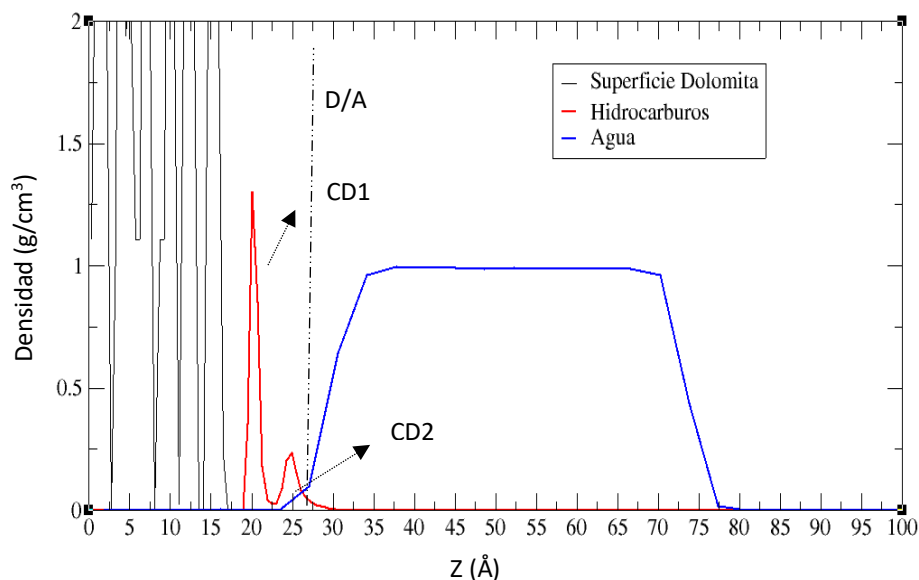
Gráfica 5 Fracción de adsorción de las capas de la mezcla de alcanos sobre la superficie de dolomita en función del número de SDS en el sistema.

En la gráfica 5 se muestra la fracción de hidrocarburos adsorbidos en la superficie de dolomita, $X_{\text{hidrocarburo}}$ (la fracción mol de la mezcla) vs número de SDS de la primera capa de hidrocarburos (línea azul), la segunda capa de hidrocarburos (línea naranja) la tercera capa de alcanos (línea gris). De las gráficas se observa una tendencia constante, concluyendo que la desorción fue prácticamente nula.

Ya que no se observó una desorción en estos resultados se optó por hacer nuevos sistemas a las mismas concentraciones pero reduciendo el número de hidrocarburos, de 100 a 76. Esto se hizo pensando que la capa de hidrocarburos era muy gruesa para que los tensoactivos tuvieran un efecto significativos sobre ella, sin embargo obtuvimos prácticamente los mismos resultados.

6.5 Resultados del sistema (76 moléculas de hidrocarburos).

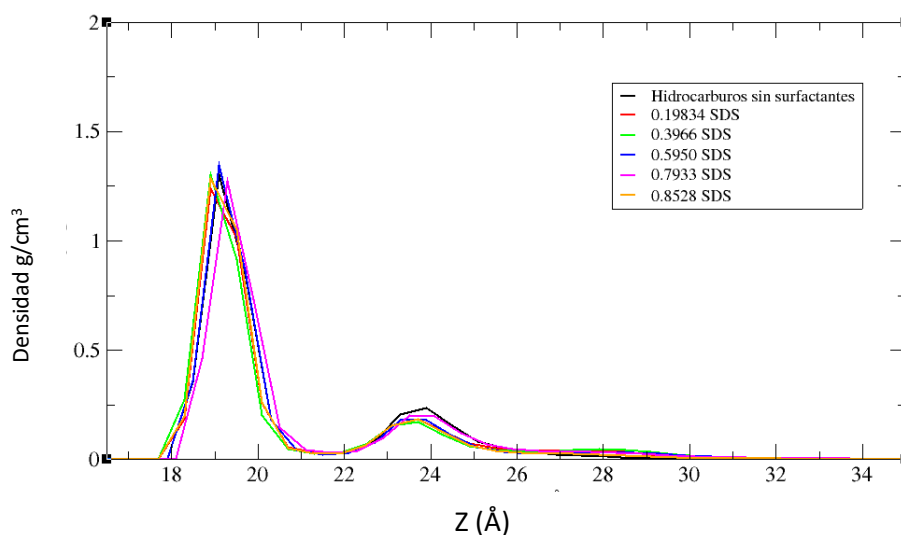
Para este análisis se calculó también el perfil de densidades sin tensoactivos.



En la gráfica 6, se observa que los hidrocarburos fueron adsorbidos principalmente en dos capas sobre la superficie de dolomita en ausencia de las moléculas de tensoactivo.

Gráfica 6 Perfil densidad de la dolomita (negro), Hidrocarburos (Rojo) y Agua (azul) donde CD1 es la primera capa de hidrocarburos, CD2 es la segunda capa de decanos y D/A es la interfase decano/agua.

- **Resultados del sistema a diferentes concentraciones de SDS (76 moléculas de hidrocarburos)**



Gráfica 7 Perfiles de densidad de los hidrocarburos respecto al eje Z de la caja de simulación, a diferentes concentraciones del tensoactivo iónico SDS. Sistema sin campo eléctrico.

En la gráfica 7 se muestra, al igual que la gráfica 4, los perfiles de densidades de los hidrocarburos a diferentes concentraciones del tensoactivo SDS. Se puede observar que no hay un cambio significativo en los perfiles a diferentes concentraciones de SDS, con respecto de aquel sin SDS (línea negra que es nuestra “base” sin surfactantes).

Con el fin de descartar que la falta de desorción en los sistemas estudiados no fue causa de una mala configuración de los tensoactivos se realizó otra serie de simulaciones considerando posiciones distintas iniciales a estas moléculas. En todas las simulaciones anteriores la configuración inicial de los tensoactivos se colocó las cabezas polares apuntando hacia la fase acuosa y las colas hidrocarbonadas hacia los alcanos (ilustración 36). Para esta prueba se eligió el sistema a la concentración de SDS de 0.5950 M pero ahora las posiciones de los tensoactivos se invirtieron, es decir, las cabezas polares apuntan a los decanos y las colas hacia la fase acuosa (ilustración 35), comprobando que no importa la orientación o configuración inicial que hayamos elegido.

En el resultado de nuestras simulaciones cuando se hace el cálculo de los perfiles de densidad de los dos sistemas, a la misma concentración de SDS, se observa que éstos no cambian significativamente entre ellos, comprobando que no importa la orientación o configuración inicial que hayamos elegido en el resultado final.

- Sistemas con diferentes configuraciones.

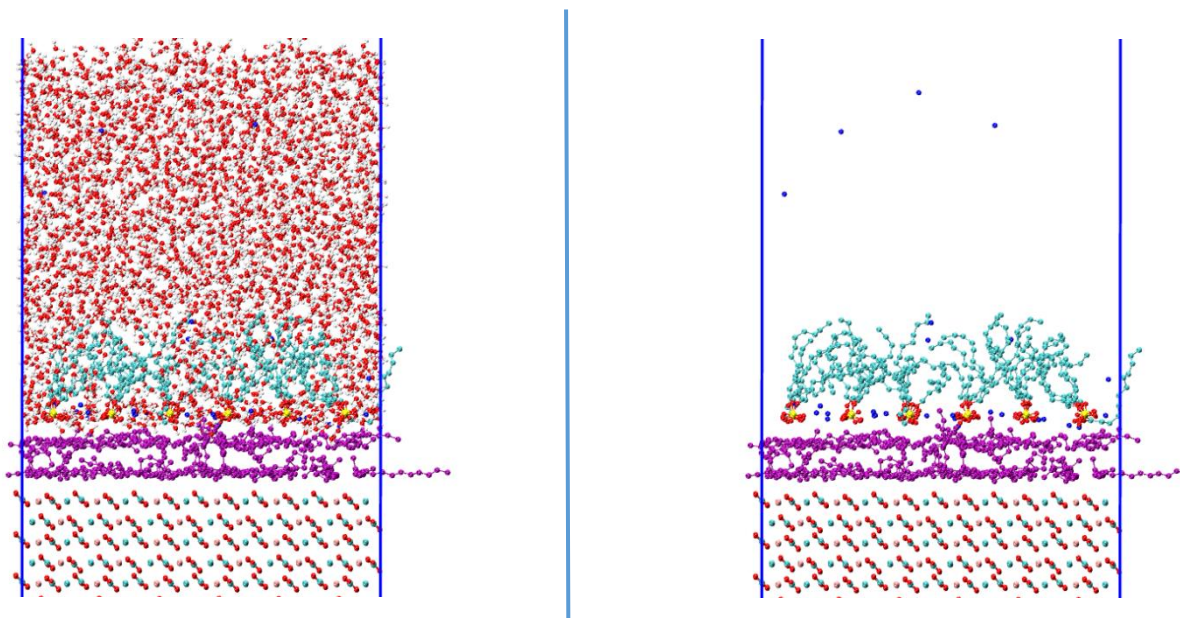


Ilustración 35 Del lado izquierdo se encuentra el sistema con capas de alcanos (purpura), tensoactivos con la cabeza polar hacia abajo (azules) y moléculas de agua (rojas). El lado derecho muestra el mismo sistema pero sin el bulto de agua.

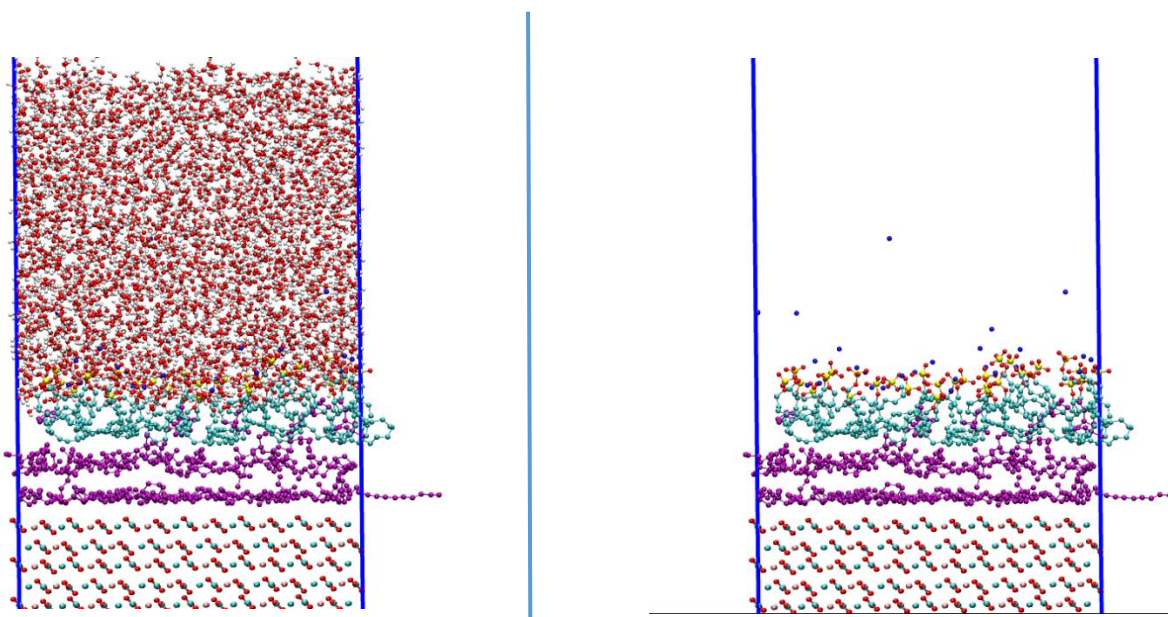


Ilustración 36. Del lado izquierdo se encuentra el sistema con capas de alcanos (purpura), tensoactivos con las cabezas polares hacia arriba (azules) y moléculas de agua (rojas). El lado derecho se muestra el mismo sistema pero sin el bulto de agua.

Con el propósito de ayudar a la desorción de los hidrocarburos de la superficie de la dolomita se intentó introducir un campo eléctrico constante.

Se optó por introducir un campo eléctrico constante a diferentes magnitudes, en el sistema con concentración de SDS igual a 0.5950 M. Los campos eléctricos que se probaron fueron tanto positivos como negativos:

Sistema 1; $E=1$ volts/nm

Sistema 2; $E=2$ volts/nm

Sistema 3; $E=3$ volts/nm

Sistema 4; $E=4$ volts/nm

Sistema 5; $E=5$ volts/nm

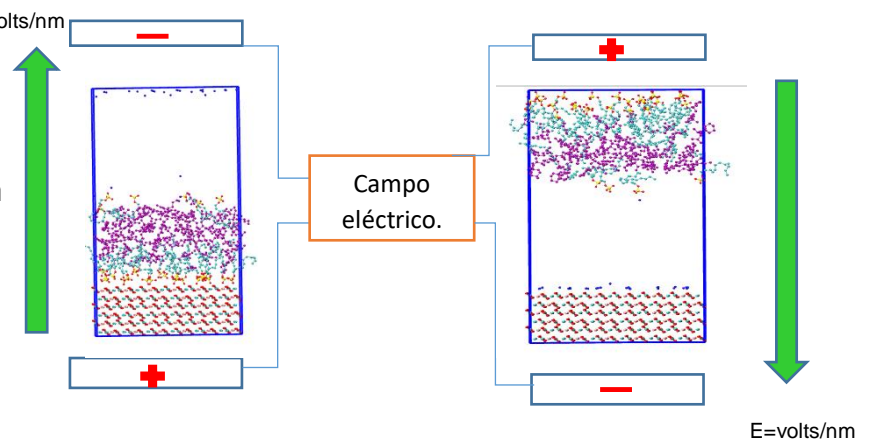
Sistema 6; $E=-5$ volts/nm

Sistema 7; $E=-4$ volts/nm

Sistema 8; $E=-3$ volts/nm

Sistema 9; $E=-2$ volts/nm

Sistema 10; $E=-1$ volts/nm



Todos estos sistemas fueron a una concentración de SDS de 0.5950.

Para el siguiente análisis solo se escogen los sistemas más significativos:

Campo eléctrico negativo $E=-4$ V/nm

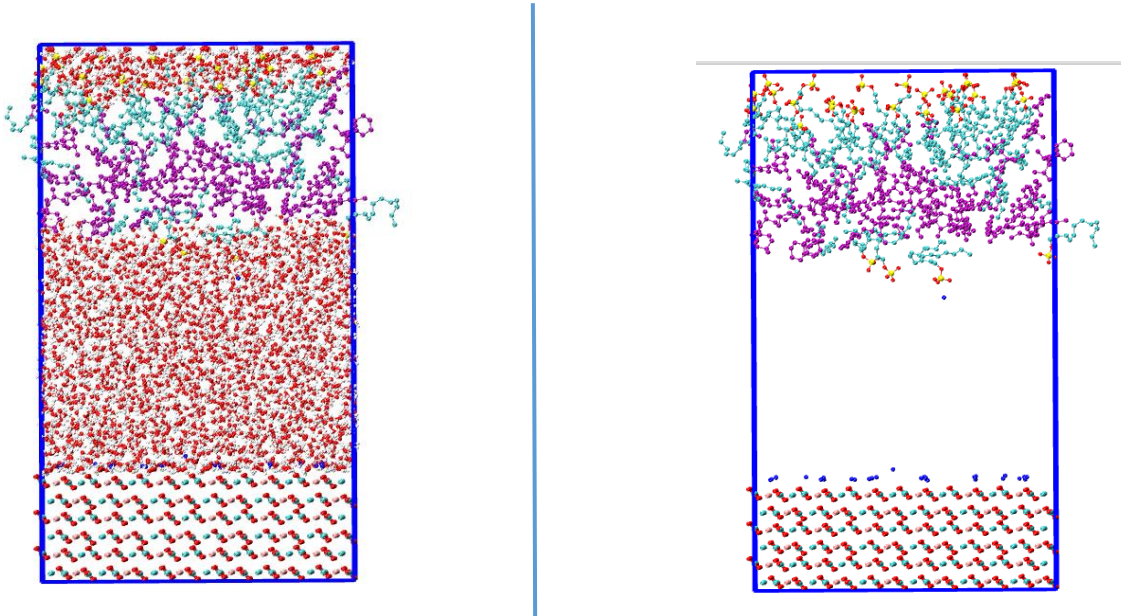


Ilustración 37 Configuración final del sistema del lado izquierdo se encuentra el sistema con capas de alcanos (purpura), tensoactivos con las cabezas polares (azules) y moléculas de agua (rojas). El lado derecho muestra el mismo sistema pero sin el bulto de agua.

Con un campo positivo $E= 4$ V/nm

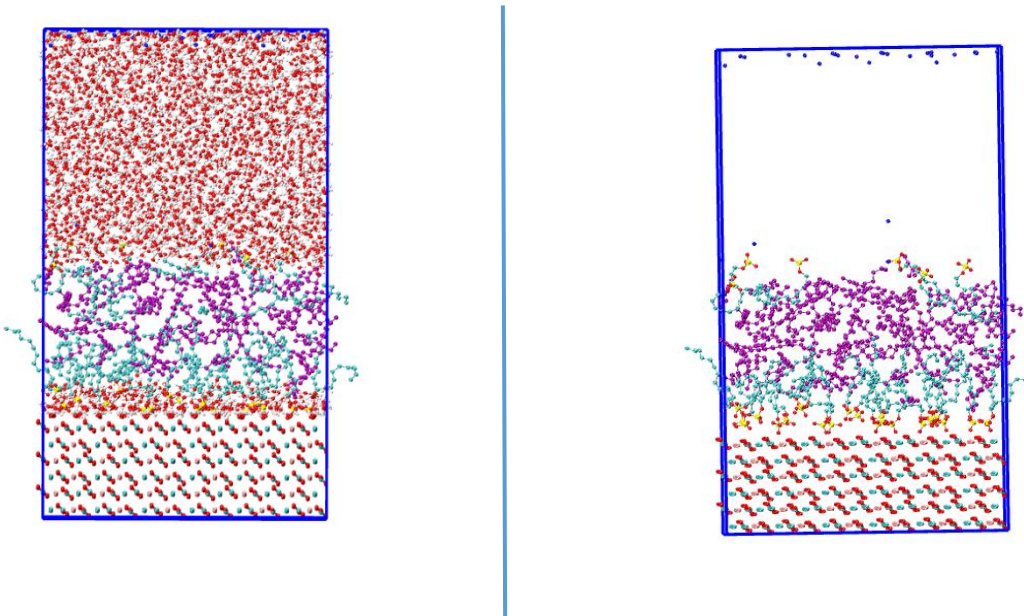


Ilustración 38 Configuración final del sistema del lado izquierdo se encuentra el sistema con capas de alcanos (purpura), tensoactivos con las cabezas polares (azules) y moléculas de agua (rojas). El lado derecho se muestra el mismo sistema pero sin el bulto de agua.

En la figura 37 se visualiza la última configuración del sistema después de haber corrido 30 ns y con presencia de un campo eléctrico negativo ($E = -4\text{V/nm}$), podemos observar que todos los hidrocarburos que estaban sobre la superficie de dolomita se desprendieron y finalmente se desplazaron al bulto del agua.

En la figura 38 se visualiza la última configuración del sistema después de haber corrido 30 ns de simulación en presencia de un campo eléctrico positivo ($E=4\text{V/nm}$). Podemos observar que aunque los hidrocarburos que estaban sobre la superficie de dolomita se desprendieron, las cabezas de los surfactantes se mantuvieron en la superficie reteniendo a los hidrocarburos cerca de la superficie de la dolomita. Así que se decidió proseguir solo con los estudios con campos eléctricos negativos, debido a que éstos presentaron una mejor desorción.

6.6 Resultados del sistema con campos eléctricos negativos

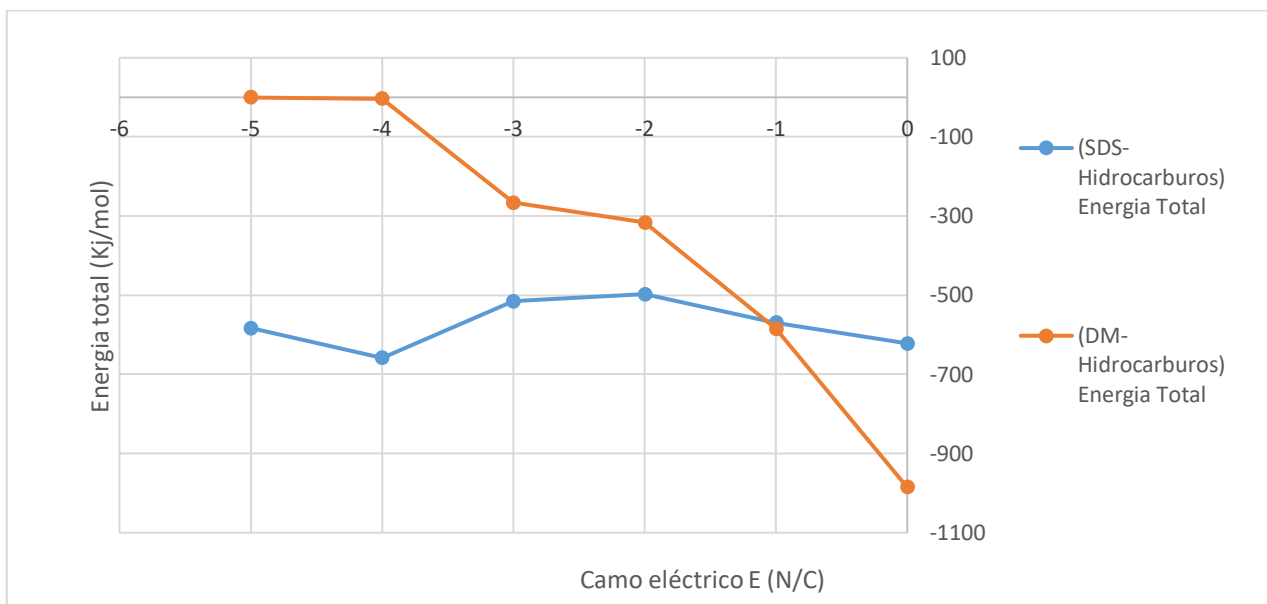
Para entender mejor el procedimiento de la desorción de los hidrocarburos se calculan las energías potenciales en nuestros sistemas.

	Campos eléctricos					
	0	-1	-2	-3	-4	-5
GRUPOS	Energía total :Coulomb +Lennard- Jones (KJ/mol)	Energía total :Coulomb +Lennard- Jones (KJ/mol)	Energía total :Coulomb +Lennard- Jones (KJ/mol)	Energía total :Coulomb +Lennard- Jones (KJ/mol)	Energía total :Coulomb +Lennard- Jones (KJ/mol)	Energía total :Coulomb +Lennard- Jones (KJ/mol)
SDS-Hidrocarburos	-621.772	-569.745	-497.157	-515.594	-658.474	-583.131
DM-Hidrocarburos	-985.404	-584.997	-316.223	-266.360	-3.459	-0.531

Tabla 2. Comparación de las energías potenciales totales a diferentes magnitudes de campos eléctricos negativos. DM: dolomita

En la tabla 2 se muestran los resultados de los cálculos de las energías potenciales en cada uno de los sistemas con campo eléctrico negativo. Con el fin de comparar la interacción energética, y analizar la contribución de cada término, de los hidrocarburos con la dolomita y con los tensoactivos, en la tabla 2 se muestran las diferentes contribuciones, tomando en cuenta los potenciales de Lennard Jones y de Coulomb.

Para poder obtener una mejor visualización se graficaron las energías calculadas contra la magnitud del campo eléctrico (Gráfica 8).

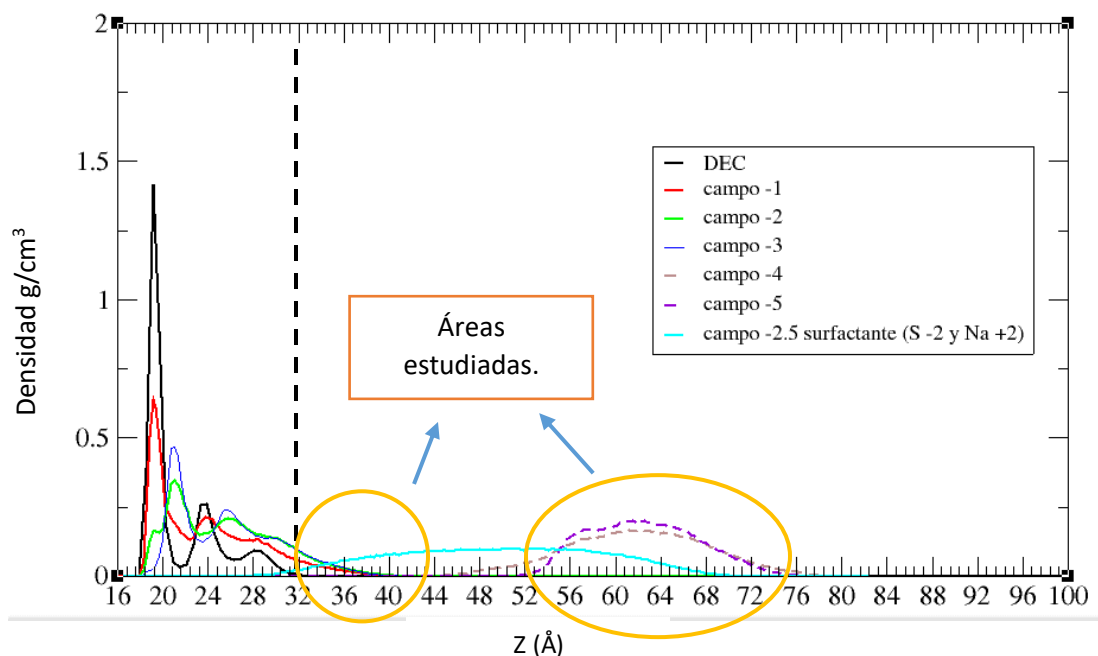


Gráfica 8 Energía potencial total vs Campo eléctrico.

Como podemos observar en la gráfica 8 la energía potencial a campos eléctricos bajos es mayor entre el grupo DM-hidrocarburos comparada con el grupo SDS-Hidrocarburos. Vemos que conforme va aumentando el campo eléctrico, estos valores se van invirtiendo, la energía de DM-Hidrocarburos va disminuyendo y el grupo SDS-hidrocarburos aumenta.

Es importante notar que cuando se aplica un campo de $E = -4 \text{ V/nm}$, prácticamente la energía del grupo DM-hidrocarburos es cero, en comparación con el grupo SDS-hidrocarburos. Esto es razonable ya que al desprenderse todos los hidrocarburos de la superficie e irse al bulto del agua, las interacciones serán propiamente entre los hidrocarburos y el SDS.

- Perfil de densidades con campo eléctrico (E)



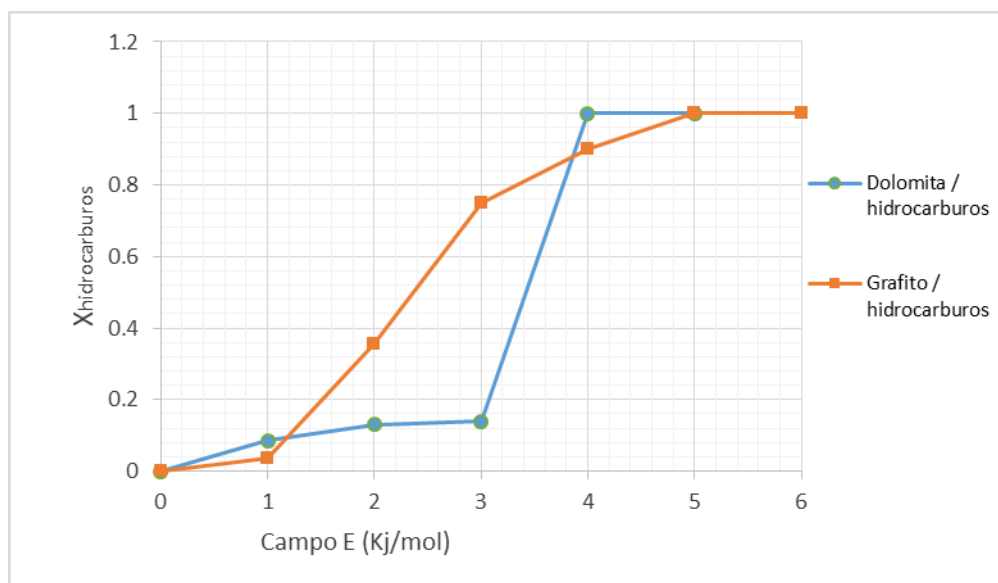
Gráfica 9 Fracción de hidrocarburos desadsorbidos vs Magnitudes de campos eléctricos (E).

En la gráfica 9 se muestran los perfiles de densidad a diferentes campos eléctricos. Se puede observar una desorción total de los hidrocarburos a partir de aplicar un campo $E = -4$ V/nm, sin embargo, para el campo de $E = -1$ V/nm, se ve también un desprendimiento de la mezcla de hidrocarburos considerable respecto al sistema original (sin campo eléctrico).

Recordamos que el campo eléctrico está relacionado con la fuerza eléctrica, $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$, dónde en este caso q es la carga de la cabeza polar del tensoactivo y \mathbf{E} es el campo eléctrico externo que se aplica. Es posible pensar que aplicar una misma fuerza eléctrica al sistema, pero con un tensoactivo diferente podría ocasionar el mismo efecto. Se hizo, entonces una prueba, simulando un tensoactivo ficticio, con la misma estructura del SDS pero con el doble de su carga, y se aplicó un campo eléctrico de $E = -2.5$ V/nm, para tener una fuerza eléctrica de $F = -5$ N, igual a la de uno de los sistemas analizados. Sin embargo se observó que aunque se logra también la desorción de los hidrocarburos los comportamientos no son totalmente iguales (ver grafica 9 línea morada y azul fosforescente).

Para finalizar con el análisis se hizo una última grafica (Gráfica 10) para poder saber la fracción de la mezcla de hidrocarburos, $X_{\text{hidrocarburos}}$, que se logró desadsorber en presencia de las diferentes magnitudes del campo eléctrico.

E(Kj/mol)	Xhidricarburos
0	0
-1	0.085181
-2	0.129904
-3	0.138655
-4	1
-5	1



Gráfica 10. Perfil de densidades de los hidrocarburos con diferentes campos eléctricos negativos.

En la gráfica 10 se puede observar que hay desprendimiento de los hidrocarburos desde que aplicamos el primer campo eléctrico negativo, $E = -1$ V/nm, sin embargo, la región interesante se presenta a campos eléctricos mayores. En el intervalo del campo eléctrico de $E = -3$ V/nm a $E = -4$ V/nm es cuando se presenta un brinco significativo en la fracción de desorción. Al parecer hay un valor crítico del campo eléctrico en que se presenta la desorción total de los alcanos y que se ve como un cambio abrupto en la gráfica, a diferencia del que se observa en la desorción sobre una superficie de grafito (gráfica 2), en donde la curva es continua.

- ❖ Mediante Dinámica molecular, proponer un modelo molecular para estudiar la desorción de alcanos de superficies sólidas.

Se propuso estudiar el modelo del tensoactivo dodecilsulfato sódico (**SDS**) sobre moléculas orgánicas cubiertas por un bulto de agua, todo esto depositado en superficies sólidas como el grafito y la dolomita. Resaltando que antes de utilizar cada una de las moléculas mencionadas en el trabajo, se validaron propiedades como la densidad y la tensión superficial.

- ❖ Determinar la influencia de la concentración, en la desorción de una mezcla de alcanos de superficies sólidas.

Para la primera parte del trabajo donde no se aplicó campo eléctrico al sistema, la concentración no tuvo ninguna influencia para desadsorber los hidrocarburos sobre la superficie. Por otro lado al aplicar un campo eléctrico al sistema no se hizo un barrido de concentraciones y sólo se tomó una al azar, sin embargo en presencia de un campo eléctrico por muy pequeño que fuera había una desorción significativa.

- ❖ Validar algunos campos de fuerza disponibles en la literatura.

Se utilizaron los campos de fuerza gromos54 para las moléculas orgánicas y para el tensoactivo el campo de fuerza OPLS, así como para el agua SPC. Se validaron propiedades como la densidad para las moléculas orgánicas y el modelo de agua, y para el tensoactivo SDS se validó el campo mediante la tensión superficial.

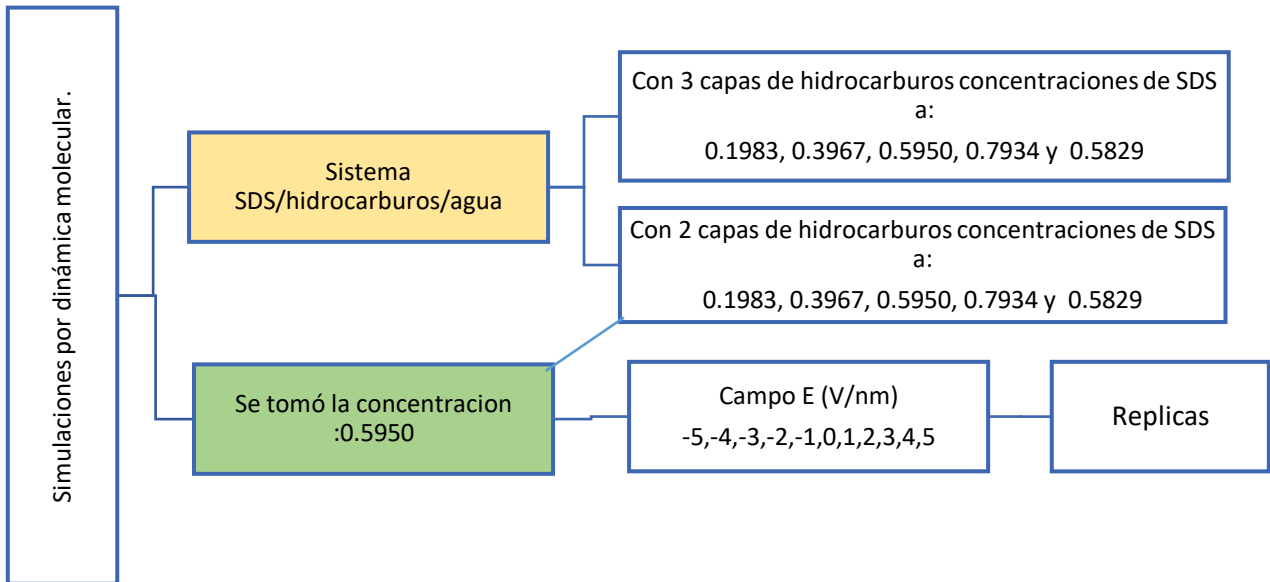
- ❖ Entender desde un punto de vista molecular la desorción de una mezcla de alcanos por medio de un tensoactivo, en una superficie sólida altamente atrayente.

Para entender desde un punto de vista molecular se realizaron estudios sobre una mezcla de hidrocarburos adsorbidos sobre una superficie de dolomita y a diferentes concentraciones del tensoactivo, SDS. Los resultados mostraron que la sola presencia del tensoactivo parece no ser lo suficientemente buena para producir una

completa remoción de los alcanos de la superficie sólida. Se llevaron a cabo también simulaciones de decano sobre una superficie de grafito obteniendo básicamente la misma información, aunque hay desorción la remoción no es total.

- ❖ Determinar si la aplicación de campos externos pueden ayudar a la desorción

Se usaron diferentes magnitudes del campo eléctrico y se estudió el efecto en la remoción de los hidrocarburos. Se observó que la presencia de los campos eléctricos si ayudan y promueven la desorción de los alcanos sobre las superficies sólidas. Campos eléctricos pequeños ($E < 3 \text{ V/nm}$) muestran que la desorción empieza a producirse pero la remoción total se presenta a campos más grandes ($E > 3-4 \text{ V/nm}$), aunque parece depender también de la superficie sólida y del ancho de las capas de los alcanos. En una superficie de grafito la desorción completa de los hidrocarburos se presenta a un campo eléctrico de $E=-5 \text{ V/nm}$, a un valor mayor que con la superficie de dolomita ($E=-4 \text{ V/nm}$).



En el esquema anterior se muestra aproximadamente la cantidad de simulaciones que se hicieron en el presente trabajo, en la primera fila se muestra el sistema SDS, hidrocarburos y agua, las primeras simulaciones se hicieron con 3 capas de hidrocarburos sin embargo a causa de que no había desorción se decidió disminuir el número de hidrocarburos, tendiendo 2 capas de hidrocarburos sobre las superficies.

En la segunda fila se eligió una concentración de 0.5950 y se expuso a campos eléctricos con el fin de ayudar a la desorción de los hidrocarburos.

Finalmente se hicieron replicas con diferentes configuraciones para verificar que se llegara al mismo resultado.

Actividades extras

Durante la realización del trabajo maestría también se participó en las siguientes actividades.

- ✓ Se asistió al 10° Taller de dinámica molecular, que se celebró de forma virtual del 26 al 30 de julio del 2021, en el curso de Tópicos Selectos Genéricos.
- ✓ Asistencia al congreso de química, que se celebró de forma virtual del 30 de agosto al 3 de septiembre del 2021. En el congreso se presentó un trabajo oral con parte de los resultados obtenidos de esta tesis con el título de: “Desorción de una mezcla de hidrocarburos de una superficie de dolomita con campos eléctricos y a diferentes concentraciones con el surfactante Dodecil sulfato de sodio (SDS): un estudio de dinámica molecular.”
- ✓ Se publicó el trabajo hecho en la licenciatura con el título: “Decane structure on a Graphite Surface with Sodium Dodecyl Sulfate and Betaine Surfactant Mixtures: A Molecular Dynamics Study.” en la revista Chemical Physics.

Referencia:

Salazar Arriaga, Ana & Dominguez, Hector. (2020). Decane structure on a Graphite Surface with Sodium Dodecyl Sulfate and Betaine Surfactant Mixtures: A Molecular Dynamics Study.. Chemical Physics. 539. 110945. 10.1016/j.chemphys.2020.110945.

- ✓ Se participó en el 1er Concurso de cómic científico 2020 y se obtuvo el 3er Lugar con el comic nombrado: ¿Química y Física?

Trabajo a futuro

- ☆ Con los datos obtenidos podría considerarse una mezcla de tensoactivos a diferentes concentraciones en presencia de un campo eléctrico y/o probando con un barrido de diferentes campos eléctricos.
- ☆ Probar con otros campos de fuerzas que existen en la literatura
- ☆ Proponer un experimento y llevarlo a un laboratorio para confirmar y/o estudiar más detalladamente el fenómeno.

Bibliografía:

- [1] Secretaria de Energía, *Concepto sobre hidrocarburos*. República de Argentina: 2003.
- [2] Servicio Geológico Mexicano, “Características del petróleo,” 22-Mar-2017. [Online]. Available: https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Caracteristicas-del-petroleo.html. [Accessed: 06-Sep-2021].
- [3] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004.
- [4] J. M. S. Rodríguez, *Manual de lucha contra la contaminación por hidrocarburos*. 2008.
- [5] J.-L. Salager, “Recuperacion Mejorada Del Petroleo,” *Cuad. FIRP*, 2005.
- [6] Ángel Vian Ortuño, *Introducción a la química industrial*, Reverte. 1998.
- [7] D. Henny, “Toxicidad de los productos de limpieza,” *30 Mayo 2013*. .
- [8] Brown, *Química la ciencia central*, 9th ed. 2013.
- [9] J. . Sandra, “Tensoactivos.” [Online]. Available: depa.fquim.unam.mx/fina/presenta/tensoactivos.pdf.
- [10] Ma. Cristina Sanginés Franchini y Lourdes Sousa Combe, *El servicio de Limpieza. Ciencia y administración*. 2009.
- [11] C. L. Fuentes de Piedrahíta, A. Roman, and J. D. Doll, *Los surfactantes: clases, propiedades y uso con herbicidas*. 1980.
- [12] Z. Wang, S. Zhang, Y. Fang, and L. Qi, “Synergistic Behavior Between Zwitterionic Surfactant α -Decylbetaine and Anionic Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate,” *J. Surfactants Deterg.*, vol. 13, no. 4, pp. 381–385,

Oct. 2010.

- [13] S. Holzman and N. Avram, "AMPHOTERIC SURFACTANTS.," *Tenside, Surfactants, Deterg.*, 1986.
- [14] R. Scott, M. P. Allen, and D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids.," *Math. Comput.*, vol. 57, no. 195, p. 442, Jul. 1991.
- [15] L. Verlet, "Comyuter 'Experiments' on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard, -Jones Molecules," *Phys. Rev.*, 1967.
- [16] D. Frenkel and B. Smit, "Understanding Molecular Simulation," *Understanding Molecular Simulation*. 2002.
- [17] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2004.
- [18] "GROMACS FAST FLEXIBLE FREE.," 2015. [Online]. Available: http://www.gromacs.org/About_Gromacs.
- [19] "Lennard-Jones Potential," 2017. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/).
- [20] M. A. González, "Force fields and molecular dynamics simulations," *École thématique la Société Française la Neutron.*, vol. 12, pp. 169–200, Jun. 2011.
- [21] P. Mark and L. Nilsson, "Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E Water Models at 298 K," *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, no. 43, pp. 9954–9960, Nov. 2001.
- [22] Belén Reija Otero, *Estudio estructural y dinámico de sistemas organizados mediante sondas fluorescentes*. Univ Santiago de

Compostela, 2007, 2007.

- [23] T. Pilati, F. Demartin, and C. M. Gramaccioli, "Lattice-Dynamical Estimation of Atomic Displacement Parameters in Carbonates: Calcite and Aragonite CaCO_3 , Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ and Magnesite MgCO_3 ," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 54, no. 5, pp. 515–523, Oct. 1998.
- [24] "Material Studio." 2017.
- [25] J. B. Galvin and F. Marashi, "2-Methylbutane (Isopentane)," *J. Toxicol. Environ. Heal. - Part A*, vol. 58, no. 1–2, 1999.
- [26] P. Mexicanos, "Heptano," 23/04/2020. [Online]. Available: <https://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/gas/heptano.aspx>.
- [27] C. Pablo, *Petróleo*. Universidad Tecnológica Nacional, 2014.
- [28] B. Gabriel, "Isopentano: estructura, propiedades, usos, obtención.," 24 marzo, 2020. [Online]. Available: <https://www.lifeder.com/isopentano/>.
- [29] PubChem, "Isopentane," 2021. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6556>.
- [30] P. G. Mikell, *Fundamentos de manufactura moderna*, Tercera. .
- [31] Mikell P. Groover, *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas.*, Pearson Ed. Mexico, 1997.
- [32] H. C. O. & T. M. John, *Física para ingeniería y Ciencias*, Tercera. .
- [33] A. B. Salazar-Arriaga and H. Dominguez, "Decane structure on a graphite surface with sodium dodecyl sulfate and betaine surfactant mixtures: A molecular dynamics study," *Chem. Phys.*, vol. 539, 2020.
- [34] M. Ghadamgahi and D. Ajloo, "Molecular dynamics simulation of the water transportation through a carbon nanotube. the effect of electric

- field,” *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 89, no. 11, 2015.
- [35] D. P. Tieleman, H. Leontiadou, A. E. Mark, and S. J. Marrink, “Simulation of pore formation in lipid bilayers by mechanical stress and electric fields,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 21, 2003.
- [36] Y. Tu, Y. Luo, and H. Ågren, “Can octupolar molecules be poled by an external electric field?,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 35, 2005.
- [37] Galp, “Origen y composición del petróleo.” [Online]. Available: <https://www.galpenenergia.com/ES/agalpenenergia/Os-nossos-negocios/Exploracao-Producao/fundamentos-engenharia-petroleo/Paginas/Origen-y-composicion-del-petroleo.aspx>. [Accessed: 07-Aug-2021].