



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



GOBIERNO DEL
ESTADO DE MÉXICO



TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE ECATEPEC
DIRECCIÓN ACADÉMICA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

*DISEÑO DE SURFACTANTES PARA LA FORMACIÓN DE
AGREGADOS*

T E S I S

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

I.Q. JAZMIN SANTOS SANTOS

COMITÉ TUTORIAL

Dr. Armando Gama Goicochea, Director
Dr. Juan de Dios Hernández Velázquez, Codirector
Dr. José Antonio Arcos Casarrubias, Asesor/revisor
Dra. Mariana Bárcenas Castañeda, Asesor/revisor

Ecatepec de Morelos, México, Octubre de 2023



GOBIERNO DEL ESTADO DE MÉXICO

DICTAMEN DE LIBERACIÓN DE PROYECTO DE TESIS

FO-TESE-DA-90

TIT05-ANEXO PM



DIRECCIÓN ACADÉMICA
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA
PROGRAMA DE POSGRADO: MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Fecha: 18 DE AGOSTO DE 2023

LIC. MARICELA REYES ALONSO
Jefa de la Unidad de Registro y Certificación
Presente

Datos generales

Nombre de la alumna: SANTOS SANTOS JAZMÍN
Apellido paterno Apellido materno Nombres (s)

Matrícula: 202021366

PROYECTO: DISEÑO DE SURFACTANTES PARA LA FORMACIÓN DE AGREGADOS

DIRECTOR: DR. ARMANDO GAMA GOICOCHEA
CO-DIRECTOR: DR. JUAN DE DIOS HERNÁNDEZ VELÁZQUEZ

Dictamen:

Con base en el registro No. 1 correspondiente al periodo escolar 2020-2 asignado al proyecto de tesis

Diseño de surfactantes para la formación de agregados
presentado por la alumna referida; y después de haber sido desarrolladas las actividades requeridas, el Comité Tutorial, conformado por los integrantes que firman al calce, ha determinado que SI (X) NO () han sido cubiertos en su totalidad los requisitos que permitan a esta División Académica liberar a la alumna de los trámites académicos para tal efecto e iniciar el trámite de obtención de grado de maestría en la Unidad de Registro y Certificación de este Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec.

Observaciones:

Comité Tutorial

DR. JOSÉ ANTONIO ARCOS CASARRUBIAS

Asesor

DRA. MARIANA BARCENAS CASTAÑEDA

Asesora

DR. JUAN DE DIOS HERNÁNDEZ VELÁZQUEZ

Co-director

DR. ARMANDO GAMA GOICOCHEA

Director

c.c.p. Director de Tesis
Alumno
Expediente



Table with 3 columns: Elaboró (DR. MIGUEL ÁNGEL VACA HERNÁNDEZ), Revisó y Visto Bueno (M. EN I. Q. JUDITH CERVANTES RUIZ), Enterado (M. EN C. ARMANDO ALCALDE MARTÍNEZ). Includes titles like Coordinador de Posgrado, Jefe de División, and Director Académico.

LICENCIA DE USO OTORGADA POR **JAZMIN SANTOS SANTOS**, de nacionalidad MEXICANA mayor de edad, con domicilio ubicado en CALLE 5 DE MAYO, LOTE 28, COLONIA EL CHAMIZALITO, CP. 55404, ECATEPEC DE MORELOS, MÉXICO, en mi calidad de titular de los derechos patrimoniales y morales y autor de la tesis denominada **DISEÑO DE SURFACTANTES PARA LA FORMACIÓN DE AGREGADOS**, en adelante "LA OBRA", quien para todos los fines del presente documento se denominará "EL AUTOR Y/O EL TITULAR", a favor del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec del Tecnológico Nacional de México, la cual se registrará por las cláusulas siguientes:

PRIMERA - OBJETO: "EL AUTOR Y/O EL TITULAR" mediante el presente documento otorga el Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec del Tecnológico Nacional de México, licencia de uso gratuita e indefinida respecto de "LA OBRA", para almacenar, preservar, publicar, reproducir y/o divulgar la misma, con fines académicos, por cualquier medio en forma física y a través del repositorio institucional y del repositorio nacional, éste último consultable en la página: (<https://www.repositorionacionalcti.mx/>).

SEGUNDA - TERRITORIO: La presente licencia se otorga, de manera no exclusiva, sin limitación geográfica o territorial alguna, de manera gratuita e indefinida.

TERCERA - ALCANCE: La presente licencia contempla la autorización para formato uso de "LA OBRA" en cualquier formato o soporte material y se extiende a la utilización, de manera enunciativa más no limitativa a los siguientes medios: óptico, magnético, electrónico, virtual (red), mensaje de datos o similar conocido por conocerse.

CUARTA - EXCLUSIVIDAD: La presente licencia de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec; por lo tanto, "EL AUTOR Y/O EL TITULAR" conserva los derechos patrimoniales y morales de "LA OBRA", objeto del presente documento.

QUINTA - CRÉDITOS: El Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec reconoce que el "AUTOR Y/O TITULAR" es el único, primigenio y perpetuo titular de los derechos morales sobre "LA OBRA"; por lo tanto, siempre deberá otorgarle los créditos correspondientes por la autoría de la misma.

SEXTA - AUTORÍA: "EL AUTOR Y/O EL TITULAR" manifiesta ser el único titular de los derechos de autor que derivan de "LA OBRA" y declara que el material objeto del presente fue realizado por él, sin violentar o usurpar derechos de propiedad intelectual de terceros; por lo tanto, en caso de controversia sobre los mismos, se obliga a ser el único responsable.

Dado en la Ciudad de Ecatepec de Morelos, a los 29 días del mes de AGOSTO de 2023.

"EL AUTOR Y/O TITULAR"



Ing. Jazmín Santos Santos

TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES
DE ECATEPEC



M. en I.Q. Judith Cervantes Ruiz
Jefa de la División de Ingeniería Química y
Bioquímica

A CONAHCYT

La autora de esta tesis de maestría agradece el financiamiento del CONAHCYT a través de la beca No. 3201972, otorgada mediante el apoyo al proyecto financiado “Propiedades dinámicas y estructurales de líquidos poliméricos densos en dos dimensiones: ¿Reptación o Fractilidad? de la Convocatoria de Ciencia Básica y/o Ciencia de frontera. Modalidad: paradigmas y controversias de la ciencia 2022.

DEDICATORIAS

A mi madre que siempre me apoyo y no me dejó caer y a mi padre QEPD que se está orgulloso de mi.

Le agradezco a mis hermanos y sobrinos que me dieron su apoyo; principalmente mi mamá que nunca me dejó de apoyar y alentar para seguir en este hermoso proyecto. A mi novio que tuvo la paciencia para no dejarme caer y haberme apoyado, aunque durmiera hasta muy tarde, eres lo más hermoso de mi vida. Gracias por ayudarme a lograr este sueño tan importante mi amor.

A todos mis amigos en general, que no dejaron de apoyarme tanto moral como emocionalmente, en esta tesis dejó todo mi cariño que le tuve a mi escuela, pero sobre todo a mi carrera que es parte de mí. Cada apoyo para mí fue muy valioso y siempre seré orgullosamente TESE.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco al Doctor Armando Gama Goicochea el haberme apoyado tanto y llegar hasta este momento; enseñarme con dedicación y paciencia todo acerca de la simulación DPD y lo aprendí muy bien. Le agradezco al Doctor Juan de Dios Hernández Velázquez por asesorar la tesis que termine y todo su apoyo, además de paciencia por el tiempo que tuvo para hacerlo. También le agradezco al Doctor Miguel Ángel Vaca Hernández que me dio la oportunidad de llegar a la maestría y como buen coordinador y apoyo, nunca dejo de alentarme para seguir adelante. A los Doctores Gastón Martínez de Jesús, José Antonio Arcos Casarrubias, Ángeles Vargas Hernández, Isabel Membrillo Venegas, que nos enseñaron con mucha disciplina y paciencia en plena pandemia. A la Doctora Mariana Bárcenas Castañeda que me asesoró en mi tesis.

ÍNDICE	
A CONAHCYT	III
DEDICATORIAS	IV
AGRADECIMIENTOS	V
RESUMEN	VIII
ABSTRACT	IX
CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN	1
1.1 PROBLEMÁTICA	2
1.2 JUSTIFICACIÓN	2
1.3 ANTECEDENTES	2
1.4 OBJETIVO GENERAL	3
1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.5 HIPÓTESIS	3
1.6 EN ESTA TESIS	4
CAPÍTULO 2	
MARCO TEÓRICO	5
2.1 SURFACTANTES	6
2.2 MICELAS	7
2.3.1 FUERZAS EN DPD	9
2.3.2 FUERZAS DE ENLACE	10
2.4 DEFINICION DE PERFILES DE DENSIDAD	11
2.5 DEFINICIÓN DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL $g(r)$	12
CAPÍTULO 3	
METODOLOGÍA Y RESULTADOS	14
3.1 FORMACIÓN DE AGREGADOS (MICELAS DIRECTAS)	15
3.1.1 PERFILES DE DENSIDAD	16
3.1.2 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL $g(r)$	22
3.2 MICELAS INVERSAS	24
3.2.1 PERFILES DE DENSIDAD	26
3.2.2 COEFICIENTE DE AUTO – DIFUSIÓN	31
CAPÍTULO 4	
CONCLUSIONES	33
REFERENCIAS	35

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES.....	39
APÉNDICE A	40
APÉNDICE B	43
APÉNDICE C	46

RESUMEN

En este trabajo se propone un método para estudiar sistemas con estructuras lineales, estos modelos son simulados mediante un método computacional de grano grueso llamado Dinámica de Partículas Disipativas (DPD), esto fue con la finalidad específica de representar las diferencias estructurales. Es importante modelar los fenómenos para poder predecir el comportamiento de estos y sobre todo para entender los modelos matemáticos que se utilizan. Estos sistemas moleculares pueden desarrollarse en cierta escala ya sea mesoscópica o microscópica. En la escala microscópica sus variables son generalizadas de todos los átomos contenidos en la macromolécula, mientras que en la escala mesoscópica los grados de interacción microscópicos no se toman en cuenta.

El método que se propone en este trabajo se basa en estudios realizados con el ensamble NVT (número de partículas, volumen y temperatura constantes). Se diseñaron surfactantes que eficientizan la encapsulación de los aceites y las aguas, los cuales se modelan con dos estructuras lineales, para la formación en dos tipos de agregados: micelas directas o inversas. Los resultados sobre los dos tipos de estas son: en medio polar la forma de los agregados depende de la concentración y la longitud del surfactante. En un medio no polar el número de micelas inversas y la difusión dependen de la longitud de persistencia del surfactante. Se determinó cuál es el mejor surfactante encapsulando aceites y aguas.

Palabras clave: Surfactante, formación de agregados, simulación molecular, extracción mejorada de hidrocarburos, longitud de persistencia.

ABSTRACT

In this work a method is proposed to study systems with linear structures. These models are simulated using a coarse-grained computational method called Dissipative Particle Dynamics (DPD), this was with the specific purpose of representing structural differences. It is important to model the phenomena to able to predict their behavior and above all to understand the mathematical models that are used. These molecular systems can develop on a certain scale, whether mesoscopic or microscopic. On the microscopic scale its variables are generalized to all the atoms contained in the macromolecule, while on the mesoscopic scale the microscopic degrees of interaction are not considered.

The method proposed in this work is based on studies carried out with NVT (constant number density, volume and temperature), surfactants were designed to make the encapsulation of oils and waters more efficient, which are modeled with two linear structures, for the formation in two types of aggregates: direct or reverse micelles. The results on the two types of these are: in a polar medium the shape of the aggregates depends on the concentration and length of the surfactant. In a nonpolar medium, the number of reverse micelles and the diffusion depend on the persistence length of the surfactant. It has been determined which is the best surfactant encapsulating oil and water beads.

Keywords: Surfactant, aggregate formation, molecular simulation, enhanced hydrocarbon extraction, persistent length.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 PROBLEMÁTICA

A nivel mundial existen 300 millones de barriles diarios de agua con el crudo y gas, esta es ocupada en proyectos de la extracción mejorada de hidrocarburos [1]. El agua es el fluido más importante para la industria del petróleo [2]. Se han propuesto varios métodos para la extracción de hidrocarburos con el menor esfuerzo, sin embargo, esta producción disminuyó, teniendo altos costos para la extracción [3].

1.2 JUSTIFICACIÓN

Diseñar surfactantes con estructuras lineales y ser simuladas mediante el método dinámica de partículas disipativas (DPD) para conocer cuál es el mejor encapsulando los aceites y las aguas, ya que los métodos utilizados en la extracción de hidrocarburos tienen altos costos, así que se pueden optimizar de manera eficiente y también utilizarlos en otras aplicaciones, para la formación de agregados [4, 5].

1.3 ANTECEDENTES

En 1924 Rahman utilizó las ecuaciones de movimiento de Lennard – Jones y en 1926 Hildebrand y Morrell fueron los que crearon los primeros modelos líquidos los cuales implicaron la manipulación física de las moléculas [6].

En el año 1953 Metrópolis, Rosenbluth y Teller fueron los primeros en llevar a cabo una simulación numérica en Los Álamos National Laboratories en Estados Unidos [7]. En los años 1957 - 1959 Alder y Waiwright lograron obtener una solución de ecuaciones de movimiento por primera vez y crearon una simulación para esferas duras, donde las partículas se mueven con una velocidad constante; en el intervalo de este año Bernal y King describieron la técnica en aplicaciones [7]. En los años de 1967 a 1968 Verlet, Nicolas, Gubbins, Streett y Tildesley investigaron las propiedades del modelo Lennard – Jones para resolver las ecuaciones de movimiento para un conjunto de partículas, aunque este último lo estudio unos años más tarde [7].

La simulación de dinámica molecular es parecida a los experimentos reales ya que se crea un sistema con un número de partículas y esto resolverá las ecuaciones de movimiento de Newton y con el paso del tiempo las propiedades no cambiarán en promedio, es decir se equilibrará el sistema y después se realizarán los promedios de las propiedades de equilibrio [8].

Existen dos métodos imprescindibles para poder obtener los resultados deseados numéricamente: el método de Monte Carlo (MC) y el método de dinámica molecular (MD). En el primer método se utilizan números aleatorios, mientras que en dinámica molecular (MD) la simulación se resuelve con ecuaciones de movimiento de Newton [8].

1.4 OBJETIVO GENERAL

Diseñar surfactantes que encapsulen eficientemente aceites y aguas en medios polares y no polares, respectivamente.

1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudiar la forma de los agregados en medios polares como función de la longitud del surfactante.
2. Estudiar el número de agregados en medios no polares que se forman para diferentes niveles de rigidez del surfactante.

1.5 HIPÓTESIS

La forma de los agregados dentro de medios polares depende de la longitud y concentración del surfactante.

El número de micelas inversas, así como el coeficiente de auto difusión depende de la longitud de persistencia del surfactante.

1.6 EN ESTA TESIS

En el Capítulo 2 se describe a los surfactantes, sus aplicaciones en la industria y el tipo de micelas que se forman dependiendo del medio: acuoso u orgánico. En el Capítulo 3 se describe de manera detallada el método de simulación computacional DPD. En el Capítulo 4 se detalla el diseño de los surfactantes para la encapsulación de aceites o aguas, dependiendo del medio en el que se encuentren, donde la concentración (C), longitud de persistencia (L_p) formen estos agregados. En este capítulo se muestran las interacciones de la fuerza angular, así como las interacciones paramétricas para el agua, el aceite, la cabeza, la cola.

Así como se detalla el análisis y discusión de los resultados obtenidos para el sistema acuoso se muestran los perfiles de densidad y la función de distribución radial, y el sistema orgánico tienen perfiles de densidad y coeficiente de auto – difusión. Para el Capítulo 5 se detalla la comparación de ambos surfactantes para obtener las conclusiones y que tan eficientes son para la encapsulación de aceites, desde el método DPD. Y finalmente agrego 3 Apéndices: en el A detallo las unidades reducidas que utilicé para el método de simulación DPD, para el B y C se indica un breve resumen de mis dos artículos ya publicados.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 SURFACTANTES

Un surfactante está compuesto por dos partes: cabeza (parte hidrófila) la cual se va al agua y la cola (parte hidrófoba), esta es una cadena carbonada hecha de hidrocarburos ya que son la parte orgánica, como se muestra en la Figura 2.1. Estos son agentes de humectación que bajan la tensión superficial de un líquido y permiten más fácil dispersión [9], un claro ejemplo es el dodecilsulfato sódico. Los surfactantes tienen la característica de adsorberse en la superficie e interfaz, además de tener propiedades fundamentales como: la capacidad de adsorberse en interfaces y formar estructuras organizadas [9]. Las diferentes interfaces son:

- Vapor-Sólido
- Líquido-Sólido
- Sólido-Sólido
- Líquido-Vapor
- Líquido-Líquido

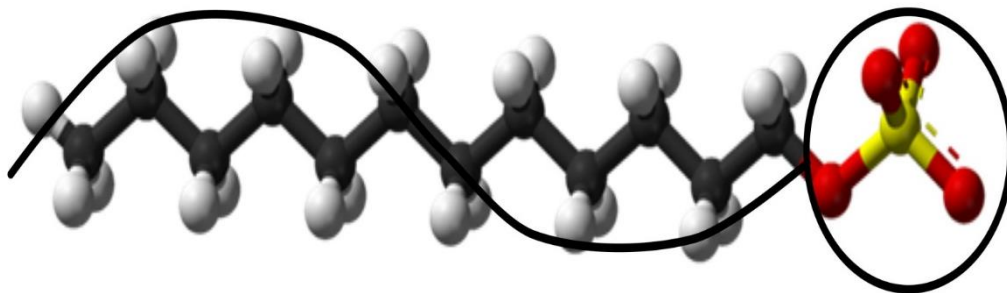


Figura 2.1 Surfactante o también llamado tensioactivo formado por cabeza y cola, tomada de la referencia 9 y adaptada.

Estos son parte importante de la vida cotidiana y tienen diversas aplicaciones en la industria como: farmacéuticas, pinturas, lubricantes, en el área cosmética se encuentran las cremas hidratantes o protectores con rayos UV, biorremediación [10], medicina [11, 12], agricultura [13]. Esto es porque están compuestas de aceite que se dispersa en el agua; en cuidado del hogar, industria textil, industria alimentaria, detergentes, en la industria petrolera, como emulsionante, espumante,

inhibidor de corrosión, dispersante, humectante, etc.; los surfactantes pueden presentar facilidad de fabricación y costo [14].

Para la recuperación de hidrocarburos se hicieron muchos estudios a partir del siglo XX. El objetivo para mejorar esta recuperación ha sido el desarrollo de un surfactante para los yacimientos de arsénica y estos ayuden a disminuir la tensión interfacial y la humectabilidad para los reservorios [15].

Para poder extraer el petróleo que se adsorbe en las rocas se requieren de métodos más eficientes; se utiliza un surfactante el cual ayudará a humectar la superficie y creará una película de aceite [16, 17].

El objetivo de un surfactante es optimizar el proceso dependiendo de las condiciones en las que se varían. La tensión interfacial que existe entre el petróleo y la fase acuosa tiene una presión diferencial con una longitud dada. Para la extracción mejorada se necesita de 100 a 1000 veces la tensión interfacial por cada número de componentes que se le agrega al agua de inyección con agentes químicos [18, 19].

2.2 MICELAS

Se le llama micela a los primeros agregados de surfactantes en solución que se forman como lo muestra la Figura 2.2, en donde se muestran dos tipos de micelas: directas e inversas. Si el tipo de agregado es una micela directa se forma en un medio acuoso, si el agregado es una micela inversa esta se forma en un medio orgánico [9]. Hasta que se alcance una concentración micelar crítica (CMC) óptima, la solubilidad siempre estará baja antes de la CMC está aumenta con la concentración del surfactante. La micela es penetrada por el hidrocarburo debido a su concentración micelar crítica; por experimentos de dispersión y auto difusión de la micela se puede conocer el tamaño de la micela. El número de agregación de micelas es una característica importante [9].

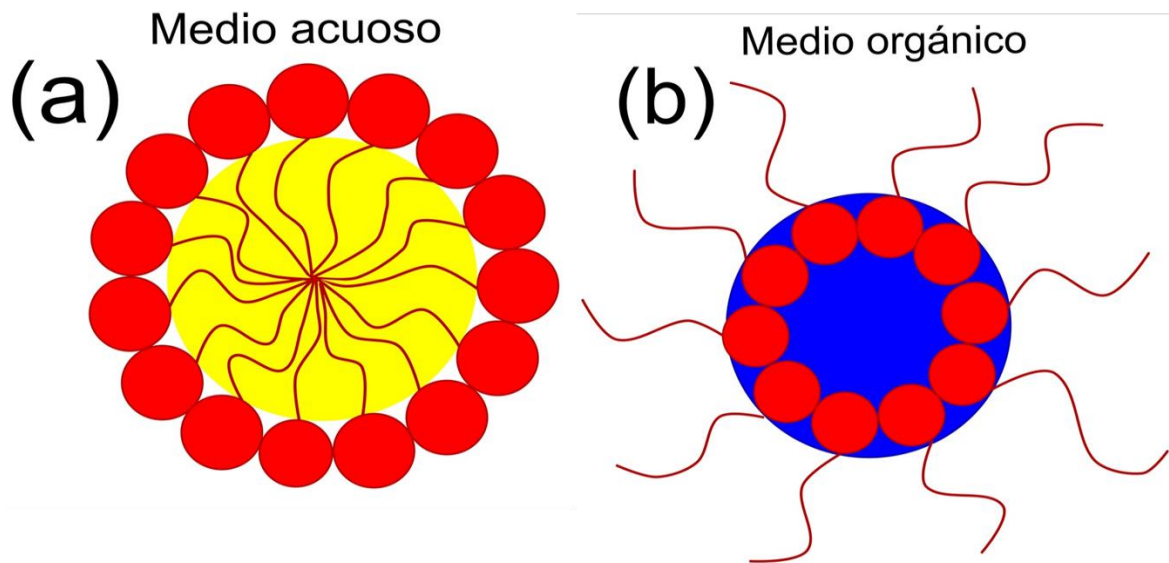


Figura 2.2 Tipos de micelas: (a) Micelas directas, (b) Micelas inversas. Los círculos rojos representan las cabezas de los surfactantes y las líneas rojas representan sus colas.

2.3 INTRODUCCIÓN A DINÁMICA DE PARTÍCULAS DISIPATIVAS (DPD)

Hoogerbrugge y Koelman en 1992 fueron los primeros en publicar artículos sobre el método dinámica de partículas disipativas (DPD). Este fue desarrollado para el estudio de fluidos complejos y fenómenos hidrodinámicos de manera intuitiva [20]. DPD ha estudiado las propiedades hidrodinámicas en diferentes sistemas, además del comportamiento de las partículas de un sistema a un largo tiempo [21].

Las ecuaciones de Newton rigen el movimiento de las partículas de un fluido en DPD, en dinámica molecular (DM) se ocupan este tipo de métodos. En DPD es más específico, ya que la interpretación de la fuerza entre las partículas y la forma específica de las fuerzas entre partículas implica fuerzas entre secciones de fluido [21, 22]. DPD es también llamado de grano grueso y tiene la característica de tener una fuerza de disipación y otra aleatoria. A este se le realizan ciertas modificaciones para la distribución de Gibbs de equilibrio, la cual satisface una relación con el teorema fluctuación – disipación [22].

En DPD las partículas no tienen moléculas individuales o átomos dentro del sistema, ya que cada una de ellas tiene movimiento y posición de una región del fluido. Para estos sistemas a escalas de longitud mesoscópica se toma en cuenta esta construcción de grano grueso [22]. En el cual se realizan simulaciones que contienen granos dependiendo que estructura química sea y que los parámetros de interacción de la fuerza conservativa dependan de ello [22].

En DPD los sistemas contienen partículas (N), cada una de estas partículas contiene su propio vector de posición (r_i) y momento (p_i), teniendo una masa (m), como se muestra en la Figura 3.1. Suponemos una misma masa $m_i = m$, donde también se usarán velocidades de cada partícula v_i , para todas las partículas las cuales están definidas mediante la definición normal del momento $p_i = mv_i$ [23, 24].

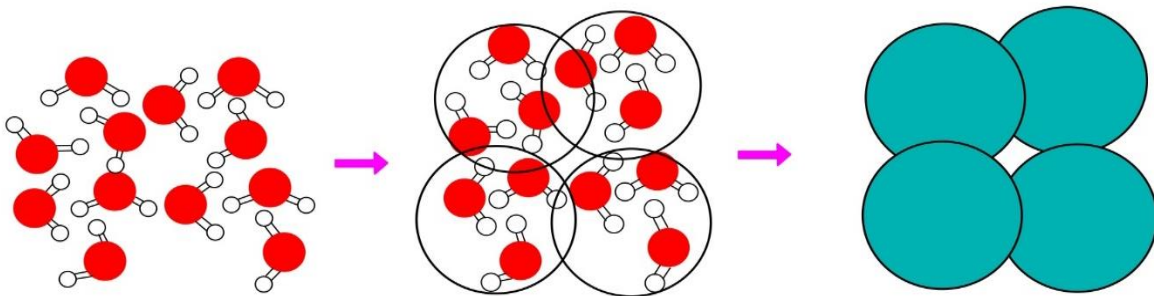


Figura 2.3 Representación esquemática de un fluido simple de agua de grano grueso en DPD.

2.3.1 FUERZAS EN DPD

En DPD la fuerza de una partícula está representada por la suma de tres fuerzas: conservativa, disipativa y aleatoria, como se muestra en la siguiente ecuación [25, 26]:

$$F_i = \sum_{j \neq i} [F^C(r_{ij}) + F^D(r_{ij}) + F^R(r_{ij})] \quad (2.1)$$

La fuerza conservativa está representada por una fuerza de repulsión la cual decae linealmente, como se muestra en la siguiente ecuación [25, 26]:

$$\vec{f}^c = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - r_{ij}/r_c\right) \hat{r}_{ij} & \text{si } r_{ij} \leq r_c \\ 0 & \text{si } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2.2)$$

donde a_{ij} es el parámetro de la fuerza máxima que alcanzan las partículas i -ésima y j -ésima y r_c es el radio de corte La fuerza disipativa está representada por una fuerza de fricción como lo dice la siguiente ecuación [25, 26]:

$$\vec{f}^D(r_{ij}, v_{ij}) = -\gamma \omega^D(r_{ij}) (\vec{v}_{ij} \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij} \quad (2.3)$$

donde ω^D es el coeficiente de fricción en relación con la distancia, mientras γ es el coeficiente que controla la intensidad de la fuerza de fricción. La fuerza aleatoria es [27, 28]:

$$\vec{f}^R(r_{ij}) = -\sigma \omega^R(r_{ij}) \xi_{ij} \hat{r}_{ij} \quad (2.4)$$

donde σ es la magnitud de fuerza aleatoria que hay entre las partículas DPD, $\omega^R(r_{ij})$ es la variación de la fuerza aleatoria en relación con la distancia y $\xi_{ij} = \xi_{ji}$ es un número aleatorio. Esto no tiene alguna relación con las partículas a diferentes tiempos y se obtiene una distribución unitaria, como se muestra en la siguiente ecuación [29, 30]:

$$\langle \xi_{ij}(t) \rangle = 0 \quad (2.5)$$

$$\langle \xi_{ij}(t) \xi_{il}(t') \rangle = \delta(t - t') (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (2.6)$$

2.3.2 FUERZAS DE ENLACE

Adicionalmente existen dos fuerzas que manipulan los enlaces, las cuales son: la fuerza de resorte (F^S) y la fuerza angular (F^A). A continuación, se dan los pormenores de cada ecuación y como están conectados uno a otro. Cada grano consecutivo en una cadena está conectado por un resorte Hookeano como se indica a continuación [29, 30]:

$$F_i^S = -\frac{\partial U^S}{\partial r_i} \quad U^S = \sum_i \frac{1}{2} k_S (r_i - r_0)^2 \quad (2.7)$$

donde U^S es el potencial de enlace total, r_0 es la distancia de equilibrio y k_S es la constante del resorte [29, 30], mientras las interacciones angulares entre granos consecutivos en una cadena son modeladas mediante la siguiente fuerza armónica [31 – 33]:

$$F_i^A = -\frac{\partial U^A}{\partial \theta_i} \quad U^A = \sum_i \frac{1}{2} k_A (\theta_i - \theta_0)^2 \quad (2.8)$$

donde U^A es el potencial angular, θ_0 es el ángulo de equilibrio y k_A es la constante del resorte angular.

2.4 DEFINICION DE PERFILES DE DENSIDAD

El perfil de densidad está definido como el número de partículas promedio por unidad de volumen para sistemas tridimensionales. La caja de simulación es considerada cúbica de cada lado $L_x = L_y = L_z$. Después se dividirá la caja de simulación a lo largo del eje, las divisiones son de Δz y se promedia el número de partículas por división [34]. Para el cálculo de la densidad local de partículas a la posición se le relaciona con:

$$\rho(z) = \frac{N_{Par}(z, z\Delta z)}{A\Delta z} \quad (2.9)$$

Donde N_{par} es el número de partículas en la caja de simulación, z es el eje en el que se calculan las partículas y $A\Delta z$ es el volumen de la rebanada de tamaño Δz , como se muestra en la Figura 3.2:

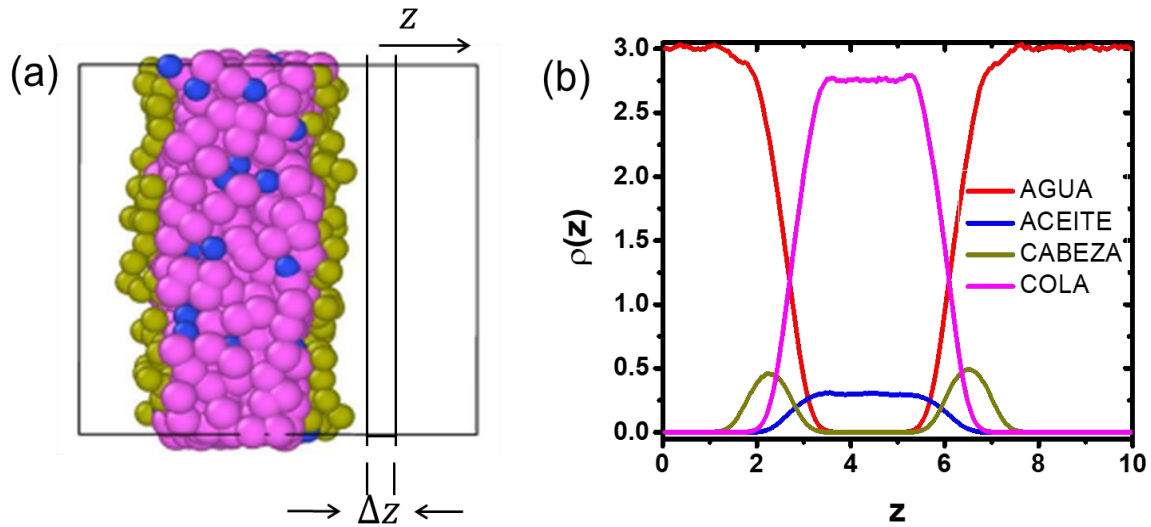


Figura 2.4 (a) Imagen de un sistema en el que se muestra cada componente y como obtener un perfil de densidad (b) Representación esquemática del perfil de densidad de un sistema en donde se muestra cada componente.

2.5 DEFINICIÓN DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL $g(r)$

La función de distribución radial se define como la probabilidad de tomar una partícula de referencia, a una distancia r con espesor de las distintas partículas alrededor de esta. En la $g(r)$ se integra la función de distribución configuracional sobre la posición de las partículas que se encuentran alrededor. La ecuación que la define matemáticamente sería [34]:

$$g(r) = \frac{N(r, \Delta r)}{\frac{4}{3}\pi\rho[r^3 - (r + \Delta r)^3]} \quad (2.10)$$

donde ρ es la densidad de las partículas, N es el número veces que hay entre las partículas, r y Δr es radio de partícula y espesor, respectivamente [34]. En la Figura 3.3 vemos como es el ordenamiento de las partículas en cada sección, en la gráfica se muestran los picos que son las intensidades que tiene el fluido y la estructura; mientras que a largas distancias se homogeniza, es decir ya no hay estructura [34].

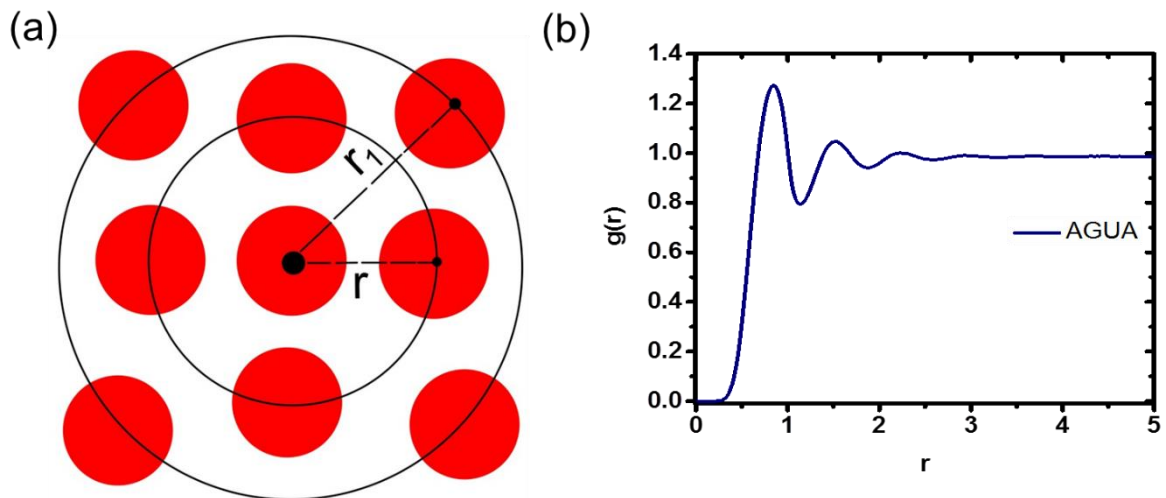


Figura 2.5 (a) Imagen que muestra la distancia que hay entre partícula y partícula de cada cascarón en una función de distribución radial, (b) Representación de un fluido simple del ordenamiento de partículas en DPD.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA Y RESULTADOS

En este capítulo se analizan los resultados en la formación de agregados: micelas directas e inversas, a diferentes concentraciones, en las que se encuentran los perfiles de densidad, imágenes del sistema, las funciones de distribución radial, diferentes longitudes de persistencia y el coeficiente de auto – difusión, que se detallan a continuación.

3.1 FORMACIÓN DE AGREGADOS (MICELAS DIRECTAS)

Se modeló un sistema donde el HT5 es un surfactante lineal formado por una cabeza polar y una cola no polar constituida por cinco perlas. Mientras el HT9 se forma por una cabeza polar y una cola no polar constituida por nueve perlas como se muestra en la Figura 3.1, para poder desarrollar la simulación adecuada y que este encapsule los aceites, similar a la referencia [35].

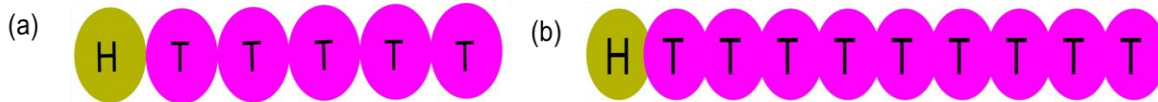


Figura 3.1 Representación esquemática de los surfactantes lineales. (a) HT5, (b) HT9.

Se realizaron simulaciones con cantidades que se expresan en unidades DPD reducidas, estas se realizan bajo el ensamble canónico (densidad y temperatura constantes), con un tamaño de caja $l_x^* = l_y^* = l_z^* = 10$ a condiciones periódicas en las seis caras de la caja [35]. Tiene un número total DPD de 3,000 partículas, por lo tanto, la densidad reducida es $\rho^* = 3$, se imprime cada 1,000 pasos (Δt) con un total de 10,000 pasos en cada bloque; $\Delta t = 0.02$, un $k_S = 100$ y un $r_0 = 0.7$ (ecuación 2.6). Podemos encontrar en el Apéndice A las unidades reducidas, en donde en la tabla A.1 se pueden convertir estas en unidades reales.

Los parámetros de interacción de las fuerzas conservativas de la simulación están enumerados como se ve en la Tabla 3.1 los cuales fueron obtenidos del trabajo realizado por E. Mayoral y colaboradores [35]. Las simulaciones se corrieron a 20 bloques, en estas se necesitaron 10 bloques para la fase de equilibrio y 10 para la fase de producción. Los resultados de la simulación se analizan a detalle más adelante.

Tabla 3.1 Parámetros de interacción a_{ij} entre los grupos agua, aceite, cabeza y cola.

a_{ij}	AGUA	ACEITE	CABEZA	COLA
AGUA	78.3	140.0	50.0	140.0
ACEITE		78.3	140.0	78.3
CABEZA			78.3	140.0
COLA				78.3

3.1.1 PERFILES DE DENSIDAD

En el análisis de perfiles de densidad del sistema, se muestran la formación de agregados, donde las colas del surfactante y el aceite se siguen muy de cerca como se esperaba, mientras que las cabezas rodean a estos agregados [37]. Vemos como la formación de agregados ocurre claramente y se encapsulan todos los aceites del sistema, en todos los casos. En la Figura 3.2 (a) se muestran los perfiles de densidad del sistema que contiene 4% p/p de surfactante HT5, con una relación molecular aceite/HT5 de 1:1, donde vemos como hay un máximo (línea rosa) el cual indica que se encuentra la micela en movimiento en la simulación, podemos ver como a baja concentración hay formación de micelas esféricas, para este surfactante de longitud corta. En la Figura 3.2 (b) se encuentra la imagen del sistema donde vemos la formación de la micela que muestra la encapsulación de las colas con los aceites.

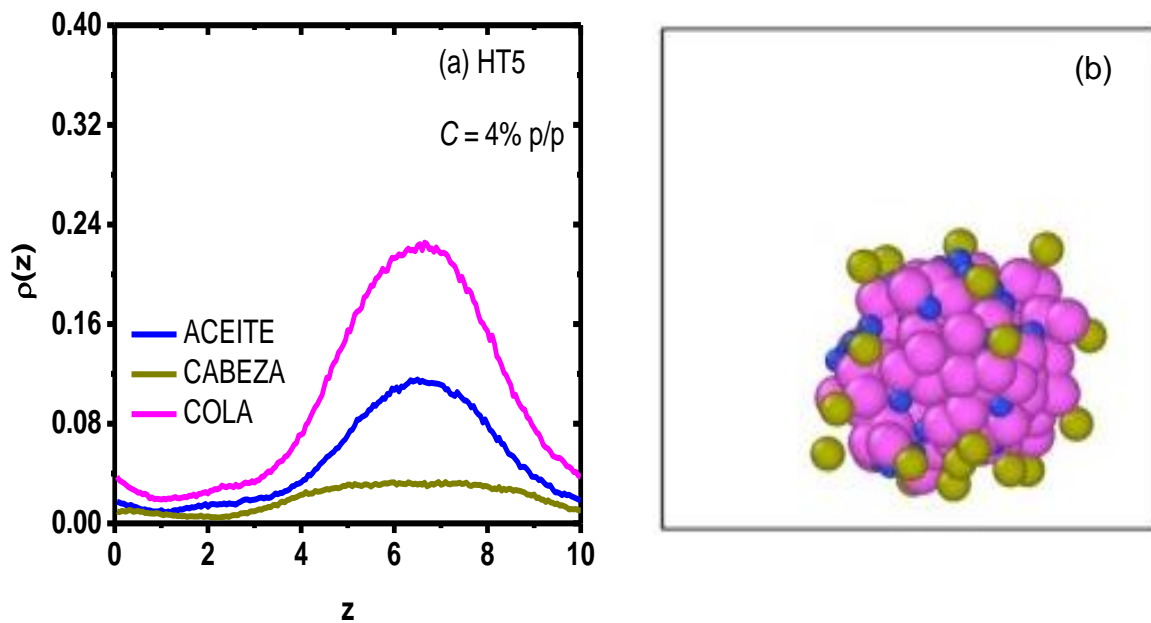


Figura 3.2 (a) Gráficas de perfiles de densidad donde se muestran cada componente del sistema el cual fue simulado a 20 bloques. (b) Imagen de la micela donde se encuentran los aceites y los surfactantes del sistema. Este sistema está formado por $C = 4\%$ p/p HT5, $C = 95.34\%$ p/p agua y $C = 0.66\%$ p/p de aceite.

Por otra parte, a alta concentración ($C = 20\%$ p/p), en la Figura 3.3 (a), se muestra el perfil de densidad, donde hay formación de agregados en forma tubular. La micela se encuentra en movimiento en la caja de simulación, por lo que no tocan cero en la gráfica y las cabezas rodean al agregado. Vemos que a alta concentración a diferencia de la baja concentración como el agregado cambia de forma, en la Figura 3.3 (b) se muestra una imagen del sistema, en donde se ve la formación del agregado tubular entre el aceite y el surfactante [36]. Comparando ambas concentraciones, vemos que las colas del surfactante encapsulan todo el aceite en ambos casos, hay formación de agregados y a baja es una micela esférica, mientras que a alta es una micela tubular, esto quiere decir que entre más concentración haya, se formarán diferentes tipos de agregados.

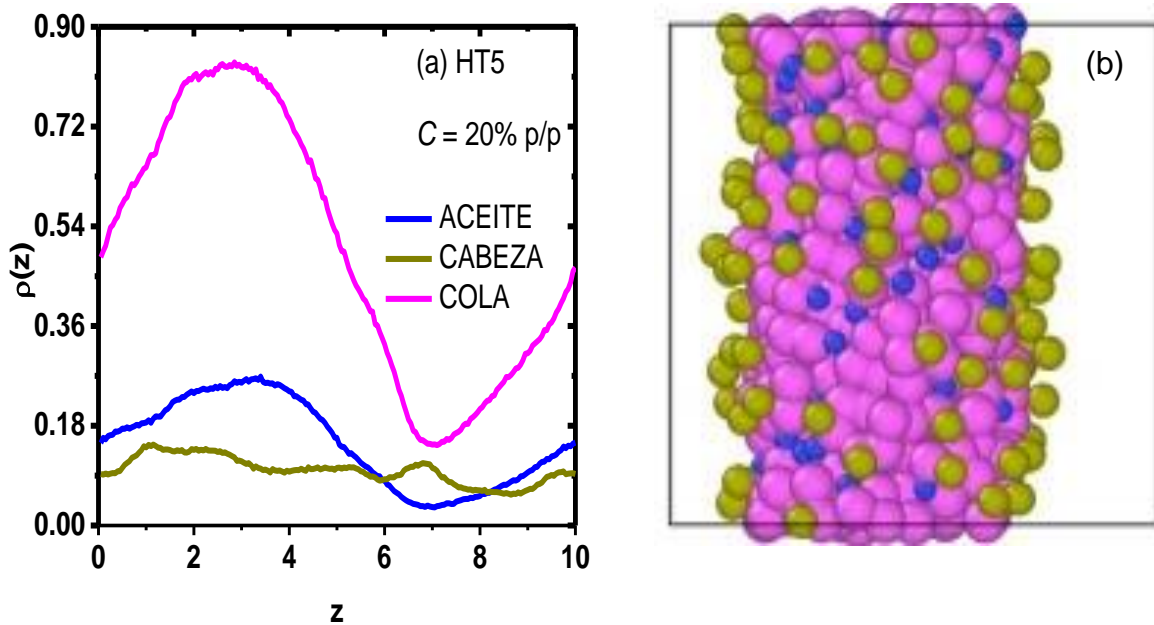


Figura 3.3 (a) Gráficas de perfil de densidad donde se muestran cada componente del sistema, el cual fue simulado a 20 bloques. (b) Imagen de la formación de la micela tubular donde se encuentran aceite y surfactante. En este sistema está formado por $C = 20\%$ p/p HT5, $C = 76.67\%$ p/p agua y $C = 3.33\%$ p/p de aceite.

Ahora hablaremos de los perfiles de densidad del surfactante HT9 a baja concentración ($C = 6.66\%$ p/p) Figura 3.4 (a), donde vemos máximos al principio y al final de la gráfica, que es donde se encuentran en movimiento los agregados. Podemos ver que las cabezas que rodean a estos agregados no tocan 0 en la gráfica y vemos que este agregado es esférico. En la Figura 3.4 (b) se muestra la imagen donde se representa la formación del agregado entre el aceite y el surfactante, confirmando lo dicho anteriormente.

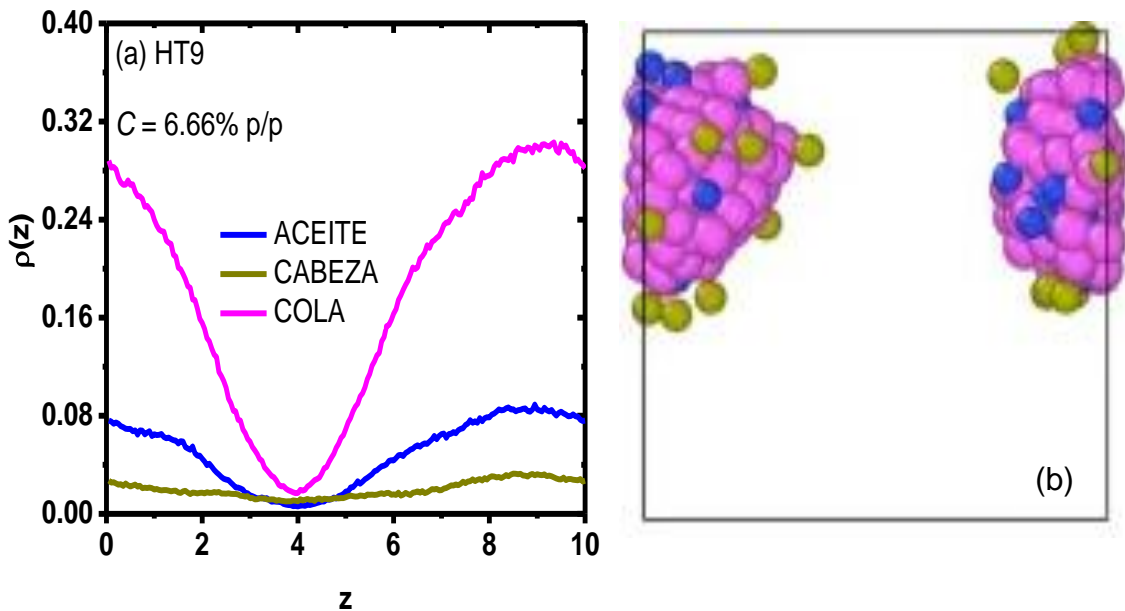


Figura 3.4 (a) Gráfica de perfiles de densidad donde se muestra cada componente del sistema, el cual fue simulado a 20 bloques. (b) Imagen de la formación de la micela esférica donde se encuentran aceite y surfactante. En este sistema está formado por $C = 6.66\%$ p/p HT9, $C = 92.68\%$ p/p agua y $C = 0.66\%$ p/p de aceite.

Finalmente, en la Figura 3.5 (a) se muestran los perfiles de densidad del surfactante HT9 a alta concentración ($C = 33.33\%$ p/p), donde vemos la formación de agregados la cual es una membrana a esta concentración. Vemos como las colas se encuentran en medio, mientras que las cabezas rodean a estas colas y los aceites son encapsulados por las colas. Mientras en la Figura 3.5 (b) se muestra una imagen, en la cual muestra este agregado formando una membrana siendo encapsulado el aceite por todas las colas y las cabezas estando a los lados de estas, formando así esta membrana. Así podemos ver que, en ambos casos, baja y alta concentración haya formación de agregados siendo encapsulados todos los aceites por las colas [36]. Comparando ambos surfactantes, vemos que a bajas concentraciones la formación de agregados es esférica, mientras que a altas concentraciones es distinta (tubular para HT5 y membrana para HT9).

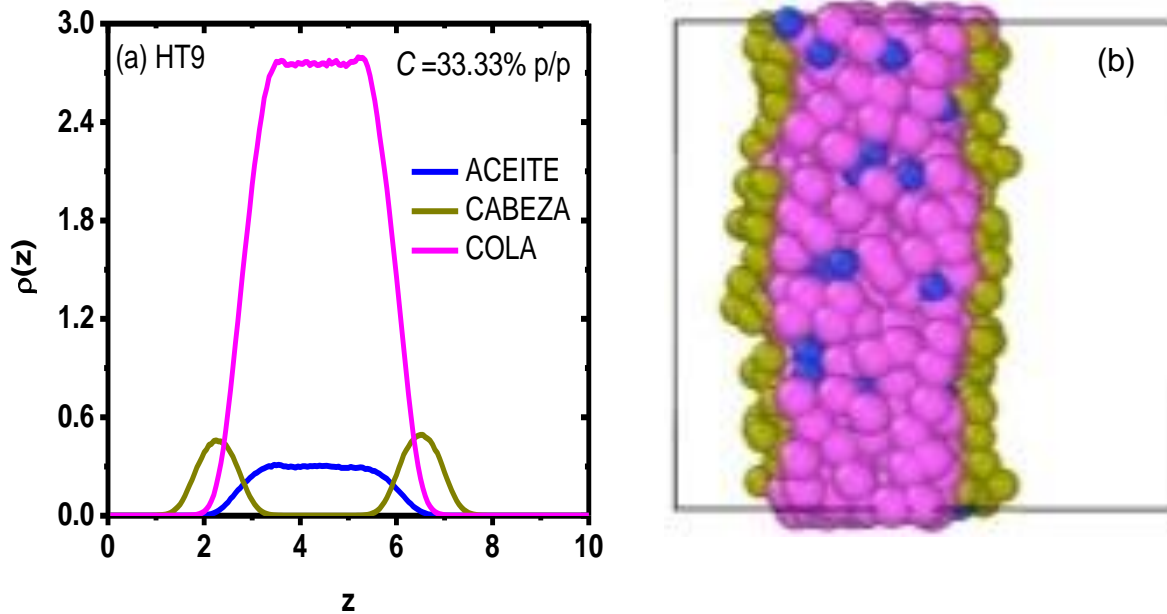


Figura 3.5 (a) Gráfica de perfiles de densidad donde se muestra cada componente del sistema, el cual fue simulado a 20 bloques. (b) Imagen de la formación de la membrana donde se encuentran aceite y surfactante. En este sistema está formado por $C = 33.33\%$ p/p HT9, $C = 63.34\%$ p/p agua y $C = 3.33\%$ p/p de aceite.

En la Figura 3.6 se muestra un conjunto de imágenes correspondientes a cada uno de los sistemas simulados, se ve como se produce la formación de agregados a través del aceite – surfactante. Vemos como a bajas concentraciones en ambos surfactantes se forman micelas esféricas. Mientras que a altas concentraciones para el HT5 se formó una micela tubular y en HT9 se forma una membrana.

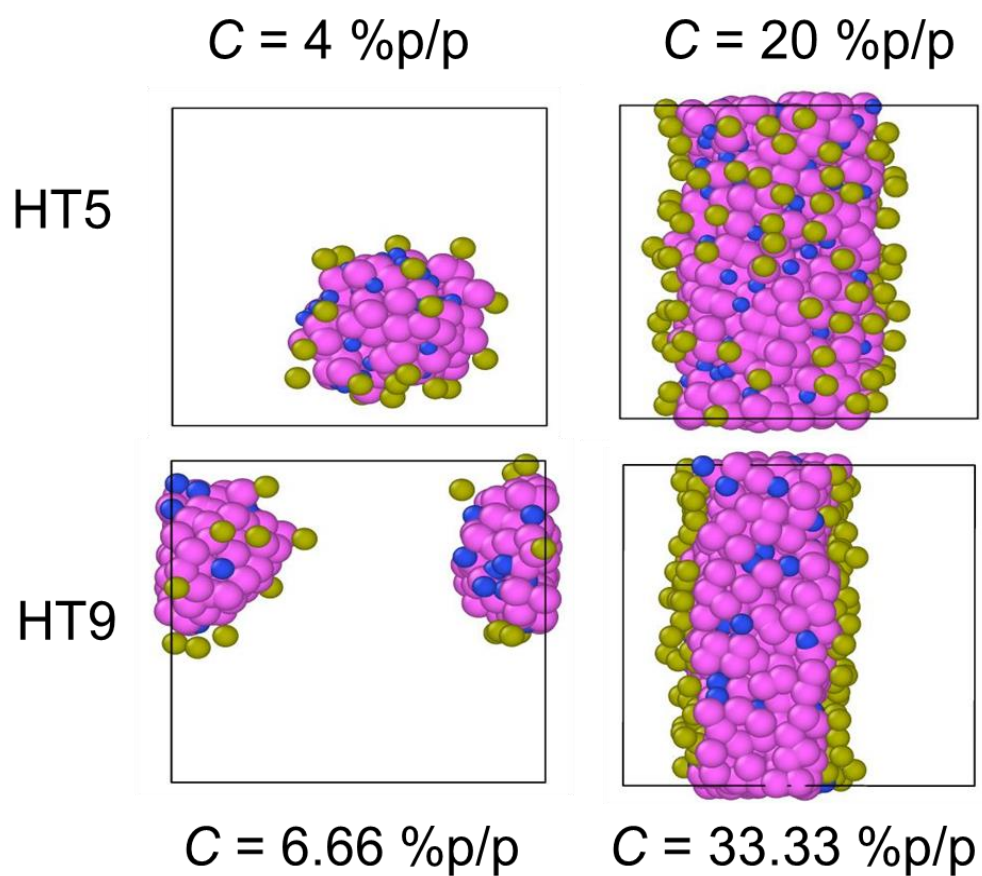


Figura 3.6 Imágenes del sistema estudiado a baja y alta concentración, para ambos surfactantes, los cuales nos muestra la formación de agregados en cada uno de estos.

3.1.2 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL $g(r)$

Para las gráficas de función de distribución radial ($g(r)$) comparamos ambos surfactantes con ambas concentraciones en la Figura 3.7, para (a) agua – cabeza vemos que a distancias cortas ambos surfactantes con ambas concentraciones tienen intensidades parecidas [37]. Pero vemos que para el HT9 a alta concentración es mucho más intensa ya que tiene mejor estructuración.

Mientras que en las $g(r)$ (b) cabeza – cola vemos que a distancias cortas los dos surfactantes de menor concentración es parecida, pero la que tiene mayor intensidad es el HT5 ya que tienen mejor orden de corto alcance. Mientras que a mayor concentración es menos intensa a cortas distancias debido a la estructura que tienen [38].

Por lo que para (c) aceite – cola vemos que a distancias cortas ambas $g(r)$ de surfactante a menores concentraciones tienen intensidades parecidas, pero vemos que en el caso de los HT5 es de mayor intensidad ya que su distribución es muy compacta. Mientras que a mayor concentración ambos surfactantes tienen menor intensidad, pero vemos que el HT9 tiene una intensidad menor ya que su distribución es uniforme [38].

Y finalmente para (d) agua – aceite vemos que a distancias cortas su distribución espacial en los sistemas de menor concentración de surfactantes es igual, ya que su estructura es igual por el ordenamiento a corto alcance. Mientras que a mayor concentración en ambos surfactantes es menos intensa a cortas distancias, pero el que ligeramente tiene mejor intensidad es el HT9 ya que el orden a corto alcance es mejor [39].

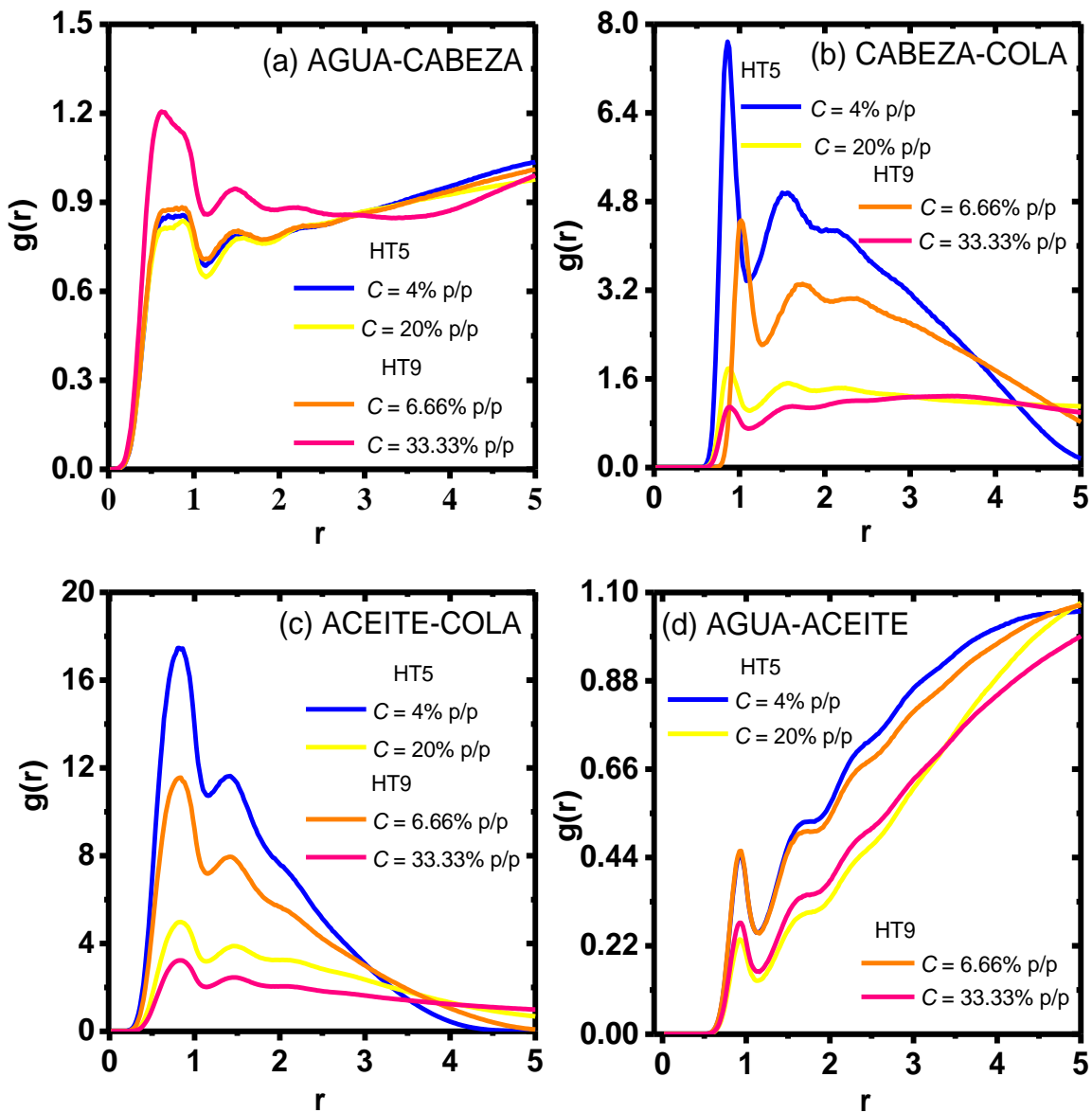


Figura 3.7 Comparación de las funciones de distribución radial, para las distintas concentraciones: (a) agua – cabeza, (b) cabeza – cola, (c) aceite – cola, (d) agua – aceite.

3.2 MICELAS INVERSAS

Para los sistemas en medio orgánico se ocuparon los surfactantes lineales: HT5 que está formado por una cabeza polar y una cola no polar constituida por cinco perlas y el HT9 está formado por una cabeza polar y una cola no polar constituida por nueve perlas, como se muestra en la Figura 3.8, para poder desarrollar la simulación adecuada y que estos encapsulen las aguas y sean portadoras de moléculas acuosas [40].

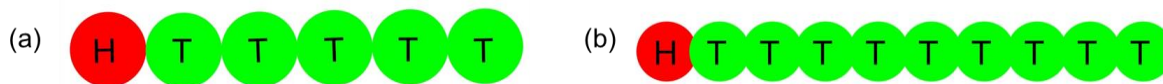


Figura 3.8 Representación esquemática de los surfactantes lineales: (a) HT5, (b) HT9.

Se realizan simulaciones con cantidades que se expresan en unidades DPD reducidas, estas se realizan bajo el ensamble canónico (densidad y temperatura constantes), con un tamaño de caja $l_x^* = l_y^* = l_z^* = 17.09$ a condiciones periódicas en las seis caras de la caja de simulación [40]. Tiene un número total de 15,000 partículas DPD, por lo tanto, la densidad reducida es $\rho^* = 3$, $m_i = 1$, un $k_B T = 1$ y un $r_c^* = 1$. Mientras las constantes de las fuerzas disipativas y aleatorias son: $\gamma = 4.5$ y $\sigma = 3$, respectivamente. Podemos encontrar en el Apéndice A las unidades reducidas, en donde en la tabla A.1 se pueden convertir estas en unidades reales.

Los parámetros de interacción de la fuerza conservativa de la simulación están enlistados como se ve en la Tabla 3.2 los cuales fueron utilizados en el trabajo de la referencia [40]. Las simulaciones se corrieron durante 50 bloques con 10,000 pasos de tiempo, en cada simulación se utilizaron 25 bloques para la fase de equilibrio y 25 para la fase de producción [40]. Los resultados de la simulación se analizan a continuación.

Tabla 3.2 Parámetros de interacción a_{ij} entre los grupos agua, aceite, cabeza y cola.

a_{ij}	AGUA	ACEITE	CABEZA	COLA
AGUA	78.3	140.0	50.0	140.0
ACEITE		78.3	140.0	78.3
CABEZA			90	78.3
COLA				78.3

La longitud de persistencia L_p es una propiedad mecánica con la cual se cuantifica el nivel de rigidez del surfactante. Los surfactantes HT5 y HT9 para los sistemas en solventes orgánicos se estudiaron en función de esta y se calcula como se muestra a continuación [40]:

$$L_p = \frac{-r_0}{\ln \left[\coth(k_A) - 1/k_A \right]} \quad (3.1)$$

En la Tabla 3.3 se muestran los parámetros de interacción del enlace angular k_A y sus longitudes de persistencia. Todos estos parámetros se encuentran en unidades reducidas, $r_0 = 0.7$, $k_S = 100.0$ y $\theta_0 = 180.0$ para todos los casos para este sistema (ecuaciones 2.7 y 3.1).

Tabla 3.3 Parámetros de interacción para el enlace angular (k_A) y longitudes de persistencia (L_p) de menor a mayor, respectivamente en unidades reducidas.

k_A	2	5	10	20	100
L_p (nm)	0.728	2.028	4.292	8.816	44.994

3.2.1 PERFILES DE DENSIDAD

Ahora comenzaremos estudiando los perfiles de densidad de las micelas inversas, donde se muestra la formación de agregados a baja y alta L_p , y las diferencias en la auto – asociación de agua - surfactante. Las colas del surfactante y el agua se encuentran muy cerca cómo se esperaría, mientras que las colas rodean a estos agregados [40]. Vemos como la formación de agregados ocurre claramente y se encapsulan todas las aguas del sistema, en todos los casos. En la Figura 3.7 (a) se muestran los perfiles de densidad del sistema agua – HT5 a baja longitud de persistencia (L_p), en el que se muestra la formación de agregados, en donde el número máximo es dos. Para micelas inversas el agua es encapsulada dentro del núcleo de los agregados, donde también se encuentran los grupos polares de los surfactantes. En la Figura 3.7 (b) se muestra una imagen del sistema, donde hay formación de agregados entre el agua y el surfactante, en el cual las cabezas están sumergidas en el agua, mientras que las colas rodean al agregado.

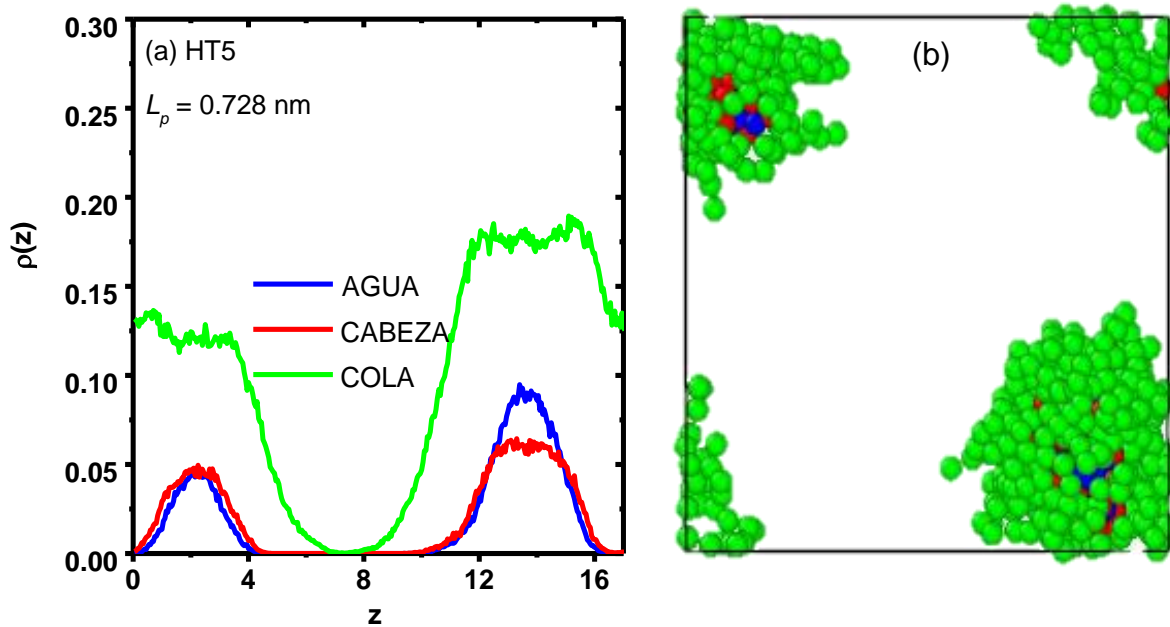


Figura 3.7 (a) Perfiles de densidad donde se muestra cada componente del sistema. También se muestra una imagen de la simulación donde se encuentran las aguas y los surfactantes del sistema, a baja L_p [40].

A alta L_p vemos en los perfiles de densidad de la Figura 3.8 (a) como se encuentra un máximo donde se localiza la micela inversa, la cual está en movimiento y es más rígida, comparada con las micelas formadas por surfactantes de baja L_p (ver Figura 3.7 (a)). Comparando ambas L_p vemos que el número de agregados va disminuyendo, como se dijo a baja L_p hay dos micelas inversas mientras a alta L_p hay una micela inversa. En la imagen de la Figura 3.8 (b) se muestra la formación de la micela inversa entre el agua y el surfactante, donde las colas (perlas verdes) están rodeando la micela, mientras que las cabezas (perlas rojas) encapsulan el agua (perlas azules).

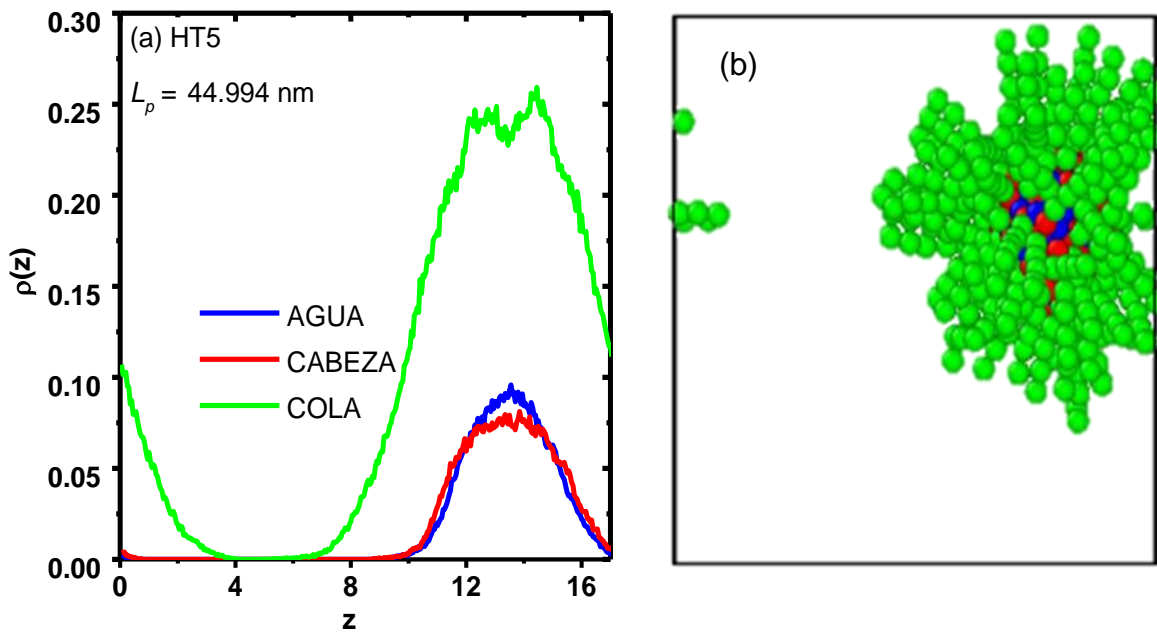


Figura 3.8 (a) Perfiles de densidad donde se muestra cada componente del sistema. (b) imagen de la simulación donde se encuentran las aguas y los surfactantes del sistema, a alta L_p [40].

Para el surfactante HT9 comenzaremos por analizar los perfiles de densidad a baja L_p los cuales se muestran en la Figura 3.9 (a), donde se ve la formación de agregados, en la gráfica no hay una claridad de cuantas micelas se forman ya que estas se aglomeran y se encuentran en movimiento. Se muestra como las cabezas encapsulan las aguas y estas micelas inversas son rodeadas por las colas, en la imagen de la Figura 3.9 (b) se muestra formación de las micelas inversas entre el agua y el surfactante, las cuales son aproximadamente 4 – 5 micelas inversas [40].

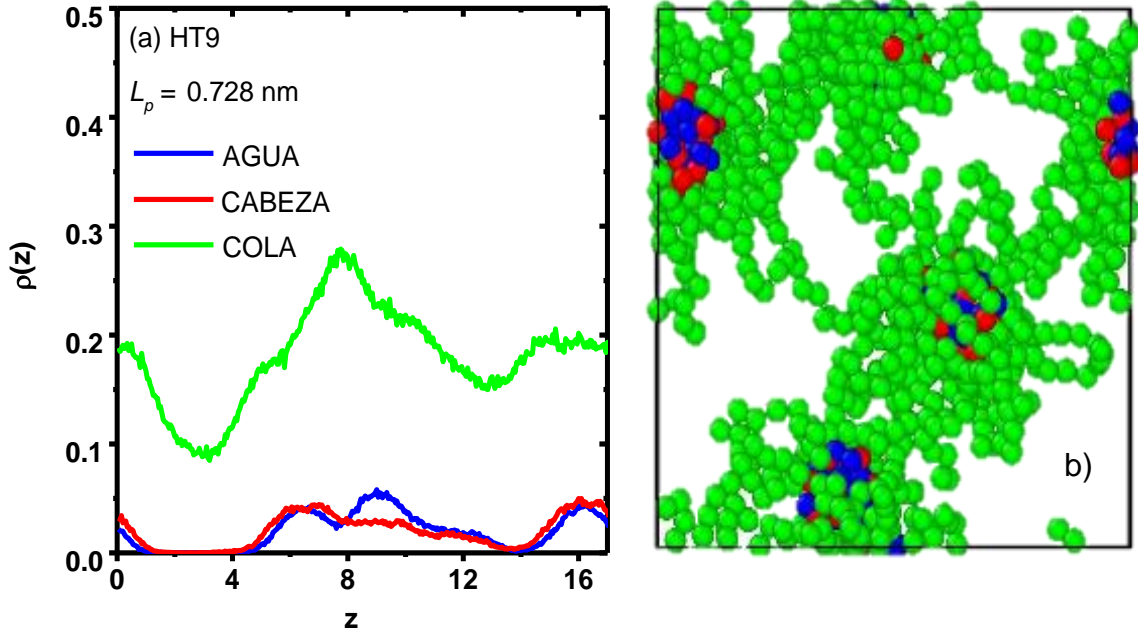


Figura 3.9 (a) Perfiles de densidad donde se muestra cada componente del sistema. (b) Imagen de la simulación donde se encuentran las aguas y los surfactantes del sistema, a baja L_p [40].

Finalmente se muestran los perfiles de densidad de los sistemas con surfactante HT9 a alta L_p en la Figura 3.10 (a). Se ve que hay dos máximos donde se ve claramente la formación de agregados, en el sistema. En la Figura 3.10 (b) se muestra una imagen del sistema, en la cual se forman dos micelas inversas entre el agua y el surfactante, una más grande que la otra, teniendo una estabilidad. Comparando ambas L_p vemos como a bajas hay mayor formación de agregados, mientras que a altas disminuye. Comparando ambos surfactantes vemos que en ambos casos el número de agregados disminuye, no así su estabilidad, ya que el HT9 es mucho más estable que el HT5, ya que el nivel de rigidez afecta la formación de estos agregados [40].

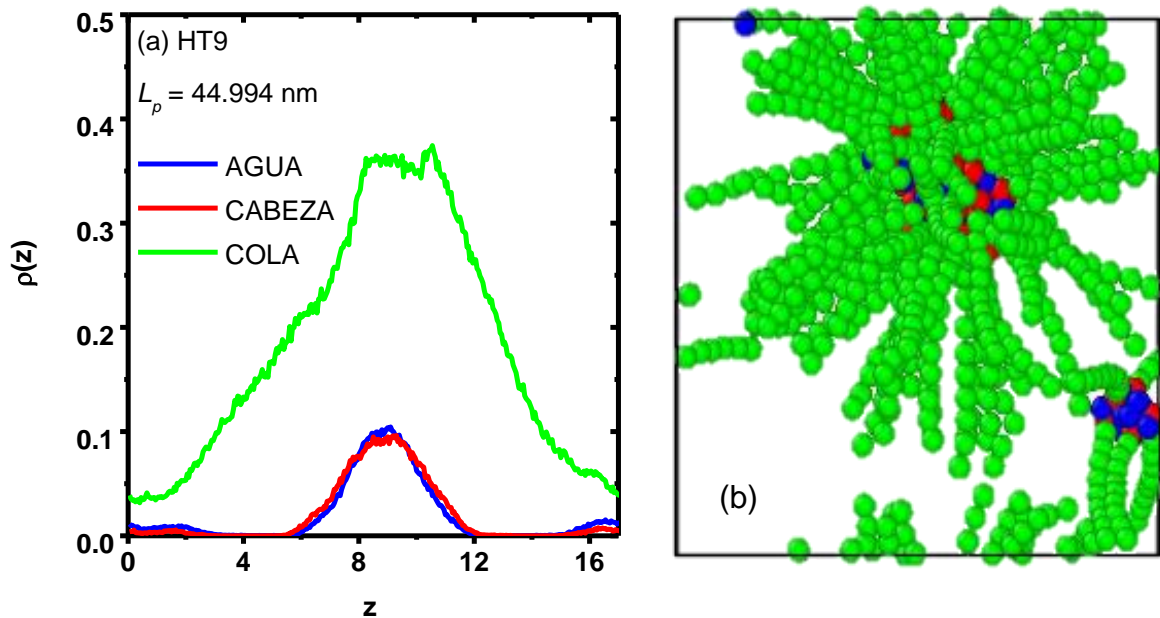


Figura 3.10 (a) Perfiles de densidad donde se muestra cada componente del sistema. (b) Imagen de la simulación donde se encuentran las aguas y los surfactantes del sistema, a alta L_p [40].

En la Figura 3.11 se muestran las imágenes de cada sistema simulado, donde se produce la formación de micelas compuestas por agua – surfactante. Vemos como a bajas longitudes de persistencia en ambos surfactantes se forman más micelas inversas. Mientras que a altas longitudes de persistencia para el HT5 se forma una micela inversa y para el surfactante HT9 se forman dos micelas inversas [40].

El número de micelas inversas formadas dependen de la L_p , teniendo una relación fija de agua – surfactante. Se muestran que para el surfactante HT9 a $L_p = 0.728 \text{ nm}$ hay formación de más micelas, comparado con el surfactante HT5 a la misma L_p , Por lo que para la formación de micelas hay una estabilidad mejor para el HT5.

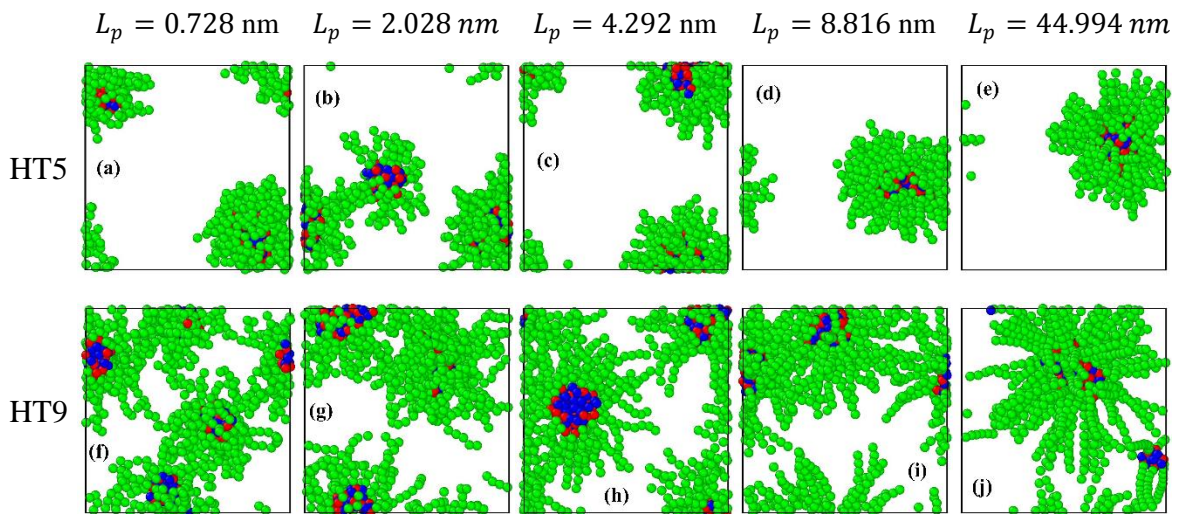


Figura 3.11 Imágenes de todo el sistema estudiado que muestran la formación de micelas para ambos surfactantes, tomadas de la referencia [40].

3.2.2 COEFICIENTE DE AUTO – DIFUSIÓN

En la Figura 3.12 se muestra como el coeficiente de auto – difusión disminuye a medida que la longitud de persistencia aumenta, podemos ver que hay una estabilidad para el surfactante HT9. Hay una mayor difusión a menor longitud de persistencia, viendo así que el HT5 es más inestable. Las micelas inversas a baja L_p tienden a aumentar su movilidad, por lo que la longitud de persistencia es la responsable de la estabilidad para una mejor difusión [40].

Entre menor número de micelas inversas mayor coeficiente de auto – difusión, ya que éstas son mucho más fácil de moverse, mientras se aumenta la L_p el número de micelas inversas son más rígidas y tienden a ser mejores.

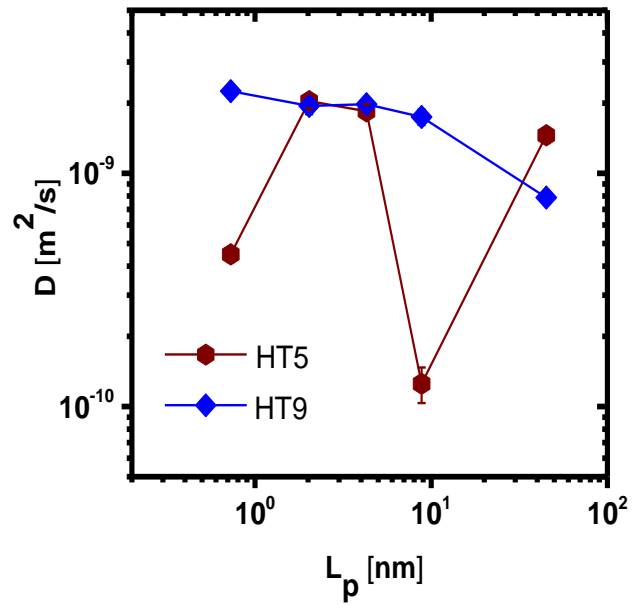


Figura 3.12 Gráfica del coeficiente de auto difusión vs longitud de persistencia L_p , tomada de la referencia [40].

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Para comenzar se realizaron simulaciones con 2 tipos de surfactantes con estructuras lineales: HT5 y HT9 a diferentes concentraciones en cada uno de estos. Se mostró que en cada simulación de los sistemas se encapsula todo el aceite y formar diferentes tipos de agregados. Algunas simulaciones formaron fases interfaciales las cuales se omitieron ya que quise para esta ocasión mostraré la formación de agregados. Se estudió de forma independiente la formación de agregados en solventes acuosos y no polares/orgánicos: micelas directas e inversas, respectivamente.

Micelas directas:

La forma de los agregados depende de la longitud y concentración del surfactante. Aumentando la concentración se forman tipos micelas como: esférica, tubular y membrana. Para HT9 a mayor concentración se forman membranas. Mientras que para HT5 a mayor concentración se forman micelas tubulares.

Cada una de estas estructuras lineales se simularon a diferentes concentraciones y mostraron que el surfactante atrapa aceite y comienza a formar diferentes tipos de agregados. A mayor concentración diferente tipo de agregados, dependiendo del surfactante lineal utilizado.

Micelas inversas:

Entre más rígida sea la longitud de persistencia, menor número de micelas se forma. El coeficiente de auto difusión decrece en función de la longitud de persistencia en micelas inversas para el HT9, mientras que el HT5 es más inestable.

De este estudio, se publicó un primer artículo, que se encuentra en el Apéndice B, donde se detalla todo el estudio hecho aquí para la formación de agregados en medios no polares. De igual manera se realizaron simulaciones estudiar la auto – asociación de surfactantes Gemini, y de este estudio se publicó un artículo que se detalla en el Apéndice C, en el que colaboro con el grupo del Dr. Armando Gama Goicochea.

REFERENCIAS

1. Roque Pérez L. R. (2019). *Recuperación mejorada de hidrocarburos con inyección de gas licuado de petróleo (GLP)* [Ingeniería Petrolera, Universidad Mayor de San Andrés]. La Paz - Bolivia.
2. Serrano A. H. (2014). *Recuperación Mejorada de hidrocarburos a partir de un tratamiento con polímeros y surfactantes* [Ingeniero Químico Petrolero, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas]. México, D. F.
3. Tamayo Tengonó J. A. (2023). *Evaluación de alternativas para la gestión del agua de producción en el proceso de extracción de hidrocarburos* [Magister en Energía y Sostenibilidad, Pontificia Universidad JAVERIANA]. Bogotá.
4. Gutiérrez Rengifo M. E., Gaona Osorio S. J. (2018). *Evaluación de la adsorción estática de un surfactante aniónico sobre una roca carbonatada en presencia de agentes de sacrificio* [Ingeniero de Petróleos, Universidad Industrial de Santander]. Bucaramanga.
5. Morales Villaroel E. A., Benavides Chalacán J. E. (2020). *Avances sobre el uso de los surfactantes en la recuperación mejorada de petróleo* [Maestría, Universidad Estatal Península de Santa Elena]. Ecuador.
6. Pagonabarraga J. and Frenkel D. (2000). Non-ideal DPD fluids. *Molecular simulation*, 25, 167 - 175.
7. Negin C., Ali S., Xie Q. (2017). Most Common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. *Petroleum*, 1 - 15.
8. Allen M. P. and Tildesley D. J. (1987). *Computer Simulation of Liquids*. New York: Oxford.
9. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B. and Lindman B. (2002). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. (Second Edition, Ed.) West Sussex: England: Offices.
10. Riojas González H. H., Torres Bustillos L. G., Mondaca Fernández I., Balderas Cortes J. J., Gortáres Moroyoqui P. (2010). Efectos de los surfactantes en la biorremediación de los suelos contaminados con hidrocarburos. *Química Viva* (3), Año 9.
11. Von Nahmen A., Schenk M., Sieber M., and Amrein M. (1997). The Structure of a Model Pulmonary Surfactant as Revealed by Scanning Force Microscopy. *Biophysical Journal*, 72, 463 - 469.
12. Blanco Hidalgo O. (2004). Propiedades antiinflamatorias del surfactante pulmonar y su aplicación en la clínica. *Biotecnología aplicada*, 21, No. 2.

13. Vera-Núñez J. A., Grageda – Cabrera O. A., Altamirano Hernández J. y Peña – Cabriales J. J. (2010). Efecto de los surfactantes sobre la absorción de agroquímicos en plantas. *Nova scientia*, 2, No.3.
14. Álvarez C. M. (2004). La industria de los surfactantes: Tendencia mundiales y perspectivas para Colombia. *PALMAS*, 25(Tomo I), No. Especial.
15. Castro León J. (2018). *Síntesis y caracterización de sílice mesoporoso cargado con dodecilamina utilizando Pluronic P123 como surfactante* [Licenciatura en Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla]. Puebla, Pue.
16. Catarino Centeno R., Bustamante – Rendón R. A., Hernández – Fragoso J. S. Arroyo – Ordoñez I., Pérez E., Alas S. J., Gama Goicochea A. (2017). Surfactant chain length and concentration influence on the interfacial tension of two immiscible model liquids: a coarse - grained approach. *Journal of Molecular Modeling*, 23(306).
17. Moghimikheirabadi, Ahmad. (2020). *Interfaces stabilized by nonionic surfactants. a combined computational and experimental study* [Doctoral Thesis, MSc].
18. Bustamante-Rendón R. A., Pérez E., Gama Goicochea A. (2020). Comparing the efficiency of pure and mixed cationic and nonionic surfactants used in enhanced oil recovery by mesoscopic simulations. *Fuel*, 277(118287).
19. Norman C. y Trombetta J. C. (2007). El uso de surfactantes en proyectos de recuperación terciaria. *Tiorco*.
20. Serrano Maestro M. M. (2002). *Modelos para la hidrodinámica mesoscópica de fluidos simples y complejos* [Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Educación a Distancia]. Madrid.
21. Alarcón Oseguera F. (2009). *Simulación de Polielectrolitos en Solución por Dinámica de Partículas Disipativas* [Maestro en Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí].
22. Koelman J. M. V. A., Hoogerbrugge P. J. (1992). Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics. *Europhysics Letters*, 19(3), 155.
23. Español P. and Warren P. (1995). Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics. 30, Number 4.
24. Liu M. B., Liu G. R., Zhou L. W. & Chang J. Z. (2104). Dissipative Particle Dynamics (DPD): An Overview and Recent Developments. *ArchComputat Methods Eng.*, 22, 529 - 556.

25. Shinoda W., DeVane R., and Klein M. L. (2006). Multi - property Fitting and Parameterization of Coarse-Grained Model for Aqueous Surfactants. *Molecular Simulation*, 00(00), 1 - 13.
26. Goga N., Rzepiela A. J., De Vries A. H., Marrink S. J., and Berendsen H. J. C. (2012). Efficient Algorithms for Langevin and DPD Dynamics. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8, 3637 - 3649.
27. Escalante R. E. E. (2007). *Efectos Estructurales en la Dinámica Molecular de Fluidos Confinados en Cilindros* [Magister Scientiae en Física Fundamental, Universidad de los Andes]. Venezuela.
28. Hoon Min S., Lee C. and Jang J. (2012). Dissipative particle dynamics modeling of a graphene nanosheet and its self-assembly with surfactant molecules. *Soft Matter*, 8, 8735 - 6742.
29. Groot R. D., Warren P. B. (1997). Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *J. Chem. Phys.*, 107(11).
30. Goodarzi F. and Zendejboudi S. (2019). Effects of Salt and Surfactant on Interfacial Characteristics of Water/Oil Systems: Molecular Dynamic Simulations and Dissipative Particle Dynamics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 8817 - 8834.
31. Krief M. and Ashkenazy Y. (2021). Calculation of elastic constants of embedded-atom-model potentials in the NVT ensemble. *Physical Review E*, 103(063307).
32. Frenkel D., Smit B. (1996). *Understanding Molecular Simulation*. (Second Edition, Ed.). San Diego, Academic Press: A division of Harcourt Inc.
33. Lyubartsev A. P., Karttunen M., Vattulainen I., and Laaksonen A. (2002). On coarse - graining by the Inverse Monte Carlo method. Dissipative Particle Dynamics simulations made to a precise tool in soft matter modeling. *Soft Materials*, 1, 121 - 137.
34. Eustaquio Armenta M. R. (2018). *Estudio de la tensión lineal y la coexistencia de fases en fluidos iónicos* [Doctorado en Ciencias (Física), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla]. Puebla, México.
35. Mayoral E., Arcos – Casarrubias J. A., Gama Goicochea A. (2021). Self - assembly of model surfactants as reverse micelles in nonpolar solvents and their role as interfacial tension modifiers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 615(126244).
36. Auroy P., Mir Y., and Auvray L. (1992). Local structure and density profile of polymer brushes. *Physical Review Letters*, 69.

37. Matteoli E., Ali Mansoori G. (1995). A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures. *J. Chem. Phys.*, 103(Issue 11), 4672 - 4677.
38. Bravo Yuste S. and Santos A. (1991). Radial distribution function for hard spheres. *Physical Review A*, 43(10).
39. Trokhymchuk A., Henderson D., Nezbeda I., Jirsak J. (2005). Hard-sphere radial distribution function again. *The Journal of Chemical Physics*, 123(024501).
40. Hernández Velázquez J. D., Santos – Santos J. and Gama Goicochea A. (2022). The persistence length of linear surfactants modulates the self-assembly of reverse micelles and their diffusion in nonpolar solvents. *Mol. Syst. Des. Eng.*, 7, 1650 - 1657.

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES

Artículo publicado: J. D. Hernández Velázquez, J. Santos-Santos & A. Gama Goicochea. *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2022,7, 1650-1657

Artículo publicado: J. Santos – Santos, R. Soto – Guzmán, J. D. Hernández Velázquez, A. Gama Goicochea, The importance of angular bending of Gemini surfactants on their encapsulation efficiency

Poster: Micelles in polar and nonpolar fluids: influence of the persistence length and structure on their formation, diffusion and effectiveness as drug-carrying vehicles. J. Santos–Santos, R. Soto-Guzmán, J. D. Hernández Velázquez, A. Gama Goicochea

Congreso: 12th Meeting on Molecular Simulations: from simple fluids to chemical reactions.

Seminario frente a Cuerpo Académico: Diseño de surfactantes para la extracción mejorada de hidrocarburos.

APÉNDICE A

UNIDADES REDUCIDAS

Aquí se han utilizado unidades reducidas como característica del método DPD, las unidades de longitud se reducen con r_c el cuál es el radio de corte de las fuerzas DPD, mientras las unidades de masa de una partícula DPD que suponemos que todas las partículas DPD tienen la misma masa $m = 1$ y la energía que es reducida con $k_B T$, donde T es la temperatura ambiente tal como $k_B T = 1$.

El radio de corte r_c tiene dependencia del grado de refinamiento N_m y la densidad del sistema ρ , donde la densidad es $\rho = \frac{N}{V}$, donde N es el número total de partículas DPD en el sistema y V es el volumen del sistema en unidades de r_c^3 . El grado de refinamiento que se considera en este trabajo es $N_m = 3$ y la densidad reducida es $\rho = 3$, por lo que el $r_c = 6.46 \text{ \AA}$. La ecuación con la que calcula el tiempo en unidades reducida τ :

$$\tau = \sqrt{\frac{m r_c^2}{k_B T}}$$

donde $m \approx 9 \times 10^{-23} \text{ g}$ es la masa de la partícula DPD de agua con $N_m = 3$ y se considera $r_c = 6.46 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente y tenemos que $\tau \approx 3 \text{ ps}$.

Tabla A.1 Conversión de unidades reducidas a unidades reales, de cada una de las escalas que se utilizaron en este trabajo.

Escala	Factor de conversión
Longitud = $r(r_c)$	$r_c = 6.46 \text{ \AA} = 6.46 \times 10^{-10} m$
Masa = $m(3H_2O)$	$m_{H_2O} = 3 \times 10^{-23} g$
Energía = $E(k_B T)$	$k_B T = 4.11 \times 10^{-21} \frac{J}{K}$
Tiempo = $t(\Delta t)$	$\tau = 2.15 \text{ ps}(\Delta t)$
Volumen = $V(r_c^3)$	$V = V(6.46 \times 10^{-10} m)^3$
Presión = $P\left(\frac{k_B T}{r_c^3}\right)$	$P = P\left(15.24 \times 10^6 \frac{J}{m^3}\right)$

APÉNDICE B

PRIMER ARTÍCULO PUBLICADO

MSDE




PAPER



Cite this: *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2022,
7, 1650

The persistence length of linear surfactants modulates the self-assembly of reverse micelles and their diffusion in nonpolar solvents†

J. D. Hernández Velázquez, J. Santos-Santos and A. Gama Goicochea *

Las simulaciones por computadora se han convertido en una de las herramientas confiables. La formación de micelas inversas tiene lugar en medios no polares. Las micelas inversas adquieren importancia en una alta gama de aplicaciones industriales y farmacológicas tales como en la recuperación mejorada de petróleo, como medio para reacciones catalíticas, para la extracción de proteínas en la industria alimentaria, como espesante de fluidos y como portadores utilizados en vacunas contra el cáncer.

Existen varias simulaciones que han estudiado la formación de micelas inversas, usando dinámica molecular y simulaciones a escala mesoscópica. Estos agregados pueden conducir a mejorar la viscosidad hasta un 90%, demostrando que estas estructuras complejas mejoran la eficiencia en los procesos de recuperación de petróleo.

Se descubrió que el número de agregados depende de la relación agua – tensioactivo y la formación de micelas inversas se produce a una concentración más baja de tensioactivo en disolventes no polares fuertes. Se realizó un conjunto de simulaciones en el ensamble gran canónico de Monte Carlo, encontrando que un aumento de rigidez de los tensioactivos individuales produce un aumento promedio en el tamaño de la micela.

No se ha estudiado el efecto de variar la duración de la persistencia de los tensioactivos en la difusión de las micelas y porque es importante para las aplicaciones para la administración de fármacos. El estudio de autoensamblaje de surfactantes en micelas directas o inversas a través de simulaciones moleculares ha sido útil para ayudar en la interpretación de experimentos.

En este trabajo se estudia la formación de micelas inversas en un solvente no polar fuerte, dos modelos de tensioactivos lineales con diferentes longitudes de cola, HT5 y HT9, utilizando un método de simulación de grano grueso llamado dinámica de partículas disipativas (DPD).

Se enfocó en los efectos causados por la rigidez de la cadena del surfactante, es decir, su longitud de persistencia (L_P), en su auto asociación para formar micelas inversas y en la eficiencia de micelas inversas como portadores de agua.

La rigidez de los tensioactivos juega un papel fundamental en los mecanismos de autoensamblaje y auto difusión de micelas inversas. Se reporta un conjunto de simulaciones bajo el conocido modelo DPD. La segunda ley de Newton gobierna el movimiento de las partículas, que se consideran como partículas fluidas. Hay tres fuerzas fundamentales en el modelo DPD: una fuerza aleatoria, una fuerza disipativa y una fuerza conservativa.

Todas las cantidades utilizadas se expresan en unidades DPD reducidas. Todas las simulaciones se realizan bajo condiciones de conjunto canónico (densidad y temperatura constantes). La formación de las micelas inversas de los tensioactivos HT5 y HT9 se estudia en función de la longitud de persistencia, utilizando el mismo número de cadenas de tensioactivo. Para estudiar la formación de las micelas inversas HT5 y HT9 se crean sistemas. Los perfiles de densidad reducida del agua y las cabezas de los tensioactivos suceden muy cerca, como se esperaba. Esto indica claramente que se produce la formación de micelas inversas.

Se demuestra que el número de micelas inversas formadas depende de la relación agua – surfactante. La duración de persistencia de un tensioactivo individual juega un papel fundamental en el número de agregados de agua – tensioactivos formados. Por lo que la estabilidad de las micelas inversas está asociada a la duración de persistencia. El coeficiente de auto difusión del tensioactivo HT9 en micelas inversas disminuye con el aumento de la duración de persistencia, esto nos indica que hay una mayor difusión cuando la duración de persistencia es pequeña. Cuando los agregados agua – HT9 alcanzan estabilidad a valores relativamente bajos de la rigidez de los tensioactivos.

La forma de la micela inversa se vuelve más esférica cuando la longitud de persistencia es pequeña. La auto difusión depende del número de agregados formados en el sistema. Los resultados obtenidos pueden ser útiles en varios procesos o aplicaciones industriales y farmacéuticas, donde la estabilidad y movilidad de las micelas inversas son fundamentales, como en los procesos de recuperación mejorada de petróleo o en los sistemas de administración de fármacos.

APÉNDICE C

SEGUNDO ARTÍCULO PUBLICADO

Journal of Molecular Liquids 381 (2023) 121797



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq



The importance of angular bending of Gemini surfactants on their encapsulation efficiency



J. Santos – Santos, R. Soto – Guzmán, J.D. Hernández Velázquez, A. Gama Goicochea*

Posgrado en Ingeniería Química, División de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico Nacional de México – Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Ecatepec de Morelos, Estado de México 55210, México

Los tensioactivos Gemini al igual que los tensioactivos convencionales se componen de partes hidrofílicas e hidrofóbicas. Estos se diferencian en que pueden tener dos o más grupos de cabeza y cola unidos covalentemente por un grupo espaciador.

Existen diferentes tipos de clasificaciones para los Gemini basadas en los aspectos fisicoquímicos del espaciador y de la cola. Una de las características más destacadas de los Gemini es que poseen una concentración crítica de micelas significativamente más baja que la mayoría de los tensioactivos.

Los Gemini se consideran tensioactivos de “nueva generación” y es importante estudiar a detalle su estructura y sus consecuencias termodinámicas. El autoensamblaje de Gemini en micelas ha sido estudiado con dinámica molecular y simulaciones de grano grueso.

Una de las aplicaciones es la eficiencia que tienen los agregados Gemini como transportadores de moléculas de hidrocarburo, para EOR o de fármacos, para aplicaciones farmacéuticas. Las simulaciones numéricas pueden proporcionar información útil desde perspectivas atomísticas y/o mesoscópicas, orientadas a la cuantificación de la eficiencia de encapsulación.

La eficiencia de encapsulación (EE) se distingue solo por su flexión angular entre la cabeza, espaciador y cola. Se mide la encapsulación de perlas de aceite monomérico en función de la concentración de Gemini. Los resultados muestran que la EE es mejor cuando la concentración es mayor. Se obtiene una mejor EE cuando la estructura del Gemini en forma de X está más estirada. En los resultados se muestra que la estructura del Gemini individual juega un papel muy importante en el uso eficiente de los agregados de Gemini como vehículos de captura de hidrocarburos.

Se realizó un conjunto de simulaciones de grano grueso utilizando la conocida técnica DPD. Este método de simulación puede alcanzar escalas de tiempo y longitudes mayores que las que se logran con la dinámica molecular atomística.

El campo consta de tres fuerzas de corto alcance, una es una fuerza conservativa, la cual es una fuerza blanda que decae linealmente delimitada por una distancia

de corte. La fuerza disipativa la cual es una fuerza de fricción y una fuerza aleatoria la cual contiene un movimiento browniano.

Se realizaron simulaciones de mezclas complejas de agua – aceite – Gemini para estudiar la capacidad del Gemini para encapsular perlas de aceite disueltas en medios acuosos, en función de la concentración del Gemini. Todas las simulaciones se realizaron en condiciones de conjunto canónico, es decir, a densidad numérica y temperatura constantes. El número de partículas DPD en todos los casos se fija en $N= 20577$.

En el trabajo se diseñaron dos tipos de Gemini en forma de X, donde la diferencia entre ellos es el valor de los ángulos de equilibrio. Se mostraron los resultados para los sistemas de concentración más baja y alta para contrastar el efecto de la concentración, sobre la formación de agregados aceite – Gemini.

Los perfiles de densidad ayudan a la cuantificación de micelas de tensioactivos tradicionales en medios acuosos o similares al aceite. La forma de los agregados formados por Gemini es más inestable, cambiando con el tiempo y la concentración del tensioactivo. Estos dependen del número de espaciadores dentro de la molécula. Se encontró que el Gemini “abierto” en forma de X tiene a formar micelas alargadas. Mientras que para tensioactivos “estirados” tienden a formar micelas de forma más esférica a medida que crece la concentración.

La estructura del Gemini juega un papel importante en la formación de agregados, donde Gemini – 30 forma menos micelas que Gemini – 10, incluso cuando la concentración es relativamente alta. También se muestran las funciones de distribución radial promediadas entre el aceite y cada una de las perlas que componen las moléculas de Gemini, para entender la formación de micelas. La información estructural del RDFS llevó a la conclusión de que los núcleos de micelas están formados por componentes de cola de aceite y surfactante.

Se encuentra que entre mayor es el valor de $g(r)$, menor es el número de agregados encontrados en el sistema. Para cuantificar el EE de los modelos Gemini – 10 y Gemini – 30, simplemente se contaron la cantidad de moléculas de aceite disueltas en el sistema, durante el mismo lapso utilizado para contar la

cantidad de agregados. Para el modelo Gemini – 30, las fluctuaciones en el número de perlas de aceite libres son más bajas que los de Gemini – 10 a concentraciones bajas y altas.

Los modelos Gemini – 10 y Gemini – 30 tienen una clara diferencia en el EE donde Gemini – 30 es mejor ya que todas las partículas de aceite monomérico son prácticamente capturadas en los agregados. Los resultados confirman la estructura de las Gemini en forma de X juega un papel fundamental en su capacidad para encapsular partículas de aceite disueltas en medios acuosos.

La estabilidad de dicho proceso es consecuencia de la capacidad del Gemini, diseñados para funcionar como vehículos de captura de hidrocarburos para procesos mejorados de recuperación de petróleo, así como en sistemas de administración de fármacos.