



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



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

Micelización de surfactantes Gemini: modelado y aplicaciones

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OBTENER EL GRADO DE

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

PRESENTA

I.Q. RAÚL SOTO GUZMÁN

COMITÉ TUTORIAL

Dr. Armando Gama Goicochea, Director

Dr. Juan de Dios Hernández Velázquez, CoDirector

Dra. Mariana Bárcenas Castañeda, Revisora

Dr. José Antonio Arcos Casarrubias, Revisor

Ecatepec de Morelos, Edo. México, 9 de octubre del 2023

LICENCIA DE USO OTORGADA POR RAÚL SOTO GUZMÁN, de nacionalidad MEXICANA mayor de edad, con domicilio ubicado en CALLE ARIES #10 COLONIA LA ESTRELLA, CP 55210 ECATEPEC DE MORELOS, ESTADO DE MÉXICO, en mi calidad de titular de los derechos patrimoniales y morales y autor de la tesis denominada MICELIZACIÓN DE SURFACTANTES GEMINI: MODELADO Y APLICACIONES 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 registrá por las cláusulas siguientes:

PRIMERA - OBJETO: "EL AUTOR Y/O 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.

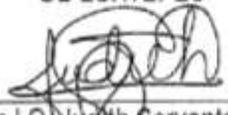
TERCERA -ALCANCE: La presente licencia contempla la autorización para formato uso de "LA OBRA" en cualquier formato o soporte material y se extiende a la utilización, de manera enunciativa más no limitativa a los siguientes medios: óptico, magnético, electrónico, virtual (red), mensaje de datos o similar 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 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 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 18 días del mes de AGOSTO de 2023.

<p>"EL AUTOR Y/O TITULAR"</p> 	<p>TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE ECATEPEC</p> 
<p>Raúl Soto Guzmán</p>	<p>M. en I.Q. Judith Cervantes Ruiz Jefa de la División de Ingeniería Química y Bioquímica</p>

Agradecimientos

Como alumno del Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, quiero agradecer al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico que me brindó mediante la **BECA DE POSGRADO EDOMÉX, SEGUNDA PROMOCIÓN 2021**, con el **FOLIO: 2021BPC2-M0638**. Esta beca me fue otorgada durante un año y fue fundamental para poder continuar con mis estudios de Posgrado.

Dedicatorias

Este trabajo lo quiero dedicar a mi familia que ha estado conmigo en todo momento, siempre apoyándome para lograr mis objetivos, mis padres que me han apoyado incondicionalmente, mis hermanos y sobrinos que son la alegría que se convierte en energía, la suficiente para seguir siempre adelante.

A mis tíos y primos que a distancia me han motivado sus palabras y otros con sus mensajes, siempre haciéndose presentes, demostrándome que están para mí.

También a mis amigos, aquellos que han sabido entender la ausencia que genere para poder salir a lograr mis sueños.

Agradecimientos

Al Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec por el apoyo que me brindó a lo largo de dos años de estancia que me permitieron el desarrollo de mi tesis de maestría.

Un agradecimiento especial al Dr. Armando Gama Goicochea que me brindó la oportunidad de trabajar en sus proyectos y la facilidad que me brindó para el desarrollo y culminación de la tesis, al Dr. Juan de Dios por el apoyo constante en diferentes actividades y al Dr. Miguel Ángel Vaca Hernández por la invitación y motivación brindada para realizar la maestría.

Sobre todo a Dios por haberme regalado esta oportunidad, una más en mi vida.

ÍNDICE

Glosario	I
Figuras	III
Tablas	VIII
Resumen	IX
Abstract. Keywords	X

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1

1.1. Introducción	2
1.2. Problemática	4
1.3. Justificación	5
1.4. Antecedentes	6
1.5. Objetivos	7
1.6. Hipótesis	8

CAPITULO II MARCO TEÓRICO

9

2.1 Surfactantes	10
2.2 Surfactantes Gemini	11
2.3 Concentración Micelas Crítica CMC	13
2.3.1 Micelización	14
2.4 Aplicaciones de los Surfactantes Gemini	16
2.5 Dinámica de partículas disipativas DPD	16
2.6 Método DPD	19
2.6.1 Modelo de Fuerzas	20
2.6.2 Algoritmo de integración	24
2.6.3 Unidades reducidas	45

CAPÍTULO III	METODOLOGIA	27
3.1	Metodología	28
3.2	Diseño de los sistemas ternarios agua/aceite/SG	28
3.3	Detalles computacionales	31
CAPÍTULO IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
4.1	Resultados	33
4.2	Propiedades termodinámicas de los sistemas	33
4.3	Propiedades estructurales de los agregados	38
4.4	Estadísticos de los sistemas simulados	45
Conclusiones		49
Referencias		50
Anexos		56
Anexo 1:	Propiedades termodinámicas de los sistemas	56
Anexo 2:	Propiedades estructurales de los agregados	60
Anexo 3:	Cálculos	64
Anexo 4:	Artículo publicado	66

Glosario

Surfactantes Gemini	SG
Dinámica de Partículas Disipativas	DPD
Tensión superficial	TS
Concentración micelar crítica	CMC
Landau-Lifshitz Navier-Stokes	LLNS
Navier-Stokes	NS
Dinámica molecular	DM
Masa de cada partícula	m_i
Velocidad de cada partícula	v_i
Número total de partículas DPD	N
Fuerza interna	\mathbf{f}_i^{int}
Fuerza externa	\mathbf{f}_i^{ext}
Fuerza conservativa	\mathbf{F}_{ij}^C
Fuerza disipativa	\mathbf{F}_{ij}^D
Fuerza aleatoria	\mathbf{F}_{ij}^R
Valor máximo de la fuerza conservativa entre partículas	a_{ij}
Magnitud del vector de posición relativa entre partículas	$r_{ij} = \mathbf{r} $
Radio de corte	r_c
Vector unitario de la posición relativa	$\hat{\mathbf{r}}_{ij}$
Coefficiente de modulación de la intensidad de la fuerza disipativa	γ
Velocidad relativa entre las partículas	$v_{ij} = v_i - v_j$
Función peso de la fuerza disipativa	$w^D(r_{ij})$
Magnitud de la fuerza aleatoria entre pares de partículas	σ
Variable aleatoria con una distribución gaussiana	ζ_{ij}
Función peso de la fuerza aleatoria	$w^R(r_{ij})$
Grado de refinamiento	N_m
Densidad global del sistema	ρ
Temperatura ambiente	T

Volumen del sistema

V

Volumen de una molécula de agua

v'

Lista de figuras

Fig.1.1 Comparación de las estructuras de dos SG: (a) Estructura cerrada $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (b) Estructura abierta $\theta_{TSH} = 10^\circ$ 8

Fig. 2.1 Estructura de SG. Es un surfactante del tipo X y está compuesto por un espaciador central conectado a dos colas y dos cabezas.....12

Fig.2.2 Representación de la CMC. Podemos ver como la tensión superficial cambia en función de la concentración de surfactante y se van formando diversos agregados.....14

Fig.2.3 Estructura de una micela. Esta es una micela esférica del tipo directa, donde las cabezas están expuestas al medio y las colas están en el interior del agregado..... 15

Fig.2.4 Mapeo DPD de un fluido simple hecho por agua el cual tiene un grado de refinamiento $N_m = 3$, el número de moléculas de agua que están dentro de un bead DPD (círculo azul) 18

Fig.2.5 Representación de la fuerza conservativa. Esta fuerza modela la presión hidrostática debida a las interacciones existentes entre las partículas DPD 21

Fig.2.6 Representación de la fuerza disipativa. Esta fuerza corresponde a la fricción y es la modelación de las fuerzas viscosas que sienten dos regiones debido a sus velocidades relativas en sus fronteras..... 22

Fig.2.7 Representación de la fuerza aleatoria. Es la representación de las fluctuaciones aleatorias del fluido debido a su temperatura local..... 23

Fig.4.1 Presión vs z. Se observa que la presión tangencial es casi equivalente a la presión normal del sistema, podemos ver la diferencia de presiones siguiendo la línea azul. En la figura podemos ver que las presiones se mantuvieron constantes durante el último bloque de la simulación. Ambos ejes se reportan en unidades reducidas.....34

Fig.4.2 Presión vs z. También se observa que la presión tangencial es casi equivalente a la presión normal del sistema, y se puede ver la diferencia de presiones siguiendo la línea azul. En la figura podemos ver que las presiones se mantuvieron constantes durante el último bloque de la simulación. Ambos ejes se reportan en unidades reducidas.....34

Fig.4.3 Energía vs tiempo. Se ven las contribuciones de las energías cinética y potencial. La energía cinética es casi insignificante en comparación de la energía potencial y se presentan escasas fluctuaciones durante el último bloque de la simulación.....35

Fig.4.4 Energía vs tiempo. En las figuras 4.4 (a) y 4.4 (b) se ven las contribuciones de las energías cinética y potencial. Al igual que en la estructura anterior la energía cinética es casi insignificante en comparación de la energía potencial y se presentan escasas fluctuaciones durante el último bloque de la simulación.....36

Fig. 4.5 Temperatura instantánea vs tiempo. El comportamiento que tiene la temperatura instantánea durante el último bloque de la simulación es estable, presenta fluctuaciones leves, lo cual es un buen indicativo del equilibrio del sistema. La temperatura instantánea promedio del sistema aumentó en función del aumento de la concentración de surfactante. El valor de la temperatura instantánea y su eje se reportan en unidades reducidas.....37

Fig. 4.6 Temperatura instantánea vs tiempo. En las dos Fig. 4.6 (a) y Fig. 4.6 (b) El comportamiento que tiene la temperatura instantánea durante el último bloque de la simulación es estable y presentan fluctuaciones de mayor intensidad en comparación con la otra estructura. El valor de la temperatura instantánea y su eje se reportan en unidades reducidas..... 38

Fig.3.7 Instantánea de las micelas formadas a la concentración de 0.73 wt%. (a) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (b) $\theta_{TSH} = 10^\circ$. Perfil de densidades correspondiente a la concentración de 0.73 wt% (c) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (d) $\theta_{TSH} = 10^\circ$. Las instantáneas y los perfiles de densidad no se incluye el agua ya que está presente en gran cantidad interfiriendo la visibilidad de las micelas formadas, los datos son obtenidos del último bloque de simulación de cada concentración de surfactante Gemini en la cual podemos observar la presencia de agregados que se acumulan a lo largo del eje z. Ambos ejes de perfiles de densidad se reportan en unidades reducidas..... 39

Fig.4.8 Ilustraciones de las micelas formadas a la concentración de 5.10 wt%. (a) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (b) $\theta_{TSH} = 10^\circ$. Perfil de densidades correspondiente a la concentración de 0.73 wt% (c) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (d) $\theta_{TSH} = 10^\circ$. En las instantáneas y los perfiles de densidad no se incluye el agua ya que está presente en gran cantidad interfiriendo la visibilidad de las micelas formadas, los datos son obtenidos del último bloque de simulación de cada concentración de surfactante Gemini en la cual podemos observar la presencia de agregados que se acumulan a lo largo del eje z. Ambos ejes de perfiles de densidad se reportan en unidades reducidas.....41

Fig.4.9 Función de distribución radial de las interacciones del aceite a la concentración de 0.73 wt% (a) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (b) $\theta_{TSH} = 10^\circ$ y las interacciones del aceite a 5.10 wt% (c) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (d) $\theta_{TSH} = 10^\circ$. Existe una correlación espacial más cercana entre los aceites y las colas del surfactante Gemini en comparación de las correlaciones de aceite-agua, aceite-espaciador, y aceite-cabeza y se infiere que los núcleos de las micelas obtenidas están formados por componentes de cola, aceite y surfactante. 43

Fig.4.10 Comparación de las gráficas de número de agregados vs tiempo de las dos estructuras analizadas. Se expone el cambio temporal del número de micelas (agregados) formados con ambas estructuras, (a) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ y (b) $\theta_{TSH} = 10^\circ$, a la concentración más baja 0.73 wt% y alta y 5.10 wt%. En los dos diferentes sistemas se cuantifica el número de agregados durante los últimos 9 ns de cada simulación.....45

Fig.4.11 Gráfica de número de agregados vs concentración porcentual de los dos surfactantes Gemini. El modelo $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (línea azul) logra un proceso de micelización más estable a medida que la concentración de surfactante aumenta en comparación con el modelo $\theta_{TSH} = 10^\circ$ (línea verde). Se muestra el número de agregados en función de la concentración para cada modelo surfactante Gemini el cual se registró los últimos 9 ns de cada simulación...46

Fig.4.12 Eficiencia de encapsulación vs concentración porcentual de las dos estructuras analizadas (a) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (b) $\theta_{TSH} = 10^\circ$. Para ello se cuenta la cantidad de partículas de aceite libres en el sistema, durante el mismo lapso de 9 ns y usando la Ec. 38 se obtiene la eficiencia.....47

Fig.5.1 Gráfica de presión vs z, correspondiente a las concentraciones de los incisos (a)1.46 wt%, (b)2.19 wt%, (c)2.92 wt%, (d)3.64 wt%, (e)4.33 wt%. Donde las tendencias de las presiones se mantienen iguales que en las simulaciones presentadas en la Fig.4.151

Fig.5.2 Gráfica de energía vs tiempo, correspondiente a las concentraciones de los incisos (a)1.46 wt%, (b)2.19 wt%, (c)2.92 wt%, (d)3.64 wt%, (e)4.33 wt%. Los comportamientos de las líneas de energía se mantienen constantes y solo presentan escasas fluctuaciones, en general mantienen el mismo comportamiento que en el resto de las simulaciones como en el Fig. 4.352

Fig.5.3 Gráfica de temperatura instantánea vs tiempo correspondiente a las concentraciones de los incisos (a)1.46 wt%, (b)2.19 wt%, (c)2.92 wt%, (d)3.64 wt%, (e)4.33 wt% . La temperatura instantánea aumentó en función del aumento de la concentración de surfactante como lo sucedido con el resto de las simulaciones ver Fig. 4.553

Fig.5.4 Instantáneas y perfiles de densidades correspondiente a las concentraciones intermedias. Los incisos (a)1.46 wt%, (b)2.19 wt%, (c)2.92 wt%, (d)3.64 wt%, (e)4.33 wt% muestran que el número de agregados aumenta conforme aumenta la concentración de SG.55

Fig.5.5 Función de distribución radial los incisos (a) 1.46 wt%, (b) 2.19 wt%, (c) 2.92 wt%, (d) 3.64 wt%, (e) 4.33 wt% muestran que al igual que en las fig.3.6. Existe una correlación espacial más cercana entre los aceites y las colas del surfactante Gemini en comparación con las demás.....56

Lista de tablas

Tabla. 1 Nomenclatura, nombre y dimensiones de las variables y parámetros utilizados en la simulación DPD..... 26

Tabla. 2 Contenido de especies que componen la estructura del SG. 15 partículas componen la estructura del SG modelado, siendo 1 espaciador (color naranja), 4 cabezas (color azul), 10 colas (color verde) 29

Tabla. 3 Comparación de las dos estructuras de SG. Se muestra la diferencia de los ángulos formados por los enlaces de las partículas DPD del modelo cerrado y abierto..... 30

Tabla 4 Parámetros de interacción a_{ij} . Son parámetros establecidos de las interacciones existentes entre las mismas partículas y las demás..... 30

Resumen

En este trabajo se estudia el autoensamblaje de surfactantes Gemini (SG) en forma de “X”, con el objetivo de determinar su eficiencia de encapsulación, para ello se utiliza el método de simulación de grano grueso llamado dinámica de partículas disipativas. Se realizaron un grupo de simulaciones de sistemas ternarios formados por agua/aceite/surfactante Gemini, teniendo una relación de concentración entre aceite/surfactante 1:1. El modelo de estructura de SG de estructura “cerrada” se le mide la eficiencia para encapsular aceites monoméricos en función de la concentración de surfactante y se compara con un surfactante del mismo tipo “X simulado por Jazmín Santos pero de estructura “abierta” para tener una referencia de la eficiencia de encapsulación.

Se obtuvo que la eficacia de encapsulación es más alta con el surfactante de estructura “cerrada”. También se muestra que el número de agregados de aceite/surfactante Gemini formados por el surfactante con estructura “abierta” es menos estable en función de la concentración de surfactante en comparación del surfactante con estructura “cerrada”, lo que hace que los agregados formados sean una mejor alternativa como captadores de aceites.

Con los resultados obtenidos se podrían sintetizar SG en forma de X para ser utilizados en diferentes rubros.

Abstract

In this work, the self-assembly of Gemini surfactants in the shape of an “X” is studied, with the objective of determining their encapsulation efficiency, for this the coarse-grained simulation method called dissipative particle dynamics is used. A group of simulations of ternary systems formed by water/oil/Gemini surfactant were carried out, having a concentration ratio between oil/surfactant 1:1. The Gemini surfactant structure model with an “stretched” structure is measured for its efficiency to encapsulate monomeric oils as a function of the surfactant concentration and is compared with a surfactant of the same type “X” simulated by Jazmín Santos but with a “open” structure for have a reference of encapsulation efficiency.

It has been obtained that the encapsulation efficiency is higher with the “stretched” structure surfactant. It is also shown that the number of oil/surfactant aggregates formed by the surfactant with a “open” structure is less stable as a function of the surfactant concentration compared to the surfactant with an “stretched” structure, which makes the aggregates formed a better alternative as oil collectors.

With the results obtained, X-shaped Gemini surfactants could be synthesized to be used in different areas.

Keywords

Gemini surfactants, simulation Method, Dissipative Particle Dynamics, efficiency encapsulation.

Tensioactivos Gemini, Método de simulación, Dinámica de Partículas Disipativas, encapsulación de eficiencia.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

Este trabajo es parte de un artículo de investigación llamado “The importance of angular vending of Gemini surfactants on their encapsulation efficiency” publicado en la revista *Journal of Molecular Liquids*, donde se presenta la importancia que tiene el ángulo formado (θ_{TSH}) en la eficiencia de encapsulación. Y también se mencionan algunas características químicas del SG, el diseño de estructuras y sus aplicaciones de los SG.

La importancia de trabajar con este tipo de SG radica en que son ampliamente utilizados en diferentes áreas tanto industriales como medicas entre otras, también es fundamental que actualmente existen pocos trabajos publicados en los cuales estos SG son utilizados, siendo una oportunidad de desarrollo científico y tecnológico.

En este trabajo utilizamos un SG el cual fue simulado a diferentes concentraciones porcentuales junto con partículas de aceite y agua, y se analizó mediante el método de simulación mesoscópico de grano grueso denominado Dinámica de Partículas Disipativas (DPD). Mediante estas simulaciones pudimos tener la información necesaria que nos permitió conocer el modelo con mayor eficiencia de encapsulación.

Para poder cumplir con el objetivo se realizaron múltiples intentos de búsqueda, para ello se realizaron simulaciones de diversos modelos estructurales de SG, a estas pruebas se realizaron modificaciones como la variación de la concentración porcentual del SG y variaciones de los diferentes parámetros estructurales propios del método DPD.

Los resultados obtenidos con nuestra estructura simulada con el ángulo ($\theta_{TSH} = 30^\circ$), a esta estructura la llamamos estructura cerrada, se compararon con la estructura simulada por Jazmín Santos (J.S.) en el cual dicho modelo tiene un ángulo ($\theta_{TSH} = 10^\circ$), a esta la llamamos como estructura abierta. La estructura cerrada al ser más delgada se asemeja a los surfactantes convencionales, estos al ser estructuras lineales tienen un mejor mecanismo de encapsulación de aceites monoméricos.

Algunos resultados que obtuvimos al culminar el trabajo fueron: nuestra estructura simulada resultó ser más eficiente y menos inestable que la estructura realizada por J.S. También observamos que, en las dos estructuras, a medida que aumenta la concentración de surfactante se forman una mayor cantidad de micelas, y esto es muy importante ya que estas micelas son los agregados responsables de la encapsulación de los aceites y esto lo comprobamos midiendo la eficiencia de encapsulación. En este caso la eficiencia es mayor en nuestra estructura simulada ($\theta_{TSH} = 30^\circ$) con eficiencia del 98.77 % en comparación de la estructura simulada por J.S ($\theta_{TSH} = 10^\circ$) que tuvo una eficiencia= 91.51 %.

Al final, podemos decir que nuestro objetivo se cumplió ya que el modelo presentado en este trabajo fue el que obtuvo mejores resultados. Este nos permite lograr la encapsulación eficiente de aceites monoméricos a concentraciones menores al 5 wt%, por lo cual se convierte en un buen modelo, ya que para ser utilizado solo se necesitaría poca cantidad de este para realizar su función.

Aunque la estructura presentó una alta eficiencia de encapsulación, con algunas modificaciones de parámetros estructurales o del método DPD aún se puede mejorar y tratar de que sea lo más cercana al 100 %.

1.2 PROBLEMÁTICA

Actualmente en el campo de los surfactantes existen pocas estructuras de SG que pueden favorecer la encapsulación eficiente de aceites monoméricos mediante el uso de micelas. Los recientes trabajos con SG tipo “X”, presentan una eficiencia de encapsulación de al rededor del 90% pero aún están lejos de llegar a un 100%.

Además, la forma de los agregados formados por aceite/SG tienen formas irregulares, el número de agregados en función de la concentración son muy dispersos y en general son menos estables.

Al tener pocas referencias de estos surfactantes y múltiples variables de estudio de nuestro sistema agua/aceite/SG el llevar una simulación de SG exitosa se convierte en un problema complicado y nuestra propuesta pretende solucionar el problema.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La propuesta de este trabajo se fundamenta en que este es un campo en el cual hay oportunidad de crecimiento ya que como se mencionó, actualmente existen pocas estructuras de SG que puedan favorecer la encapsulación eficiente de aceites monoméricos.

Después de realizar múltiples variaciones de parámetros propios del método y estructurales del SG, se optó por la variación de parámetros estructurales y para ello el trabajo se enfocó en el cambio de los valores de los ángulos θ_{TSH} de la estructura de SG tipo “X” ya que esos cambios presentaban un acercamiento a la eficiencia buscada.

También es importante generar nuevos modelos de SG ya que en los últimos diez años estos surfactantes han tenido un gran auge de producción y aplicación debido a sus buenas propiedades. Están siendo utilizados en diversas áreas como la farmacéutica como vehículos de transporte de fármacos, en la industria petrolera para mejorar la extracción de petróleo, en ciencias de los materiales para la mejorar y elaborar nuevos materiales, etc.

1.4 ANTECEDENTES

Los tensioactivos Gemini fueron identificados por primera vez por Bunton et al informaron por primera vez en 1971 de una nueva clase de tensioactivos con dos cadenas hidrófobas y dos grupos hidrófilos unidos covalentemente por un espaciador [1]. Y fue nombrado en 1991 por Menger y Littau [2]. Uno de los primeros usos que tuvo el SG fue como catalizador [3], y posteriormente ha tenido diferentes aplicaciones debido a sus múltiples aplicaciones recientes incluyen cosméticos [4], la industria de pinturas, fármacos [5], y también están siendo utilizados por investigadores en el área de recuperación mejorada de petróleo [6].

En los últimos años, se ha creado y comercializado una vasta variedad de SG catiónicos, aniónicos, zwitteriónicos y no iónicos [2] y se consideran un tipo de surfactante que se utilizará más ampliamente en el siglo XXI [7].

Debido a estas propiedades los SG han tenido un gran interés científico y tecnológico, y como se mencionó tiene diversas aplicaciones y han sido considerado como surfactantes de alta calidad [1]. La mayor parte de los trabajos hechos con SG se enfoca en las propiedades fisicoquímicas que poseen estos surfactantes, como la alta capacidad de solubilización, la estructura micelar única y el comportamiento de agregación, la alta actividad superficial [2].

Han surgido nuevos tipos de SG que están siendo estudiados, y son: los SG disimétricos, estos tienen cadenas de hidrocarburos de diferente longitud y con dos grupos de cabeza idénticos y los SG asimétricos, estos tienen dos cadenas de hidrocarburos idénticas y dos grupos de cabeza hidrófilos diferentes [8].

Los SG asimétricos están siendo menos desarrollados, siendo el equipo de Holmberg el pionero en la investigación sobre las propiedades de estos surfactantes asimétrico en soluciones. Se enfocaron principalmente en las propiedades superficiales [8].

La mayoría de los más recientes trabajos publicados son provenientes de países asiáticos, los cuales están enfocados en múltiples aplicaciones, pero como se mencionó hay escasos o nulos trabajos como el que a continuación se presenta.

1.5 OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar de los mecanismos de autoasociación de los SG en sistemas acuosos y determinar la eficiencia de encapsulación de aceites monoméricos.

Objetivos específicos

- a) Determinar los parámetros propios del método DPD y de la estructura del SG.
- b) Determinar la estructura y la menor concentración óptima de SG que permita la eficiente encapsulación de aceites monoméricos a concentración posible.
- c) Determinar la eficiencia de encapsulación de los sistemas simulados.

1.6 HIPÓTESIS

Partimos de la premisa que la eficiencia de encapsulación depende de la estructura individual del SG, entre más delgada sea la estructura tenderá a tener una mayor eficiencia de encapsulación, ya que su mecanismo de encapsulación sería semejante al de los surfactantes monoméricos.

Para lograr el objetivo se propone utilizar la siguiente estructura de SG Fig.1 (a), que como se mencionó es una estructura cerrada en comparación con el modelo hecho por J. Santos que es una estructura abierta (b).

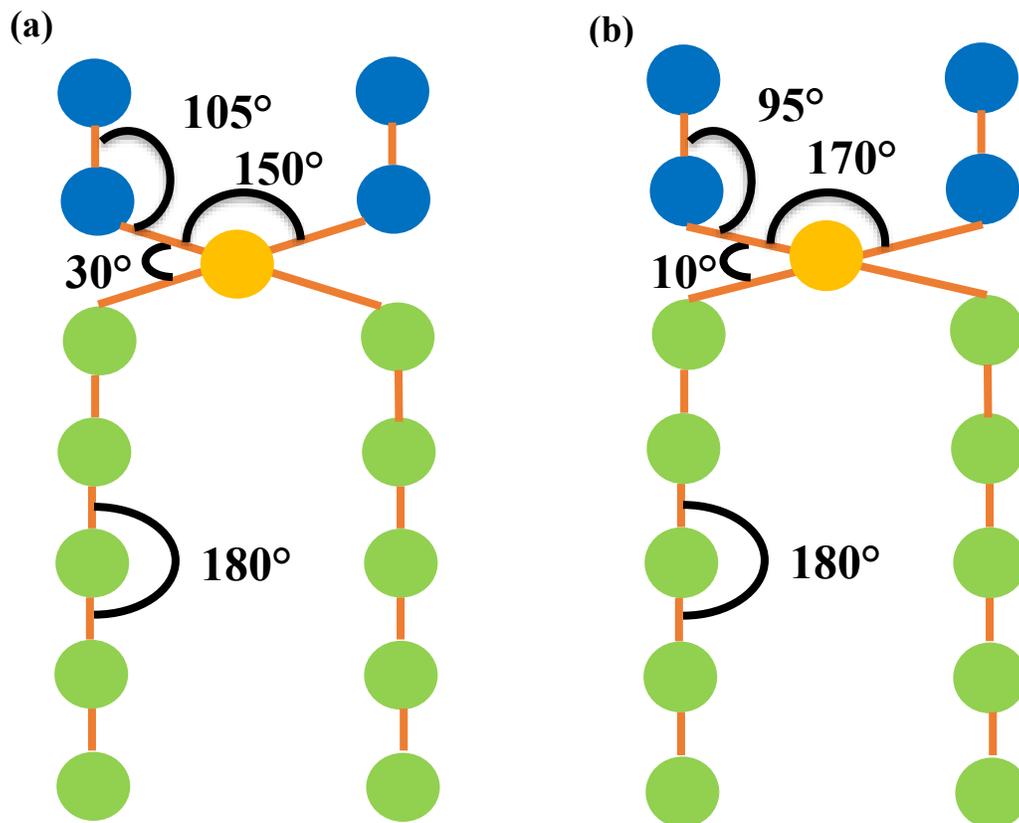


Fig.1 Comparación de las estructuras de dos SG: (a) Estructura cerrada $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (b) Estructura abierta $\theta_{TSH} = 10^\circ$ [9]

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Surfactantes

El término surfactante es un neologismo adaptado de las palabras inglesas “Surface active agent”, se usa frecuentemente como sinónimo de tensioactivo [10]. Es un compuesto orgánico obtenido mediante síntesis química [11] y tiene como función disminuir la tensión superficial (TS) de una interfase [10]. El jabón de tipo alquil metálico es el surfactante más antiguo de la humanidad y se utiliza desde hace aproximadamente 3000 años a.C. Fue elaborado en Egipto y en Mesopotamia, y fue utilizado para limpieza personal [12]. También se sabe que los Romanos los usaron y que aprendieron a elaborarlos a partir de los conocimientos de los Celtas o de alguna otra cultura Mediterránea. Estos antiguos jabones eran producidos a partir de grasas animales y cenizas de árboles u otras fuentes que contenían carbonato de potasio [13].

El desarrollo de la industria de surfactantes inició en los primeros años del siglo XX cuando surgieron los surfactantes sintéticos conocidos como detergentes [12]. Estos fueron desarrollados en Alemania en el período de la primera guerra mundial y eran detergentes de buena calidad y excelentes propiedades [12]. En los últimos 15 años se han sintetizado diferentes tipos de SG, debido a sus propiedades únicas en solución acuosa [14]. Estos SG son utilizados en diversos productos como lubricantes, pinturas, anticorrosivos, acondicionadores textiles, formulaciones de agroquímicos, emulsificantes, detergentes, pinturas, cosméticos, etc. [15]

El consumo de surfactantes no es uniforme en el mundo, depende de la región, por ejemplo, la región asiática es la mayor consumidora del mundo, seguido de Norteamérica y Europa occidental, y por último Sudamérica y otras regiones [12]. Este consumo se ve influenciado por el crecimiento de la población, nivel de industrialización y la buena economía entre otros factores [12].

En categorías químicas, el mercado mundial de surfactantes está compuesto de la siguiente manera [12]:

- 65%: surfactantes aniónicos como el jabón, el alcohol sulfato, el dodecil benceno o sulfonato de alquilbenceno, los sulfonatos de α -olefinas y parafinas.
- 25%: surfactantes no iónicos como alcoholes y alquilfenoles etoxilados, alcoholetoxilatos, dialcoholes etoxilados, ácidos grasos etoxilados, etc.
- 5%: surfactantes catiónicos como sales cuaternarias de amonio y las sales de aminas grasas.
- 3%: surfactantes anfotéricos como betainas, las sulfobetainas, los glicinatos y propionatos, etc.

Se estima que el mercado de surfactantes en el año 2050 tendrá un volumen mundial de 18 millones de toneladas [12].

2.2 Surfactante Gemini

La primera síntesis de los SG fue publicada en 1971 por Bunton y colaboradores, quienes los llamaron detergentes dicatiónicos y los utilizaron como catalizadores en algunas reacciones de sustitución nucleófila [16], y la primera patente sobre estos tensioactivos existen desde 1935 [17]. En 1991 Menger y colaboradores, le asignaron el nombre “Gemini” a esta serie de bis-tensioactivos sintetizados que presentaban un espaciador rígido, como el benceno; generalizando este nombre a otros bis surfactantes o tensioactivos de doble cola [16]. En 1996 Song y Rosen, analizaron el comportamiento de micelización y pre-micelización de una serie de surfactantes bis-catiónicos con espaciadores, observaron que tenían una mayor tendencia a la agregación para un surfactante con espaciador hidrofílico flexible que para los SG con espaciador hidrofóbico rígido [16].

Actualmente estos SG están teniendo un interés considerable en los laboratorios de investigación tanto académicos como industriales debido a su menor concentración micelar crítica (CMC) y mayor eficiencia en la disminución de la tensión superficial que los correspondientes surfactantes convencionales [18].

Se han sintetizado una alta variedad de SG como los del tipo aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos y no iónicos, utilizando todo tipo de grupos espaciadores [14]. Intuitivamente, se pueden generar una gran cantidad de estos surfactantes, debido al gran número de estructuras disponibles y la variedad de grupos espaciadores que pueden usarse [14].

La Fig.2.1 muestra la estructura general de los surfactantes Gemini, este surge de la unión covalente de dos tensioactivos convencionales a través de un espaciador [18]. Tienen dos cadenas hidrofóbicas (colas) y dos grupos iónicos o polares (cabezas) [16]. El espaciador puede ser corto o largo; rígido o flexible; polar o no polar, y mantiene unidas a las cabezas polares y las colas apolares [16]. La naturaleza de los espaciadores tiene un efecto importante en el comportamiento de autoensamblaje del SG además de las cadenas de alquilo [19]. Así, el comportamiento de autoensamblaje de los surfactantes está determinado principalmente por la naturaleza del tensioactivo, factores fisicoquímicos, como la temperatura, la salinidad, la presencia de contraiones, el cizallamiento mecánico, etc. [19].

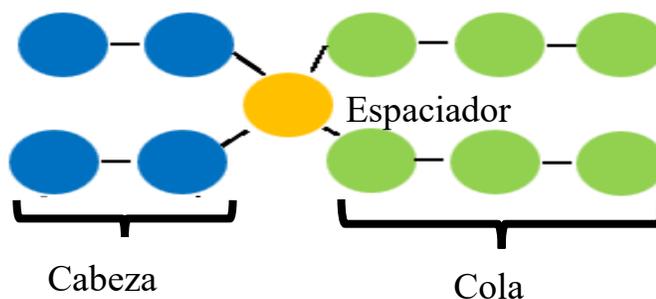


Fig. 2.1 Estructura de SG. Es un surfactante del tipo X y está compuesto por un espaciador central conectado a dos colas y dos cabezas.

Los SG que tienen una estructura simétrica se denominan homogéminis [20], son los que cuentan con igual número de grupos polares y están unidos a los mismos grupos no polares [18], mientras que los tensioactivos diméricos asimétricos se denominan heterogéminis [20] estos son los que tienen distintos grupos polares y con cadenas hidrocarbonadas diferentes [18]. Se han realizado un gran número de investigaciones sobre los SG, centrándose en sus propiedades como alta actividad superficial, baja CMC, comportamiento de viscosidad inusual y estructuras de agregación específicas, muestra una ligera disminución de la viscosidad con el aumento de la temperatura [19].

Se han llevado diversas investigaciones sobre los Surfactantes Gemini, centrándose en propiedades como alta actividad superficial, baja CMC, humectantes, viscosidad inusual y estructuras de agregación específicas [21].

Las moléculas de tensioactivo Gemini tienden a sufrir un comportamiento de "autoensamblaje" en solución acuosa y formar películas, micelas columnares o en capas, vesículas y otras estructuras [22].

Los SG en comparación de los surfactantes convencionales, poseen:

- valores de CMC mucho más bajos [14].
- empaquetamiento más cercano de los grupos hidrofóbicos [17].
- interacción más fuerte con surfactantes con carga opuesta en la interfaz (solución acuosa/aire) [17].
- son más solubles en agua [17].
- propiedades reológicas únicas [17].

2.3 Concentración Micelar Crítica (CMC)

En la Fig.2.2, en una solución acuosa, a bajas concentraciones de surfactante, la parte lipofílica se dispersa en todo el medio formando monómeros, los cuales al incrementar la concentración del tensoactivo disminuye gradualmente la TS del agua [11].

Después de alcanzar una cierta concentración, la TS se mantendrá estable, aunque se continúe agregando surfactante a la solución. A este punto se le llama "Concentración Crítica Micelar" [23]. Al seguir agregando surfactantes a la solución, espontáneamente los monómeros comenzaran a asociarse en agregados de mayor tamaño coloidal, formándose dímeros y trímeros, a estos se les llaman micelas. Estas micelas formadas toman diversas formas y tamaños dependiendo de la estructura del surfactante y de las condiciones físicoquímicas que rodea a este [23]. Cuando se presentan concentraciones superiores a la CMC, se propician cambios en la estructura de las micelas, adoptando diversas formas como: estructuras

cilíndricas, lamelares y discos [23]. Al tener concentraciones muy superiores en referencia a la CMC, ocurren transiciones de fase de solución micelar a cristales líquidos [23].

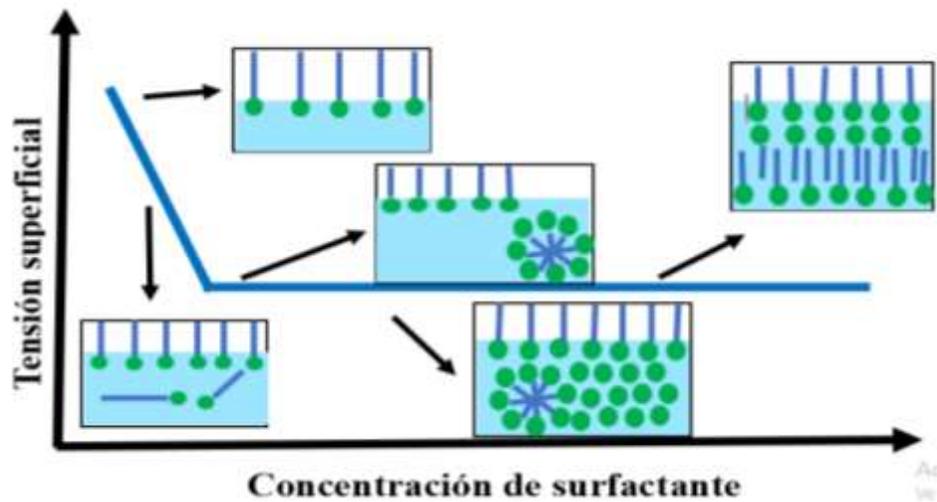


Fig.2.2 Representación de la CMC. Podemos ver como la tensión superficial cambia en función de la concentración de surfactante y se van formando diversos agregados.

Teniendo en cuenta que, a mayor TS, mayor es la energía necesaria para transformar las moléculas interiores del líquido a moléculas superficiales. Por ejemplo, la alta TS del agua es debida a los puentes de hidrogeno [24].

Existen varias técnicas que se utilizan para determinar la CMC en solución acuosa, como lo son: son la conductividad, la electroforesis capilar, la voltametría, la calorimetría, las técnicas de dispersión, la TS, la espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia, que se basan en un cambio abrupto en las propiedades físicas relacionadas con la formación de micelas [25].

2.3.1 Micelización

La micelización es un tipo de microprecipitación en la cual el surfactante se sustrae parcialmente de la fase acuosa [24]. El grado de “miscelización” puede variar en un mismo surfactante, todo depende si se presenta como monómero, dímero y trímero [23]. Las micelas tienen tamaños de partícula en el rango de 50 – 100 Å [26].

La formación de las micelas se debe principalmente a tres tipos de fuerzas [27]:

- 1) por repulsión entre las cadenas hidrocarbonadas y el medio acuoso
- 2) por repulsión de carga de las cabezas polares
- 3) atracciones de van der Waals entre cadenas hidrocarbonadas.

En la fig. 2.3 se puede ver que solución acuosa, las cadenas hidrofóbicas del tensoactivo se encuentran dirigidas hacia el interior de la micela y sus cabezas hidrofílicas en el exterior de ella [23].

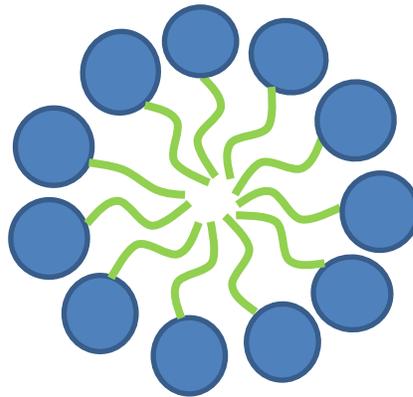


Fig.2.3 Estructura de una micela. Esta es una micela esférica del tipo directa, donde las cabezas están expuestas al medio y las colas están en el interior del agregado [28].

Como se comentó anteriormente, los SG forman una rica variedad de morfologías agregadas en solución, a través de la alteración de su estructura química [29].

Un parámetro importante en la formación de micelas en solución es la conductividad electrolítica del surfactante, ya que:

1. Los tensoactivos de carácter iónico, difícilmente pueden formar micelas debido a que sus grupos hidrofílicos al presentar una carga neta y una fuerza de repulsión impiden que las porciones lipofílicas, no puedan acercarse lo suficiente para que se dé la interacción de estas [23].

2. Los tensoactivos no iónicos, tienen mayor facilidad de formar micelas. Para un mismo grupo lipofílico, la CMC de los tensoactivos no iónicos es de 100 a 1000 veces mayor [23].

2.4 Aplicaciones

En los últimos años, los SG han tenido un gran auge, llamando la atención de los investigadores ya que desempeña un papel importante en la ciencia de las interfases y los coloides [13]. El desarrollo científico y la tecnológico los tensoactivos ha propiciado que sean utilizados en áreas como: la tecnología alimentaria [13], plásticos [13], textiles [13], jabones [30] y detergentes [14]; cosméticos [30] y productos para el cuidado personal [14], recuperación mejorada de petróleo [29], administración de fármacos [14], bioquímica molecular [11], nuevas técnicas de separación de contaminantes [15], etc.

Algunos de los parámetros que determinan la escala de producción industrial, además de sus propiedades fisicoquímicas [31], son: precio [16], abundancia de fuentes de materia prima [31]. Además, se debe tener en cuenta que algunos surfactantes pueden afectar al medio ambiente, por eso es importante sintetizar estos compuestos con una alta biodegradabilidad y biocompatibilidad [10].

2.5 Dinámica de partículas disipativas (DPD)

Para el modelado del flujo de fluidos se utilizan diferentes metodologías cuando se trabaja a escalas macroscópicas o microscópicas. Las escalas macroscópicas se pueden describir mediante ecuaciones continuas o de Navier-Stokes (NS), y para escalas microscópicas se puede usar el método de dinámica molecular (DM) con potenciales realistas, pero estos métodos no se pueden aplicar directamente en escalas mesoscópicas intermedias [32].

Las ecuaciones NS pueden extenderse al rango mesoscópico agregando una tensión estocástica, dando como resultado las ecuaciones de Landau-Lifshitz Navier-Stokes (LLNS). Dado que las ecuaciones LLNS se basan en la hipótesis del continuo, aún siguen siendo inapropiadas cuando las escalas espaciales se acercan a la dimensión de las moléculas. Dado un campo de fuerza preciso se pueden hacer predicciones precisas [32].

Existe una brecha entre las escalas de longitud que DM puede simular eficientemente y aquellas en las que las ecuaciones NS o LLNS se vuelven válidas [32]. Este es un método de simulación mesoscópica de construcción de grano grueso, y es la conexión entre la escala microscópica y la escala macroscópica [33]. DPD pertenece a una clase de métodos mesoscópicos que incluye los autómatas de red de gas (LGA), los métodos de red de Boltzmann (LBM), la dinámica browniana y la simulación directa de Monte Carlo (MC), métodos y dinámica de rotación estocástica (SRD) [34].

Para cerrar la brecha en 1992 P.J. Hoogerbrugge y J.M.V.A. Koelman proponen DPD con el objetivo de estudiar el comportamiento hidrodinámico de fluidos complejos [35], y nace del combinar conceptos de la DM y Autómatas de Gas Reticular [36]. El enfoque es utilizar un método de simulación donde las partículas individuales representen un volumen de fluido que puede variar en tamaño [37].

Hoogerbrugge y Koelman, estudiaron el flujo de partículas a través de una matriz cuadrada de cilindros y demostraron la posibilidad de usar el método DPD para simular fenómenos hidrodinámicos, en los que el flujo de fluido se limitaba al flujo de partículas y el efecto de inercia podía despreciarse [35]. También comprobaron que el algoritmo del método DPD cumple las ecuaciones de NS y puede alcanzar escalas de tiempo y longitud más grandes que la DM teniendo en cuenta el nivel de grano grueso con el que se trabaje [36].

La DPD es una herramienta importante para estudiar las propiedades químicas y físicas de materiales [13] hasta la producción nuevos materiales, la síntesis de nuevos fármacos, etc. [38]. Este tipo de simulación molecular se lleva a cabo en equipos de cómputo, y tiene como ventajas: tiempos cortos [13], amplia gama de investigación [13], evita la realización del

experimentación [13], poder trabajar con duras condiciones en el experimento [13], consigue un detalle a nivel molecular muy difícil de conseguir mediante métodos experimentales [38]. Mediante esta simulación se pueden proponer sistemas fisicoquímicos hipotéticos cuyas propiedades pueden facilitar gran cantidad de información [38].

Existen diversas diferencias entre el método DPD y los diversos métodos de simulación atómicas antes mencionados, unas de las cuales son: la perspectiva de análisis de las fuerzas entre partículas y la interpretación física de las partículas [37]. La representación del fluido en DPD se hace mediante “beads” o “perlas” que se consideran partículas puntuales y se mueven siguiendo las ecuaciones de movimiento de Newton [36], y describen la posición y el momento de una sección del fluido [37].

La DPD es un método de simulación versátil, debido a que los parámetros de interacción de la fuerza conservativa dependen de la composición química que contiene cada “bead”. Para poder modelar los sistemas de la manera más realista posible es necesario usar el mapeo basado en la teoría de Flory-Huggins. Esto fue hecho en 1997 por R. D. Groot y P. B. Warren, mostraron la relación entre los parámetros de interacción de la fuerza conservativa DPD y los parámetros de solubilidad de los componentes del sistema [36].

El mapeo en DPD se explica en la Fig. 2.4 donde podemos observar que el volumen de una partícula DPD está dada por el confinamiento de 3 moléculas de agua, que es conocido como el grado de refinamiento.

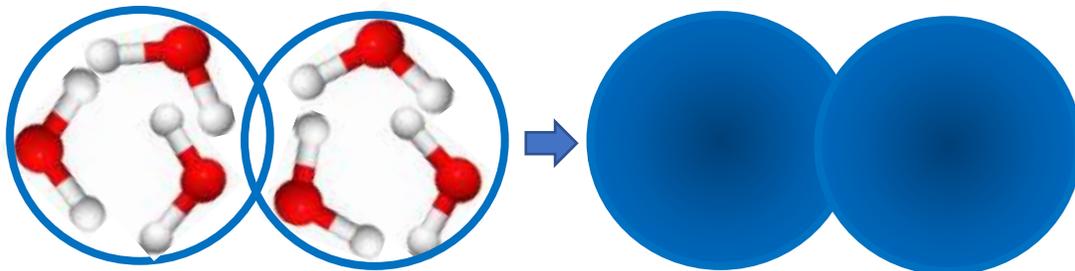


Fig.2.4 Mapeo DPD de un fluido simple hecho por agua el cual tiene un grado de refinamiento $N_m = 3$, el número de moléculas de agua que están dentro de un “bead” DPD (círculo azul).

Las partículas DPD son suaves por lo que pueden traslaparse, aunque no por completo [36]. Para poder parametrizar la fuerza conservativa, cada “bead” se asocia al volumen de tres partículas de agua.

2.6 Método DPD

Un sistema en DPD está compuesto por un conjunto de N partículas, cada partícula tiene masa m_i y está descrita por su vector posición r_i y momento p_i . Podemos suponer que todas las partículas tienen la misma masa, ($m_i = m$), la cual se define mediante el momento lineal, $p = mv_i$ [39]. Las interacciones se describen a través de potenciales simples y aditivos por pares, y las posiciones y velocidades se rigen por la ley de movimiento de Newton [25]. B.M. Forrest y U.W. Suter proponen que, en modelos basados en métodos de grano grueso, las interacciones moleculares son suaves una vez que son promediadas en tiempo y espacio [39].

El algoritmo para DPD fue descrito en la forma de ecuaciones estocásticas de pasos de tiempo finito para los cambios de posición y momento de cada partícula. Ha sido interpretado como una evolución infinitesimal temporal y puede ser descrita por el conjunto de ecuaciones [36].

$$\frac{dr_i}{dt} = v_i \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\frac{dp_i}{dt} = f_i \quad (\text{Ec. 2})$$

El vector de fuerza f_i es la suma de la fuerza interna y externa.

$$f_i = f_i^{int} + f_i^{ext} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde f_i^{ext} donde representa contribuciones de fuentes externas, como fuerzas gravitatorias y electromagnéticas [34].

2.6.1 Modelo de fuerzas

La DPD se compone de tres fuerzas fundamentales, las cuales son: la fuerza aleatoria (\mathbf{F}_{ij}^R), fuerza disipativa (\mathbf{F}_{ij}^D) y fuerza conservativa (\mathbf{F}_{ij}^C). Estas fuerzas actúan por pares y son fuerzas centrales que cumplen con la tercera ley de Newton, debido a es, el momento total se conserva [33].

La fuerza total de una partícula DPD se expresa como la suma de las tres fuerzas [36]:

$$\mathbf{f}_i^{int} = \sum_{i \neq j} [\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R] \quad (Ec. 4)$$

Fuerza conservativa \mathbf{F}_{ij}^C

El primer término \mathbf{F}_{ij}^C es la fuerza conservativa, esta modela la presión hidrostática local entre dos regiones de fluido. En un fluido real, esta presión sería dada por las interacciones entre partículas a distancias microscópicas, así como por su movimiento aleatorio [39]. Esta fuerza es repulsiva, suave y linealmente decayente [36].

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \hat{\mathbf{r}}_{ij} & \text{si } r_{ij} \leq r_c \\ 0 & \text{si } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (Ec. 5)$$

Donde $r_{ij} = |\mathbf{r}|$ la magnitud de la posición relativa entre las partículas $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ el vector unitario del vector de la posición relativa entre las partículas y el parámetro a_{ij} es el valor máximo que puede alcanzar la fuerza conservativa entre partículas.

El valor de \mathbf{F}_{ij}^C depende del radio de corte, r_c , tal que si la distancia relativa entre dos partículas es mayor a r_c , el valor de \mathbf{F}_{ij}^C es cero [36].

En la Fig.2.5 las partículas DPD se mueven en el medio y al hacerlo modelan la fuerza hidrostática, también se observa el r_c que es el parámetro más importante para su determinar el alcance de esta fuerza.

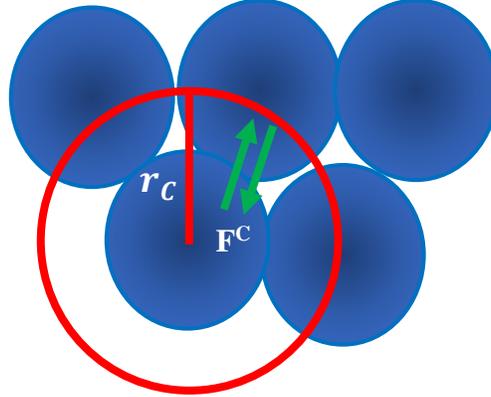


Fig.2.5 Representación de la fuerza conservativa. Esta fuerza modela la presión hidrostática debida a las interacciones existentes entre las partículas DPD

Fuerza disipativa F_{ij}^D

El segundo término F_{ij}^D es la fuerza disipativa, esta corresponde a la fuerza de fricción y depende de factores como las posiciones y las velocidades relativas de las partículas [38]. También se puede entender como la modelación de fuerzas viscosas que sienten dos regiones cercanas debido a sus velocidades relativas en sus fronteras [38].

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij})[\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}]\hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ es un vector unitario en dirección del vector \mathbf{r}_{ij} , γ es el coeficiente que modula la intensidad de la fuerza de fricción entre partículas. $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ es la velocidad relativa entre las partículas. $w^D(r_{ij})$ es la función de peso que describe la variación del coeficiente de fricción con la distancia.

Las partículas DPD al estar en constante movimientos durante la simulación existe la fricción entre estas, como se puede observar en la Fig.2.6 de la colisión de las partículas.

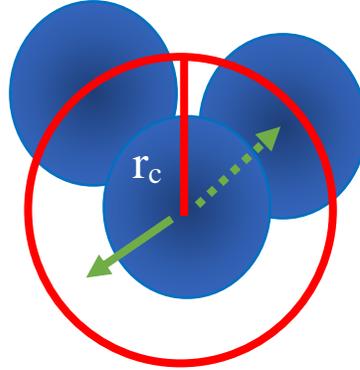


Fig.2.6 Representación de la fuerza disipativa. Esta fuerza corresponde a la fricción y es la modelación de las fuerzas viscosas que sienten dos regiones debido a sus velocidades relativas en sus fronteras

Fuerza aleatoria F_{ij}^R

El tercer término F_{ij}^R es la fuerza aleatoria, esta fuerza es asociada con el movimiento browniano de las partículas [33]. También puede ser entendida como la representación de las fluctuaciones aleatorias del fluido debido a su temperatura local [39]. En términos de regiones DPD, esta fuerza puede representar el flujo de energía de los modos microscópicos invisibles dentro de modos mesoscópicos modelados por las mismas partículas [39].

$$F_{ij}^R = \sigma w^R(r_{ij}) \zeta_{ij} \hat{r}_{ij} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde \hat{r}_{ij} es un vector unitario en dirección del vector r_{ij} , σ determina la magnitud de la fuerza aleatoria entre pares de partículas. $w^R(r_{ij})$ es la variación de la fuerza aleatoria con la distancia. ζ_{ij} es una variable aleatoria con una distribución gaussiana con media igual a cero y varianza de uno; véanse las ecuaciones 8 y 9. Esta propiedad simétrica asegura que el momento total se conserva [36]

$$\langle \zeta_{ij}(t) \rangle = 0 \quad (\text{Ec. 8})$$

$$\langle \zeta_{ij}(t) \zeta_i \zeta_j(t') \rangle = (\delta_{ii'} \delta_{jj'} + \delta_{ij'} \delta_{ji'}) \delta(t - t') \quad (\text{Ec. 9})$$

Como ya se comentó, el movimiento de las partículas es importante y en la Fig.2.7 en este caso las fluctuaciones de las partículas DPD son aleatorias y se deben a la temperatura local del sistema.

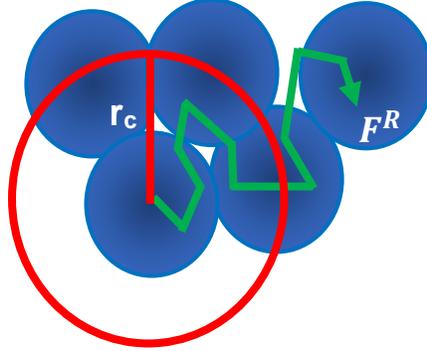


Fig.2.7 Representación de la fuerza aleatoria. Es la representación de las fluctuaciones aleatorias del fluido debido a su temperatura local.

La forma de las funciones de peso $w^D(r_{ij})$ y $w^R(r_{ij})$ no es descrita por el modelo DPD, pero se puede asumir que son similares y parecida a la fuerza conservativa [30].

$$w^R(r_{ij}) = \begin{cases} (1 - r_{ij}) & \text{si } r_{ij} \leq r_c \\ 0 & \text{si } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (\text{Ec. 10})$$

Estas tres fuerzas cumplen con la tercera ley de Newton y también son invariantes ante transformaciones galileanas, porque solo dependen de las posiciones y velocidades [39].

En el método DPD pueden incluir diversas fuerzas conservativas como lo son las fuerzas electrostáticas o fuerzas intramoleculares (Ejem. fuerzas de van der Waals) lo que da origen al campo de fuerzas DPD [38]. Este campo nos permite modelar moléculas como: surfactantes, cadenas poliméricas, proteínas y partículas coloidales [39]. Al sustituir las ecuaciones de las fuerzas conservativa, disipativa y aleatoria en las ecuaciones de la segunda

ley de Newton se obtienen las ecuaciones diferenciales estocásticas de Langevin del método DPD [36]. Que al resolverlas en estado estacionario obtenemos la ecuación:

$$k_B T = \frac{\sigma^2}{2\gamma} \quad (Ec. 11)$$

La ecuación 11 corresponde al teorema de fluctuación-disipación en el método DPD, el cual tiene exactamente la misma estructura que el teorema de fluctuación-disipación del movimiento browniano convencional [39].

La determinación de los parámetros de interacción a_{ij} para partículas DPD de diferente tipo ($i \neq j$) se obtiene mediante el cálculo de los parámetros χ de la teoría de FH. Teniendo aparentemente la correspondencia (esferas suaves) $F = f_v/\rho_i + p_j$. A partir de esta se pueden obtener que los parámetros a_{ij} para ($i = j$) usando los parámetros χ_{ij} mediante la siguiente relación [39].

$$a_{ij} = a_{ii} + 3.27\chi_{ij} \quad (Ec. 12)$$

2.6.2 Algoritmo de integración

Para este método de simulación DPD, es necesario resolver numéricamente las ecuaciones de Newton para cada partícula del sistema, para ello podemos utilizar algoritmos como: el algoritmo de Euler, de Verlet, velocidades de Verlet, leap-frog, etc. [39].

En este método se utiliza una versión modificada del algoritmo de velocidades de Verlet, además de una modificación extra. Este algoritmo se escribe: [39].

$$\begin{aligned} r_i(t + \delta t) &= r_i(t) + \delta t v_i(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 f_i(t) \\ \bar{v}_i(t + \lambda \delta t) &= v_i(t) + \lambda \delta t f_i(t) \\ f_i(t + \delta t) &= f_i(r(t + \delta t), \bar{v}(t + \delta t)) \\ v_i(t + \delta t) &= v_i(t) + \frac{1}{2} \delta t (f_i(t) + f_i(t + \delta t)) \end{aligned} \quad (Ec. 13)$$

Si la fuerza fuera independiente de la velocidad, el original algoritmo de velocidades de Verlet se recuperaría para $\lambda = 1/2$ y se omitiría el último paso.

Dado a que la fuerza depende de la velocidad, se puede realizar una predicción para la nueva velocidad, la cual denotamos por v , y se corrige más tarde en el penúltimo paso [39]. En este algoritmo, la fuerza se actualiza dos veces por iteración, en la segunda, de la fuerza total solo se realiza sobre la fuerza disipativa ya que es la que depende de las velocidades [39].

2.6.3 Unidades reducidas de DPD

En el método DPD se utilizan unidades reducidas. Donde:

- las unidades de masa se reducen con (m) que es la masa de una partícula DPD, teniendo en cuenta que suposición, masa $m = 1$
- la energía que se reduce con $K_B T$, T en este caso es la temperatura ambiente tal que $K_B T = 1$
- las unidades de longitud se reducen con r_c que es el radio de corte de las fuerzas. El valor de r_c depende del grado de refinamiento N_m y de la densidad global del sistema ρ .

En donde:

$$\rho = \frac{N}{V} \quad (Ec. 14)$$

Donde N es el número total de partículas DPD del sistema, y V el volumen del sistema en unidades de rc^3

$$N = V = 1 = v \quad (Ec. 15)$$

Donde v es el volumen de una partícula DPD en unidades de longitud reducidas DPD. Siendo v' el volumen de una molécula de agua en Å ($v' = 30 \text{ Å}^3$), tenemos que

$$r_c^3 = N_m \frac{v'}{v} = N_m v' \rho \quad (\text{Ec. 16})$$

Se considera el grado de refinamiento $N_m = 3$ y la densidad reducida de $\rho = 3$, por lo que tenemos que $r_c = 6.46 \text{ \AA}$. Las unidades de tiempo se pueden reducir con τ , de la siguiente manera:

$$\tau = \sqrt{\frac{mr_c^2}{K_B T}} \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde la masa de una partícula DPD de agua con $N_m = 3$ es $m = 9 \times 10^{-23} g$ considerando que $r_c = 6.46 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente, tenemos $\tau = 3 ps$. Para este trabajo se usaron la mayoría de las variables y constantes en términos de unidades reducidas DPD, y las dimensiones de estas son:

Algunos símbolos, nombres y dimensiones de las variables y parámetros utilizados en la simulación DPD [36] están presentes en la Tabla 1.

Cantidad	Descripción	Dimensión
k_B	Constante de la fuerza armónica lineal entre dos grupos	$k_B T / r_c$
k_θ	Constante de la fuerza armónica angular entre tres cuerpos	$k_B T / r_c^2$
τ	Unidades de tiempo	$\sqrt{\frac{mr_c^2}{K_B T}}$

Tabla. 1 variables y parámetros utilizados en la simulación DPD.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1 METODOLOGIA

Como se mencionó durante este trabajo, se modelaron y simularon diversas estructuras Gemini a diferentes concentraciones con el objetivo de tener una estructura estable que sea eficiente para encapsular aceites monoméricos. En algunos casos no se formaron micelas, en otros si se formaron micelas, pero no encapsulaban eficientemente, también se presentaba el caso en el que las micelas formadas si encapsulaban de manera eficiente pero la temperatura del sistema era alta, y así surgieron diferentes casos.

Hasta que se encontró una estructura que cumplía con los parámetros esperados, esta estructura se simuló en un sistema formado por agua/aceite/SG a concentraciones porcentuales de: 0.73 wt%, 1.46 wt%, 2.19 wt%, 2.92 wt%, 3.64 wt%, 4.37 wt% y 5.1 wt%

3.2 Diseño de los sistemas ternarios agua/aceite/Surfactante Gemini

En este trabajo se realizaron diferentes modelos estructurales con sus respectivos parámetros propios del método, y en algunos sistemas se presentaron situaciones como: no se formaron micelas, las micelas no eran eficientes, cuando se formaron micelas la temperatura del sistema era elevada, etc. Para comenzar el diseño de la estructura del SG comenzamos por establecer las especies que componen la estructura, como lo son: el espaciador, cabezas y colas; véase la Tabla 2.

El espaciador es la partícula que mantiene unidas a las cabezas con las colas, las cabezas y colas son ramificaciones que actúan dependiendo de los parámetros de interacción a_{ij}

Composición del surfactante	Especie	Ilustración
1 partícula	Espaciador	
4 partículas	Cabeza	
10 partículas	Cola	

Tabla 2. Contenido de especies que componen la estructura del SG. 15 partículas componen la estructura del SG modelado, siendo 1 espaciador (color naranja), 4 cabezas (color azul), 10 colas (color verde).

A continuación, en la Tabla 3 se establecen los ángulos formados por los enlaces entre partículas. Estos enlaces son los que le dan la estructura específica a nuestro SG, son nuestros parámetros de estudio en la comparación de la estructura simulada vs estructura de JS, donde se puede observar cuales son los ángulos diferentes y la respuesta que provoca en la eficiencia de encapsulación.

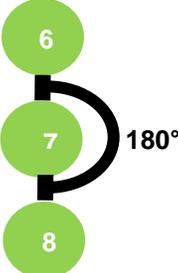
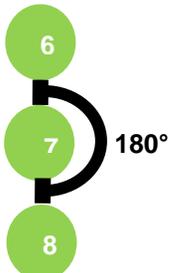
Descripción	Estructura cerrada	Estructura abierta
Ilustración del ángulo formado por enlaces entre partículas 6, 7 y 8		

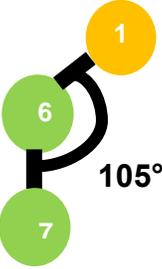
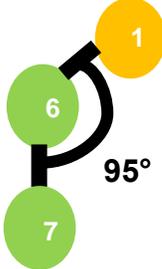
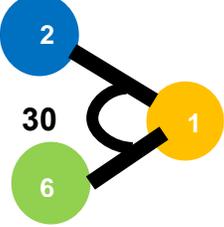
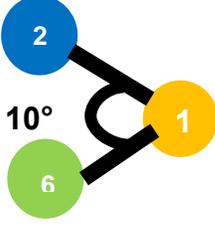
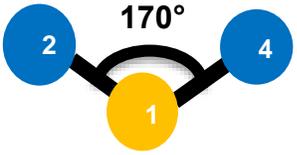
Ilustración del ángulo formado por enlaces entre partículas 1, 6, y 7		
Ilustración del ángulo formado por enlaces entre partículas 2, 1 y 6		
Ilustración del ángulo formado por enlaces entre partículas 2, 1 y 4		

Tabla 3. Comparación de las dos estructuras de SG. Se muestra la diferencia de los ángulos formados por los enlaces de las partículas DPD del modelo cerrado y abierto.

En la Tabla 4 Se definen los parámetros de interacción, estos parámetros nos pueden decir que tanto se pueden atraer o repeler estas partículas y durante las simulaciones de prueba estos valores se fueron moviendo hasta que estos valores presentados en la tabla fueron los que presentaron mejores resultados.

Parámetros de interacción a_{ij}

	Agua	Aceite	Cabeza	Espaciador	Cola
Agua	78.3	140	50	78.3	140
Aceite		78.3	140	140	78.3
Espaciador			78.3	78.3	100
Cabeza				78.3	100
Cola					78.3

Tabla 4. Parámetros de interacción a_{ij} . Son parámetros establecidos de las interacciones existentes entre las partículas, ya sea con las de su mismo tipo o las demás especies.

3.3 Detalles computacionales

En este trabajo se realizaron simulaciones de mezclas compuestas por agua-aceite-Surfactante Gemini para poder analizar la capacidad de encapsulación de partículas de aceite monomérico disueltas en medio acuoso cuando se varía la concentración de surfactante. Estas concentraciones porcentuales son: 0.73 wt%, 1.46 wt%, 2.19 wt%, 2.92 wt%, 3.64 wt%, 4.37 wt% y 5.1 wt%

Todas las simulaciones se realizaron a temperatura y densidad numérica constantes (condiciones de ensamble canónico). Para dichas simulaciones el número de partículas DPD es de $N = 20577$, estas partículas se introdujeron en una caja de simulación cúbica de dimensiones iguales a $l_x^* = l_y^* = l_z^* = 19 r_c$, en la cual se utilizaron las condiciones de frontera periódicas en las seis caras de la caja.

La relación de composición entre el aceite y el surfactante del surfactante Gemini es 1:1 y la densidad numérica reducida global es $\rho^* = 3$. Estas simulaciones se llevaron a cabo en 30 bloques de 10^4 pasos de tiempo, los primeros 20 bloques se usaron para llegar a una fase de equilibrio y los últimos 10 bloques se usaron para obtener todas las cantidades promedio que se exponen en la unidad 3.

El paso de tiempo se fijó en $\Delta t = 0.03 \tau$; con $\tau = \sqrt{mr_c^2/k_B T} \approx 3 ps$ que es la unidad de tiempo en DPD. La masa de la partícula de DPD está representada por la letra m , y el grado de granulación es el número de moléculas de agua dentro de una partícula de DPD y es $N_m = 3$.

Estas magnitudes se representan en unidades reducidas como: unidades de masa ($m^* = 1$), unidades de longitud ($r_c^* = 1$) y unidades de energía ($k_B T^* = 1$), estas se reducen con los valores establecidos de $m = 9 \times 10^{-23} g$, $r_c = 6.46 \text{ \AA}$ y $k_B T = 4.11 \times 10^{-21} J$.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y

DISCUSION

4.1 Resultados

Los resultados obtenidos con este SG ($\theta_{TSH} = 30^\circ$) se compararon con los obtenidos por JS con su SG ($\theta_{TSH} = 10^\circ$) [9], con el objetivo de para saber cuál estructura presenta mayor eficiencia para encapsular aceites monoméricos y observar los efectos de la concentración de surfactante en la formación de micelas.

Para practicidad en esta sección solo se presentan los resultados del último bloque de ambos sistemas a la concentración más alta (0.73 wt%) y más baja (5.10 wt%) de SG.

4.2 Resultados de las propiedades termodinámicas de los sistemas

En esta sección se presenta la concentración más baja 0.73 wt% y la concentración más alta 5.10 wt% de ambas estructuras: $\theta_{TSH} = 10^\circ$ y $\theta_{TSH} = 30^\circ$. Se pudieron cuantificar propiedades como la presión, las energías cinética y potencial y la temperatura instantánea.

a) Gráfica de presión

La Fig.4.1 (a) corresponde a la concentración 0.73 wt% y la Fig.4.1 (b) corresponde a la concentración 5.10 wt% de la estructura $\theta_{TSH} = 30^\circ$. La tendencia de las líneas en esta grafica es que permanecen constantes durante casi toda la simulación. Las gráficas de las simulaciones a concentraciones intermedias mantienen el mismo comportamiento y se pueden observar en el Anexo 1.

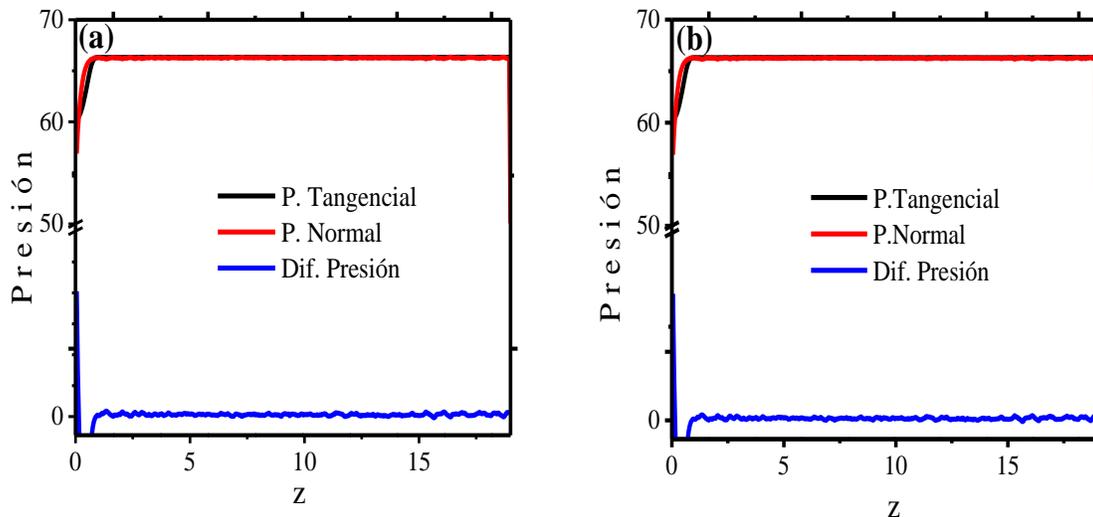


Fig.4.1 Presión vs z . se observa que la presión tangencial es casi equivalente a la presión normal del sistema, podemos ver la diferencia de presiones siguiendo la línea azul. En la figura podemos ver que las presiones se mantuvieron constantes durante el último bloque de la simulación. Ambos ejes se reportan en unidades reducidas.

La Fig.4.2 (a) corresponde a la concentración 0.73 wt% y la Fig.4.2 (b) corresponde a la concentración 5.10 wt% de la estructura $\theta_{TSH} = 10^\circ$. La tendencia de las líneas en esta grafica es que permanecen constantes durante casi toda la simulación.

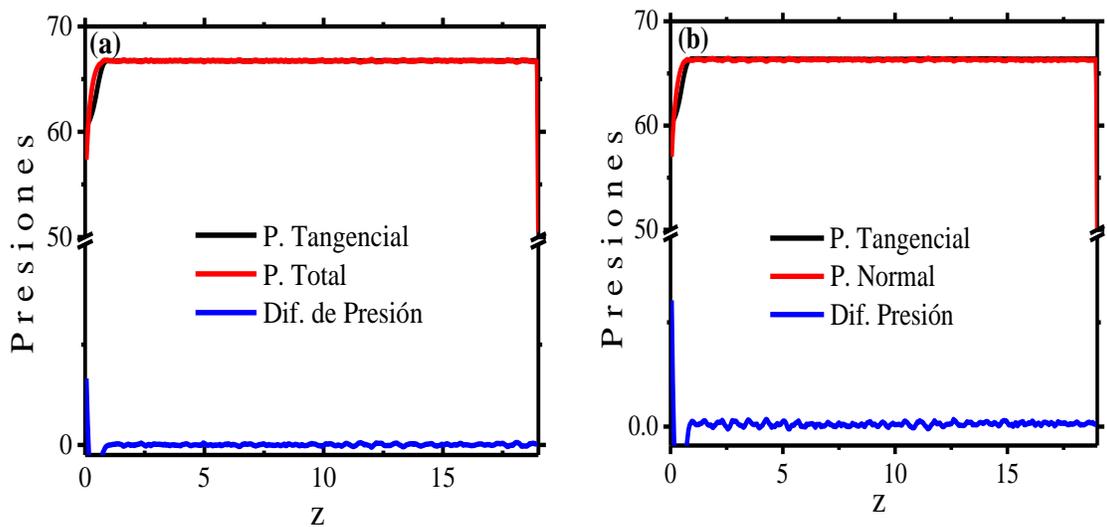


Fig.4.2 Presión vs z . También se observa que la presión tangencial es casi equivalente a la presión normal del sistema, y se puede ver la diferencia de presiones siguiendo la línea azul. En la figura podemos ver que las presiones se mantuvieron constantes durante el último bloque de la simulación. Ambos ejes se reportan en unidades reducidas.

b) Gráfica de energía

En esta comparación podemos observar el comportamiento de las energías cinética y potencial de las diferentes estructuras, a la concentración más baja y alta para el último bloque de simulación observado.

La Fig.4.3 son gráficas que corresponden a la estructura $\theta_{TSH} = 30^\circ$, donde los comportamientos son continuos y sin alteraciones durante todo el tiempo de la simulación. La Fig.4.3 (a) corresponde a la concentración 0.73 wt% y la Fig.4.3 (b) corresponde a la concentración 5.10 wt%.

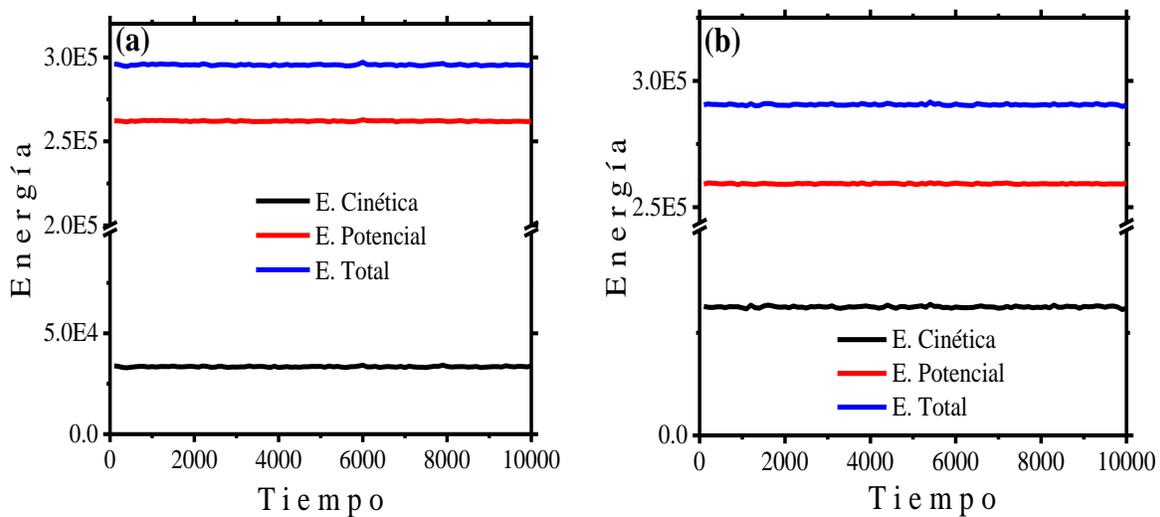


Fig.4.3 Energía vs tiempo. Se ven las contribuciones de las energías cinética y potencial. La energía cinética es casi insignificante en comparación de la energía potencial y se presentan escasas fluctuaciones durante el último bloque de la simulación.

La energía cinética es casi insignificante en comparación de la energía potencial debido a que las partículas tienen poco movimiento durante la simulación, existen demasiadas partículas y poco espacio, y su contribución podemos observarla en la línea negra. En la gráfica. Las gráficas de las simulaciones a concentraciones intermedias mantienen el mismo comportamiento donde las líneas de energía tienen pocas fluctuaciones y se mantienen en los mismos valores y se pueden observar en la sección: Anexo 1 y los ejes se reportan en unidades reducidas.

La Fig.4.4 son gráficas que corresponden a la estructura $\theta_{TSH} = 10^\circ$, donde los comportamientos son continuos y sin alteraciones durante todo el tiempo de la simulación. La Fig.4.4 (a) corresponde a la concentración 0.73 wt% y la Fig.4.4 (b) corresponde a la concentración 5.10 wt%.

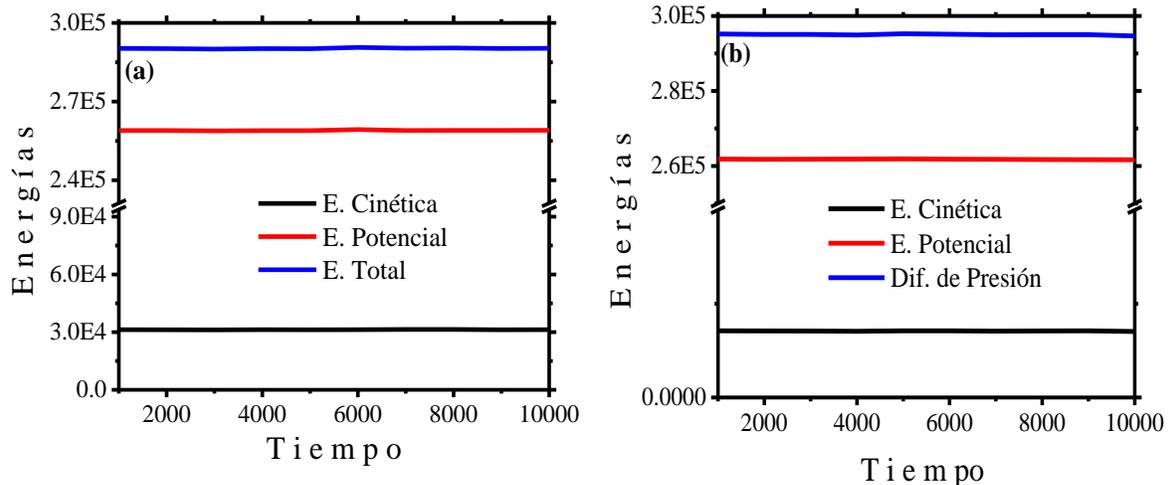


Fig.4.4 Energía vs tiempo. En las figuras 4.4 (a) y 4.4 (b) se ven las contribuciones de las energías cinética y potencial. Al igual que en la estructura anterior la energía cinética es casi insignificante en comparación de la energía potencial y se presentan escasas fluctuaciones durante el último bloque de la simulación.

c) Gráfica de temperatura instantánea

En la siguiente comparación observamos el comportamiento de las energías cinética y potencial en las diferentes estructuras, a la concentración más baja y alta.

La Fig.4.5 son gráficas que corresponden a la estructura $\theta_{TSH} = 30^\circ$, donde los comportamientos son continuos y sin alteraciones durante todo el tiempo de la simulación. La Fig.4.5 (a) corresponde a la concentración 0.73 wt% y la Fig.4.5 (b) corresponde a la concentración 5.10 wt%.

En la comparación de la temperatura instantánea en la Fig. 4.5 de los dos sistemas podemos ver que el comportamiento es prácticamente igual, a las dos concentraciones las fluctuaciones

están cercanas a la temperatura de 1. Se puede ver que la temperatura aumenta en función de que aumenta la concentración de surfactante. A la concentración de 0.73 wt% la temperatura instantánea promedio del sistema es 1.01378 y a la concentración de 5.10 wt% la temperatura instantánea promedio del sistema aumentó a 1.08357.

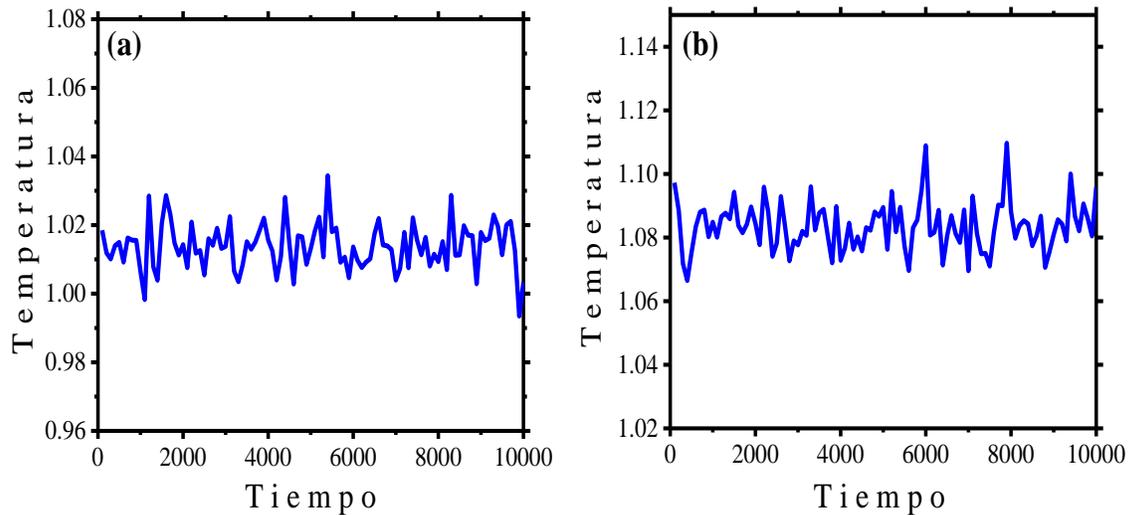


Fig. 4.5 Temperatura instantánea vs tiempo. El comportamiento que tiene la temperatura instantánea durante el último bloque de la simulación es estable, presenta fluctuaciones leves, lo cual es un buen indicativo del equilibrio del sistema. La temperatura instantánea promedio del sistema aumentó en función del aumento de la concentración de surfactante. El valor de la temperatura instantánea y su eje se reportan en unidades reducidas.

La temperatura instantánea promedio del sistema aumentó en función del aumento de la concentración de surfactante debido a que existen mayor cantidad de partículas que al interactuar provocan los aumentos de temperatura. Las gráficas de las simulaciones a concentraciones intermedias también muestran que la temperatura instantánea aumenta a medida que lo hace la concentración del surfactante y se pueden observar en la sección: Anexo 1

En la Fig.4.6 las gráficas que corresponden a la estructura $\theta_{TSH} = 10^\circ$ los comportamientos son continuos y sin alteraciones durante todo el tiempo de la simulación. La Fig.4.6 (a) corresponde a la concentración 0.73 wt% y la Fig.4.6 (b) corresponde a la concentración 5.10 wt%.

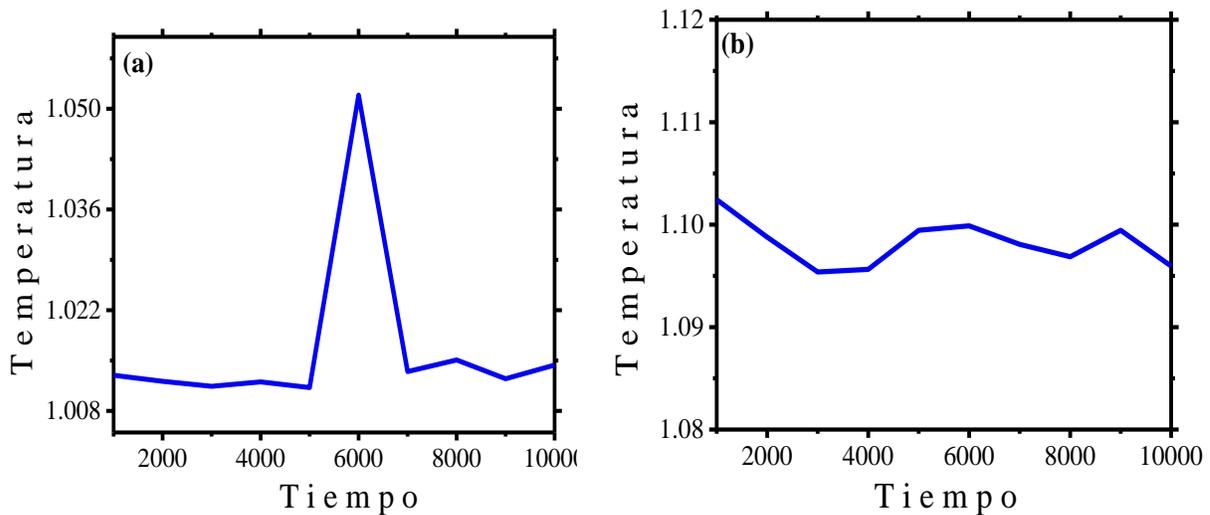


Fig. 4.6 Temperatura instantánea vs tiempo. En las dos Fig. 4.6 (a) y Fig. 4.6 (b) El comportamiento que tiene la temperatura instantánea durante el último bloque de la simulación es estable y presentan fluctuaciones de mayor intensidad en comparación con la otra estructura. El valor de la temperatura instantánea y su eje se reportan en unidades reducidas.

Las propiedades termodinámicas de ambas estructuras tienen un comportamiento similar, tanto en las presiones y energías, pero en las temperaturas instantáneas se pueden observar las dispersiones en los valores de la estructura $\theta_{TSH} = 10^\circ$ debido a que el sistema es más dinámico.

4.3 Propiedades estructurales de los agregados

En esta sección se analizaron propiedades como el perfil de densidad y la función de distribución radial del sistema a la concentración más baja 0.73 wt% y más alta 5.10 wt% de las estructuras $\theta_{TSH} = 30^\circ$ y $\theta_{TSH} = 10^\circ$ [31].

a) Perfiles de densidad

La Fig.4.7 representan gráficas de perfil de densidad nos dan información de la probable ubicación del agregado mediante la cuantificación de partículas a lo largo del eje z de una cara de la caja de simulación. Primero se presentan los perfiles de densidad a la concentración más baja.

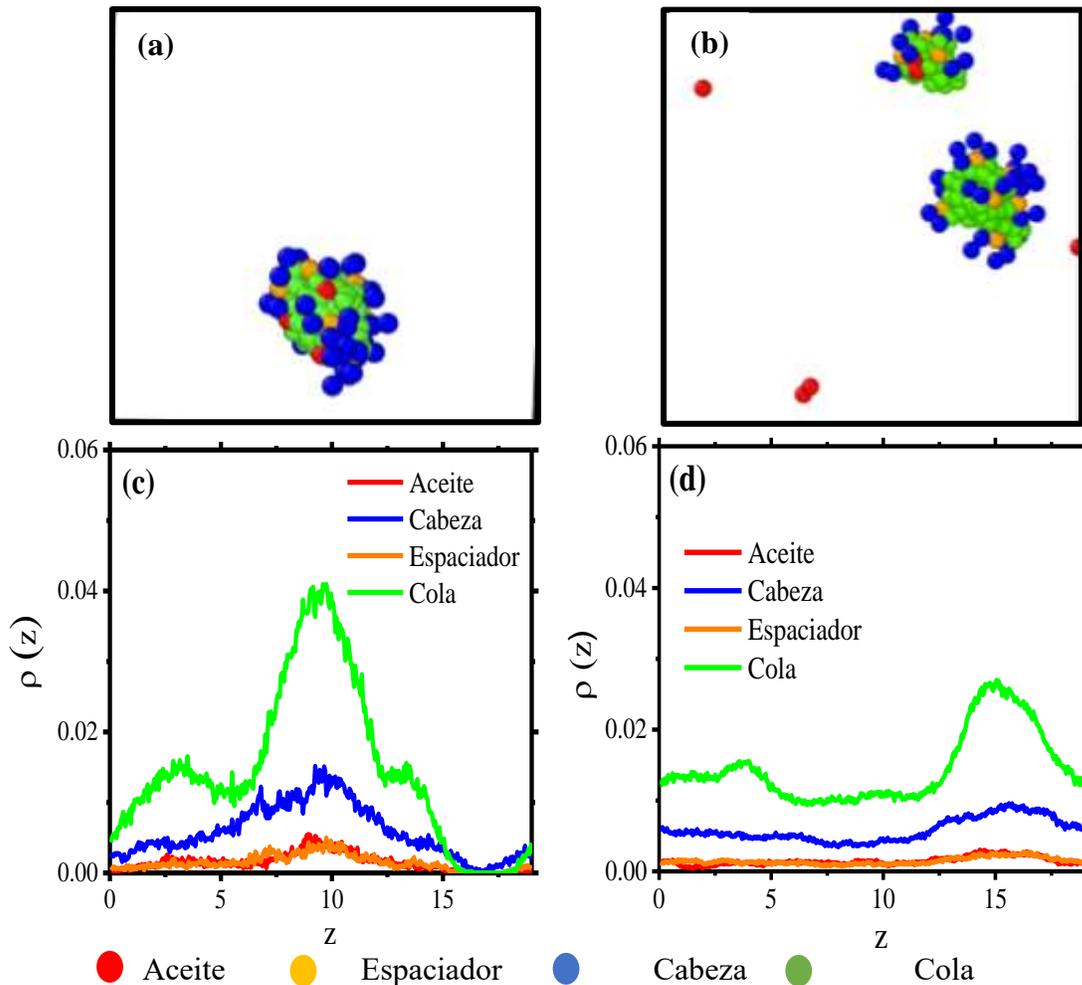


Fig.4.7 Instantánea de las micelas formadas a la concentración de 0.73 wt%. (a) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (b) $\theta_{TSH} = 10^\circ$. Perfil de densidades correspondiente a la concentración de 0.73 wt% (c) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (d) $\theta_{TSH} = 10^\circ$. Las instantáneas y los perfiles de densidad no se incluye el agua ya que está presente en gran cantidad interfiriendo la visibilidad de las micelas formadas, los datos son obtenidos del último bloque de simulación de cada concentración de surfactante Gemini en la cual podemos observar la presencia de agregados que se acumulan a lo largo del eje z. Ambos ejes de perfiles de densidad se reportan en unidades reducidas.

En esta Fig. 4.7 (c), en el perfil de densidad podemos observar la cantidad de partículas que se acumulan a lo largo del eje z, vemos que casi a la mitad de la gráfica existe una región donde se encuentra el pico más alto, en dicha región está la micela formada Fig. 4.7 (a), en la imagen podemos ver que no hay partículas de aceites libres lo cual nos indica que el modelo encapsula de manera eficiente.

En esta Fig. 4.7 (d), en el perfil de densidad vemos casi en el final del eje z de la gráfica que hay una región donde se encuentra un pico, como se mencionó en dicha región está la micela formada Fig. 4.7 (b), en la imagen podemos ver que hay partículas de aceites libres lo cual nos indica que el modelo no es eficiente.

Los perfiles de densidad de las simulaciones a concentraciones intermedias se pueden observar en la sección: Anexo 2

Y también se presentan los perfiles de densidad a la concentración más alta

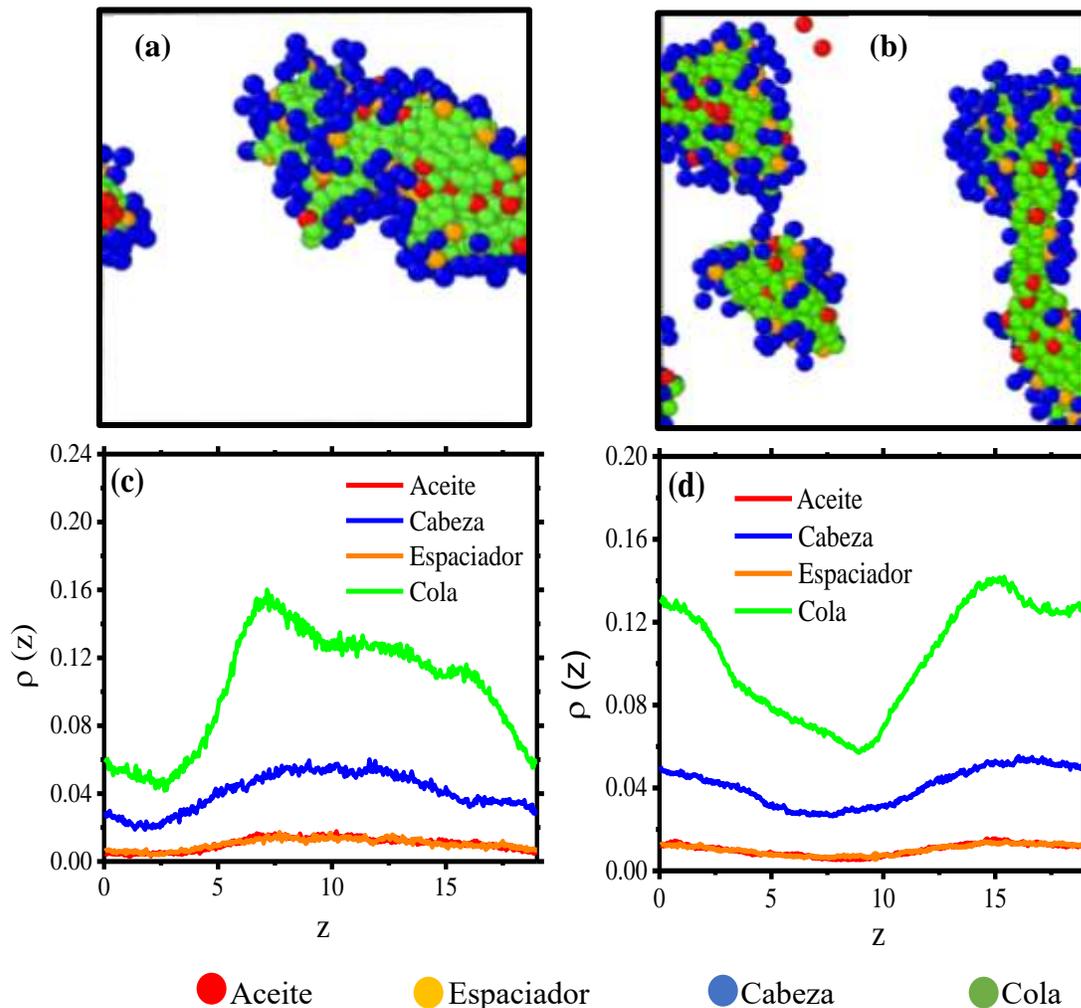


Fig.4.8 Ilustraciones de las micelas formadas a la concentración de 5.10 wt%. (a) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (b) $\theta_{TSH} = 10^\circ$. Perfil de densidades correspondiente a la concentración de 0.73 wt% (c) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (d) $\theta_{TSH} = 10^\circ$. En las instantáneas y los perfiles de densidad no se incluye el agua ya que está presente en gran cantidad interfiriendo la visibilidad de las micelas formadas, los datos son obtenidos del último bloque de simulación de cada concentración de surfactante Gemini en la cual podemos observar la presencia de agregados que se acumulan a lo largo del eje z . Ambos ejes de perfiles de densidad se reportan en unidades reducidas.

En esta Fig. 4.8 (c), en el perfil de densidad podemos ver que hay una meseta a la mitad de la gráfica lo que nos dice que en dicha región está la micela formada (a), por condiciones periódicas lo que sale del lado derecho entra por el lado izquierdo. Podemos ver en la imagen

que no existen partículas de aceites libres, por lo que tenemos un modelo con encapsulación eficiente.

En esta Fig. 4.8 (d), en el perfil de densidad vemos que hay unos picos en los costados del eje z de la gráfica, en dichas regiones están las micelas formadas, también, por condiciones periódicas lo que sale del lado derecho entra por el lado izquierdo Fig. 4.8 (b), en la imagen podemos ver que hay partículas de aceites libres lo cual nos indica que el modelo no es eficiente en comparación del otro modelo.

Comparando las dos estructuras podemos observar que a medida que aumenta la concentración de surfactante, se obtienen un mayor número de micelas y también éstas cambian, de ser micelas directas a micelas tubulares al aumentar la concentración al 5.10 wt% Estas micelas (agregados) son más inestables con el tiempo y el aumento de la concentración,

La estructura del surfactante Gemini es fundamental en la formación de las micelas obtenidas, a la misma concentración la estructura $\theta_{TSH} = 30^\circ$ forma menos micelas que la estructura $\theta_{TSH} = 10^\circ$ y se puede observar en las Fig. 4.8 (a) y Fig. 4.8 (b) y Fig. 4.8 (a) y Fig. 4.8 (b), se puede deber a que la estructura simulada $\theta_{TSH} = 30^\circ$ es más delgada, pareciéndose a la estructura de los surfactantes convencionales, lo que ayuda a la auto asociación ya que requieren una mayor energía para llegar a la configuración óptima que favorezca una mayor ocupación de tensoactivos en una micela.

Los perfiles de densidad de las simulaciones a concentraciones intermedias se pueden observar en la sección: Anexo 2

b) Función de distribución radial

La $g(r)$ nos proporciona una descripción estadística del empaquetamiento local y la densidad de partículas del sistema al describir la distribución promedio de partículas alrededor de una partícula central de referencia. En la Fig. 4.9 se muestran las funciones de distribución radial entre las interacciones de aceite con las demás especies que componen el sistema.

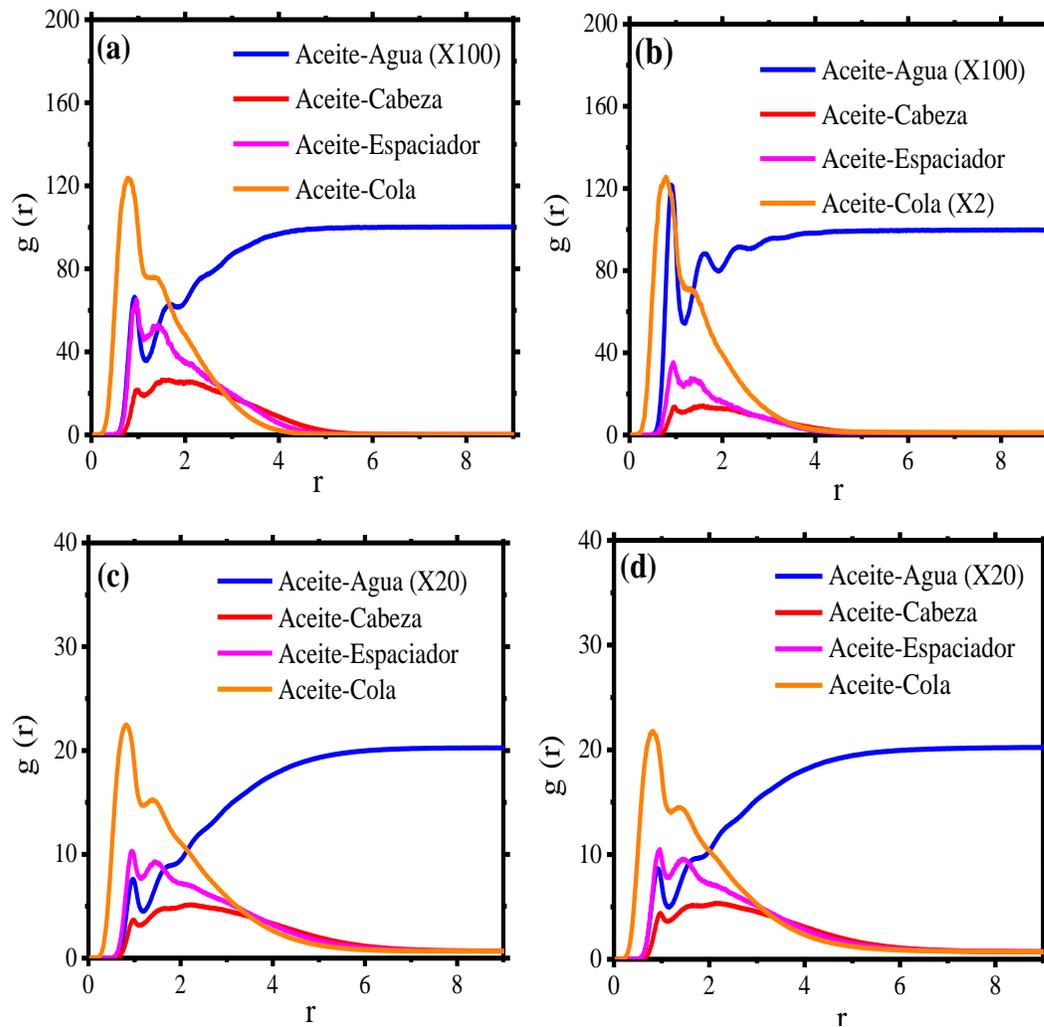


Fig.4.9 Función de distribución radial de las interacciones del aceite a la concentración de 0.73 wt% (a) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (b) $\theta_{TSH} = 10^\circ$ y las interacciones del aceite a 5.10 wt% (c) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (d) $\theta_{TSH} = 10^\circ$. Existe una correlación espacial más cercana entre los aceites y las colas del surfactante Gemini en comparación de las correlaciones de aceite-agua, aceite-espaciador, y aceite-cabeza y se infiere que los núcleos de las micelas obtenidas están formados por componentes de cola, aceite y surfactante.

La formación de las micelas se puede explicar mediante diferentes aspectos, primero, existe una correlación espacial más cercana entre las partículas de aceites y la cola del surfactante Gemini en comparación con las funciones de correlación de aceite-agua, aceite-espaciador, y aceite-cabeza, esto se puede ver en la Fig. 4.9, el primer máximo (aceite-cola línea naranja) está a una distancia más corta que en los demás casos de interacciones. Por lo que se puede

decir que los núcleos de las micelas obtenidas están formados las partículas de aceite y las colas del surfactante.

En la Fig. 4.9 y Fig. 4.9 vemos que las micelas están rodeadas por una capa formada por el espaciador (línea rosa) y cabeza (línea roja), éstas tienen sus picos más intensos al inicio de la gráfica, señala que el espaciador está entre los grupos cabeza y cola. La amplitud del primer máximo de las funciones de distribución radial está relacionada con el efecto sinérgico del número de micelas formadas y el número de partículas de aceites dispersos en el medio acuoso. Se puede observar en la Fig. 4.9 que a mayor valor de $g(r^*)$, se obtienen un menor número de micelas en el sistema. En el caso más evidente es el modelo $\theta_{TSH} = 30^\circ$ a la concentración $0.73 \text{ wt } \%$, donde se forma solo una micela ver Fig. 4.9 (a). En el modelo $\theta_{TSH} = 30^\circ$ se presenta el primer máximo de la interacción aceite-cola alcanza un valor de $g(r^*) \approx 125$ ver Fig. 4.9 (a) se compara con el modelo $\theta_{TSH} = 10^\circ$ a la misma concentración, en el cual también se forma una micela, y cuatro partículas de aceite permanecen disueltas en el sistema ver Fig. 4.9 (b). del primer máximo de la interacción aceite-cola para disminuir a $g(r^*) \approx 125$, ver Fig. 4.9 (b).

Esta conclusión se deduce a partir de que, si el número de micelas aumenta para un número fijo de tensioactivos, el número de agregación debe disminuir. Por lo tanto, a pesar de que la correlación espacial entre las partículas de aceite y las colas de surfactante Gemini es la misma para cada micela, la intensidad del primer pico $g(r^*)$ es menor porque ahora también existe una correlación espacial micela-micela que influye en la función de distribución radial general. También podemos decir que la intensidad del primer máximo de la función de distribución radial de la interacción aceite-cola es menor a medida que más partículas de aceite se disuelven en el medio acuoso. Las funciones de distribución radial de las simulaciones a concentraciones intermedias se pueden observar en la sección: Anexo 2

4.4 Estadísticos de los sistemas simulados.

Interpretamos los resultados obtenidos mediante estadísticas que puedan describir los comportamientos de las variables buscadas.

a) Comparación de las gráficas de número de agregados vs tiempo

En los dos diferentes sistemas se cuantifica el número de agregados durante un período de tiempo de ~ 9 ns para cada simulación. Se obtuvo que el autoensamblaje de partículas de aceite y moléculas de surfactante Gemini es un proceso dinámico de agregación/segregación entre las micelas.

En la Fig. 4.10 podemos ver fluctuaciones en el número de agregados formados, con el $\theta_{TSH} = 10^\circ$ a la concentración de 5.10 wt%, supone que el proceso de agregación surfactante Gemini-aceite es más inestable que para el modelo $\theta_{TSH} = 30^\circ$ a la misma concentración, como consecuencia de una continua agregación/segregación de micelas.

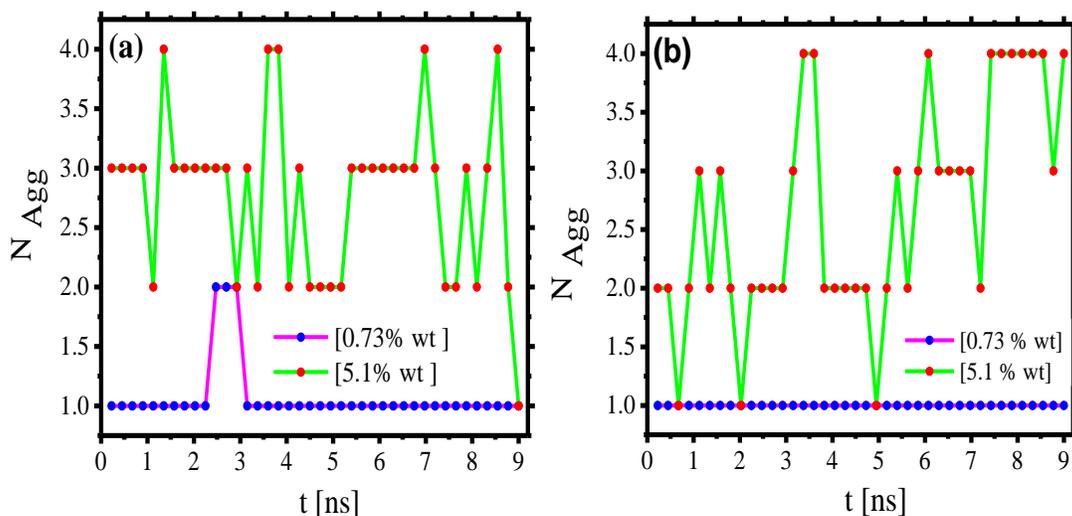


Fig.4.10 Comparación de las gráficas de número de agregados vs tiempo de las dos estructuras analizadas. Se expone el cambio temporal del número de micelas (agregados) formados con ambas estructuras, (a) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ y (b) $\theta_{TSH} = 10^\circ$, a la concentración más baja 0.73 wt% y alta y 5.10 wt%. En los dos diferentes sistemas se cuantifica el número de agregados durante los últimos 9 ns de cada simulación.

b) Gráfica de número de agregados vs concentración porcentual

Aquí analizamos el comportamiento que tiene el número de agregados cuando se ve modificada la concentración de surfactante. En la Fig. 4.11, se muestra el número de agregados en función de la concentración para cada modelo surfactante Gemini, el cual se registró el número de agregados en un lapso de 9 ns, los último 9 ns de cada simulación. Se observa que el número de agregados formados a partir del autoensamblaje surfactante Gemini-aceite para una proporción fija de 1:1 surfactante Gemini-aceite depende de la concentración de surfactante y de su estructura.

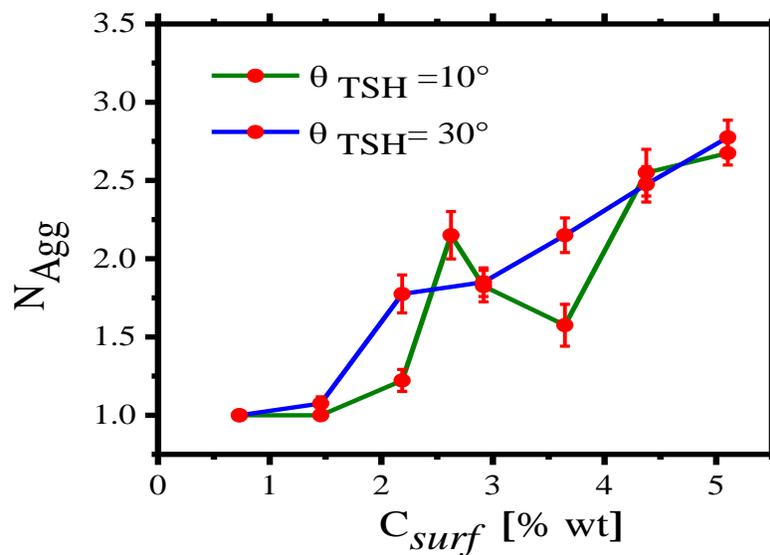


Fig.4.11 Gráfica de número de agregados vs concentración porcentual de los dos surfactantes Gemini. El modelo $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (línea azul) logra un proceso de micelización más estable a medida que la concentración de surfactante aumenta en comparación con el modelo $\theta_{TSH} = 10^\circ$ (línea verde). Se muestra el número de agregados en función de la concentración para cada modelo surfactante Gemini el cual se registró los últimos 9 ns de cada simulación.

Existe un aumento general del número de agregados en función de la concentración de surfactante, mientras que la relación $D = N_{Agg}/N_{GS}$ se reduce a medida que la concentración de surfactante aumenta. Además, el modelo $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (línea azul en la Fig. 4.11) logra un proceso de micelización más estable a medida que la concentración de surfactante aumenta en comparación con el modelo $\theta_{TSH} = 10^\circ$ (línea verde), la línea verde presenta fluctuaciones y la línea azul es línea ascendente.

c) Gráfica de eficiencia de encapsulación vs concentración porcentual

La eficiencia es el parámetro más importante ya que nos dice si nuestro modelo es mejor que el modelo al que fue comparado. Se cuantificó la eficiencia de encapsulación (EE) para cada uno de los modelos de surfactante Gemini $\theta_{TSH} = 10^\circ$ y $\theta_{TSH} = 30^\circ$, para ello se cuenta la cantidad de partículas de aceite libres en el sistema, durante el mismo lapso de 9 ns que igual se usa para contar la cantidad de agregados. Esta información se presenta en la **Fig. 4.12**.

La eficiencia de encapsulación es mayor en la estructura $\theta_{TSH} = 30^\circ$ siendo la eficiencia de 98.77% en comparación de la estructura $\theta_{TSH} = 10^\circ$ que fue de 91.51%

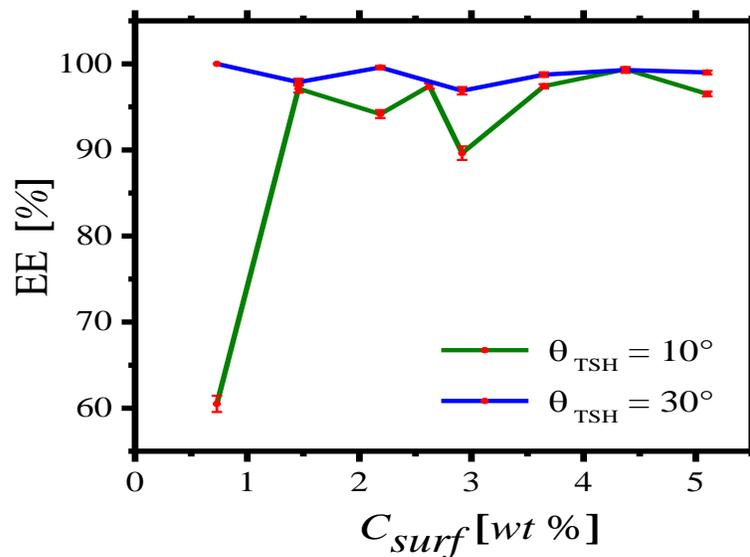


Fig.4.12 Eficiencia de encapsulación vs concentración porcentual de las dos estructuras analizadas (a) $\theta_{TSH} = 30^\circ$ (b) $\theta_{TSH} = 10^\circ$. Para ello se cuenta la cantidad de partículas de aceite libres en el sistema, durante el mismo lapso de 9 ns y usando la Ec. 38 se obtiene la eficiencia.

Teniendo en cuenta el número de partículas de aceite iniciales $N_{aceites}$ Contamos el número promedio de partículas de aceite libres ($N_{ac.libre}^{ave}$) para los sistemas, y usando la Ec. 38, el % de EE se calcula en función de la concentración de surfactante Gemini.

$$EE\% = \frac{(N_{oils} - N_{ac.libre}^{ave})}{N_{oils}} \times 100 \quad (Ec. 38)$$

En la **Fig. 4.12**, se observa una diferencia en el porcentaje de eficiencia entre los modelos $\theta_{TSH} = 10^\circ$ y $\theta_{TSH} = 30^\circ$, donde la eficiencia del modelo $\theta_{TSH} = 30^\circ$ es mejor, ya que todas las partículas de aceite monomérico son capturadas en las micelas. La eficiencia del modelo $\theta_{TSH} = 10^\circ$ es menor a la del modelo $\theta_{TSH} = 30^\circ$ debido a que en la mayoría de los sistemas simulados (concentraciones menores a 5.10 wt%) al menos una o más partículas de aceite monomérico quedan disueltas en el medio acuoso. El modelo $\theta_{TSH} = 10^\circ$ muestra una tendencia creciente de eficiencia a medida que aumenta la concentración de surfactantes.

La naturaleza dinámica del proceso de agregación/segregación entre micelas es la razón detrás de la menor eficiencia del modelo $\theta_{TSH} = 10^\circ$. Tal proceso de agregación/segregación obstaculiza la encapsulación del surfactante, debido a que, en la micela en la etapa de segregación, las partículas de aceite encapsuladas se liberan del núcleo micelar y quedan disueltas en el medio, y no vuelven a encapsularse. Así podemos confirmar que la estructura de las surfactante Gemini en forma de X es fundamental en la capacidad de encapsulación de partículas de aceite disueltas en medios acuosos.

CONCLUSIONES

Conclusiones

Analizando los resultados expuestos anteriormente, se puede concluir que el surfactante Gemini con estructura $\theta_{TSH} = 30^\circ$ es una estructura más eficiente en comparación de la estructura $\theta_{TSH} = 10^\circ$, su simulación es menos dinámica y las micelas formadas tienen una forma mejor definida, independientemente de la forma del agregado la eficiencia siempre se mantuvo arriba del 90 %.

Podemos ver que la formación de diferentes agregados está en función de la concentración del surfactante. Para la eficiencia de encapsulamiento, comparamos las siete simulaciones de las dos estructuras respectivamente para poder tener la eficiencia promedio, y así se puede decir que la eficiencia de encapsulación es mayor en la estructura $\theta_{TSH} = 30^\circ$, siendo de 98.77 % (con error estándar de 0.257) en comparación de la estructura $\theta_{TSH} = 10^\circ$ que es de 91.51 %. La estructura cerrada encapsula de mejor manera los aceites, como se mencionó anteriormente es porque la estructura se asemeja a la estructura de los surfactantes convencionales haciendo que el S.G se auto asocie de manera parecida.

Este modelo de SG puede ser ampliamente utilizado ya que al solo utilizar menos del 5 wt% económicamente es sustentable, ya que solo se necesitará un poco de este surfactante para llevar a cabo su trabajo.

Referencias

- [1] Cheng Y., Yang Y. et al (2019) Progress in synthesis and application of zwitterionic Gemini surfactants. *Frontiers of Materials Science. Sci.* 2019, 13(3): 242–257 <https://doi.org/10.1007/s11706-019-0473-0>
- [2] Kamal S. (2016). A Review of Gemini Surfactants: Potential Application in Enhanced Oil Recovery, *Journal of Surfactants and Detergents.* 19 223–236, <https://doi.org/10.1007/s11743-015-1776-5>.
- [3] Bunton C. & Robinson L, (1971). Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic Detergents. *The Journal of Organic Chemistry* 36 2346–2350, <https://doi.org/10.1021/jo00815a033>.
- [4] Datir K. & Shinde H, et al. (2021). Preparation of a Gemini Surfactant from Mixed Fatty Acid and its Use in Cosmetics, *The Journal Tenside Surfactants Detergents.* 58 67–73, <https://doi.org/10.1515/tsd-2020-2278>.
- [5] Srivastava A., & Liu C, et al. (2018) Enhanced intercellular release of anticancer drug by using nano-sized cationic vesicles of doxorubicin hydrochloride and Gemini surfactants, *Journal Molecular Liquids.* 259 398–410.
- [6] Pal N., & Saxena N, (2018) Studies on the physicochemical properties of synthesized tailor-made Gemini surfactants for application in enhanced oil recovery, *Journal Molecular Liquids.* 258 211–224, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.037>.
- [7] Negm N., & El-Hashash, et al. (2013). Gemini Cationic Surfactants: Synthesis and Influence of Chemical Structure on the Surface Activity. *Journal of Surfactants and Detergents* 16: 733–738 DOI 10.1007/s11743-013-1478-9

REFERENCIAS

- [8] Sun Y., Feng Y., et al (2006). Synthesis and aqueous solution properties of homologous gemini surfactants with different head groups. *Central European Journal of Chemistry*. DOI: 10.2478/s11532-006-0072-7
- [9] Santos J., & Soto R. et al. (2023). The importance of angular bending of Gemini surfactants on their encapsulation efficiency. *Journal of Molecular Liquids*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121797>
- [10] Ospina Chávez, J.A (2012). Diseño, síntesis y caracterización fisicoquímica de surfactantes derivados de γ -aminoácidos preparados a partir de (-)- verbenona. [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Barcelona]. Repositorio institucional – Universidad Autónoma de Barcelona.
- [11] Gil Muiño, A. (2014). Análisis y caracterización de agentes tensioactivos, polímeros y química fina en un laboratorio de control. [Tesis de maestría, Universidad de Coruña]. Repositorio institucional – Universidad de Coruña.
- [12] Álvarez M. (2004). La industria de los surfactantes: Tendencias mundiales y perspectivas para Colombia. *Palmas*, 25(1), 340 – 353.
- [13] Zhou G., Gao M., et al (2019). A mesoscopic DPD simulation study on long chain quaternary ammonium Gemini surfactant solution. *Journal of dispersion science and technology*. <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1661852>
- [14] Zana R., Xia J. (2004). GEMINI SURFACTANTS. Synthesis, Interfacial and solution-Phase Behavior, and Applications. *Surfactan science series*, 117, 1 - 7
- [15] Sánchez V. (2009). Desarrollo de nuevos compuestos Gemini con Actividad antihelmíntica para aplicaciones Veterinarias. [Tesis de doctorado, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas. Universidad Nacional del Litoral]. Repositorio institucional - Universidad Nacional del Litoral.

REFERENCIAS

- [16] Pachón E. (2018). Sistemas autoensamblados de Surfactantes Gemini: síntesis Caracterización y aplicaciones. [Tesis de doctorado, Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba. Universidad Nacional de Córdoba]. Repositorio institucional - Universidad Nacional de Córdoba.
- [17] Rosen M., Tracy D. (1998) Gemini Surfactants. *Journal of surfactants and Detergents*, 1 (4), 547-554.
- [18] Han L. & Ye Z. et al. (2009). The Interfacial Tension Between Cationic Gemini Surfactant Solution and Crude Oil. *Journal of Surfactants and Detergents*, 12, 185 – 190. DOI 10.1007/s11743-009-1109-7
- [19] Ye Z & Han L. et al. (2010). Effect of Sodium Salicylate on the Properties of Gemini Surfactant Solutions. *Journal of Surfactants and Detergents*, 13, 287–292 DOI 10.1007/s11743-009-1176-9
- [20] Akbas H. & Kocaoglu S. et al. (2016). A novel cationic Gemini surfactant with amide group: synthesis and micellization behavior in aqueous solutions. *Colloid and Polymer Science* 294, 1439 – 1451. DOI 10.1007/s00396-016-3905-8
- [21] Xu Q., & Wang L. (2011). Synthesis and Propieties of Dissymmetric Gemini Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 14, 85–90
- [22] Deng X., & Yang Y. et al. (2018). Self-assembled structure of sulfonic gemini surfactant solution. *AIP Advances* 8. <https://doi.org/10.1063/1.5040684>
- [23] Alfaro R. (2019). Tensoactivos y coadyuvantes en el control químico de malezas. Ed. LAICA

REFERENCIAS

[24] Campos J. (2020). Teoría sobre los tensoactivos. Los tensoactivos y su influencia en la fase húmeda de la fabricación del cuero vacuno. Recuperado de: <https://www.quimicainternacional.com/>

[25] Wen Z. & Xiao P. et al. (2022). Effect of Gemini surfactant structure on wáter/oil interfacial propeties: A dissipative particle dynamics study. *Chemical Engineering Science* 251. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117466>

[26] Marín Lasheras E. (2011). Síntesis de materiales mesoporosos ordenados silíceos con cafeína micelada encapsulada. [Máster Universitario en Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y del Medio Ambiente] Repositorio institucional -Universidad de Zaragoza.

[27] Carrasco Fadanelli V. (2012). Estudio computacional de los mecanismos estructurales involucrados en las transformaciones de fases en fluido. [Tesis de licenciatura, Universidad Veracruzana]. Repositorio institucional - Universidad Veracruzana

[28] Azarnykh D. & Litvinov S. et al. (2018). Discussions on the correspondence of dissipative particle dynamics and Langevin dynamics at small scales. *Applied mathematics and Mechanics*. 9(1), 31–46. <https://doi.org/10.1007/s10483-018-2258-9>

[29] Raymond Akbar J. (2010). Pharmaceutical Applications of Gemini Surfactants. [Thesis Master of Science Chemistry, University of Waterloo]. Repositorio institucional - Universidad de Waterloo

[30] Jiang X. & Zhang L. et al (2014). Dilational Properties of an Anionic Gemini Surfactant with a Hydrophobic Spacer. *Journal of Surfactants and Detergents* ,18,41–45. DOI 10.1007/s11743-014-1604-3

REFERENCIAS

[31] Zaragoza Contreras E. (1999). Estudio del Efecto del Grupo 4-Metoxibifenilo en la Estructura Química de Surfactantes Iónicos de Tipo no Convencional sobre la Polimerización en Emulsión del Estireno [Tesis de doctorado, Centro de Investigación en Química Aplicada]

[32] Liu M. & Liu G. et al (2015). Dissipative Particle Dynamics (DPD): An Overview and Recent Developments. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 22, 529–556
DOI 10.1007/s11831-014-9124-x

[33] Español P. (2005). Dissipative particle dynamics. *Handbook of Materials Modeling*, 2503–2512.

[34] Abraham J. (2013). Dissipative particle dynamics. *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. DOI 10.1007/978-3-642-27758-0_341-3

[35] Liu H. & Jiang S. et al. (2015). Mesoscale study of particle sedimentation with inertia effect using dissipative particle dynamics. *Microfluidics and Nanofluidics*. 18, 1309–1315,
DOI 10.1007/s10404-014-1529-1

[36] Terrón Mejía K.A. (2016). Estudio de las interacciones electrostáticas de Fluidos confinados en la dinámica de Partículas disipativas. [Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Del Estado de México].

[37] Deng X., Yang Y. et al (2018). Self-assembled structure of sulfonic Gemini surfactant solution. *AIP Advances*. <https://doi.org/10.1063/1.5040684>

[38] Fairén D. (2010). Claves de la simulación molecular para el estudio de procesos de adsorción en estructuras metal-orgánicas. *Real Sociedad Española de Química. An. Quím.*, 106 (3), 183–190

REFERENCIAS

[39] Hernández Velázquez J. (2018). Simulaciones de cepillos poli- y monodispersos como modelos de cepillos de células epiteliales Cancerosas y sanas. [Tesis de doctorado, Universidad Autónoma De Nuevo León]

ANEXOS

**Aquí se presentan datos extras del sistema
simulado $\theta_{TSH} = 30^\circ$**

Anexo 1 Propiedades termodinámicas de los sistemas

a) Gráficas de presión. En las diferentes concentraciones las tendencias de las presiones se mantienen constantes y con pocas fluctuaciones.

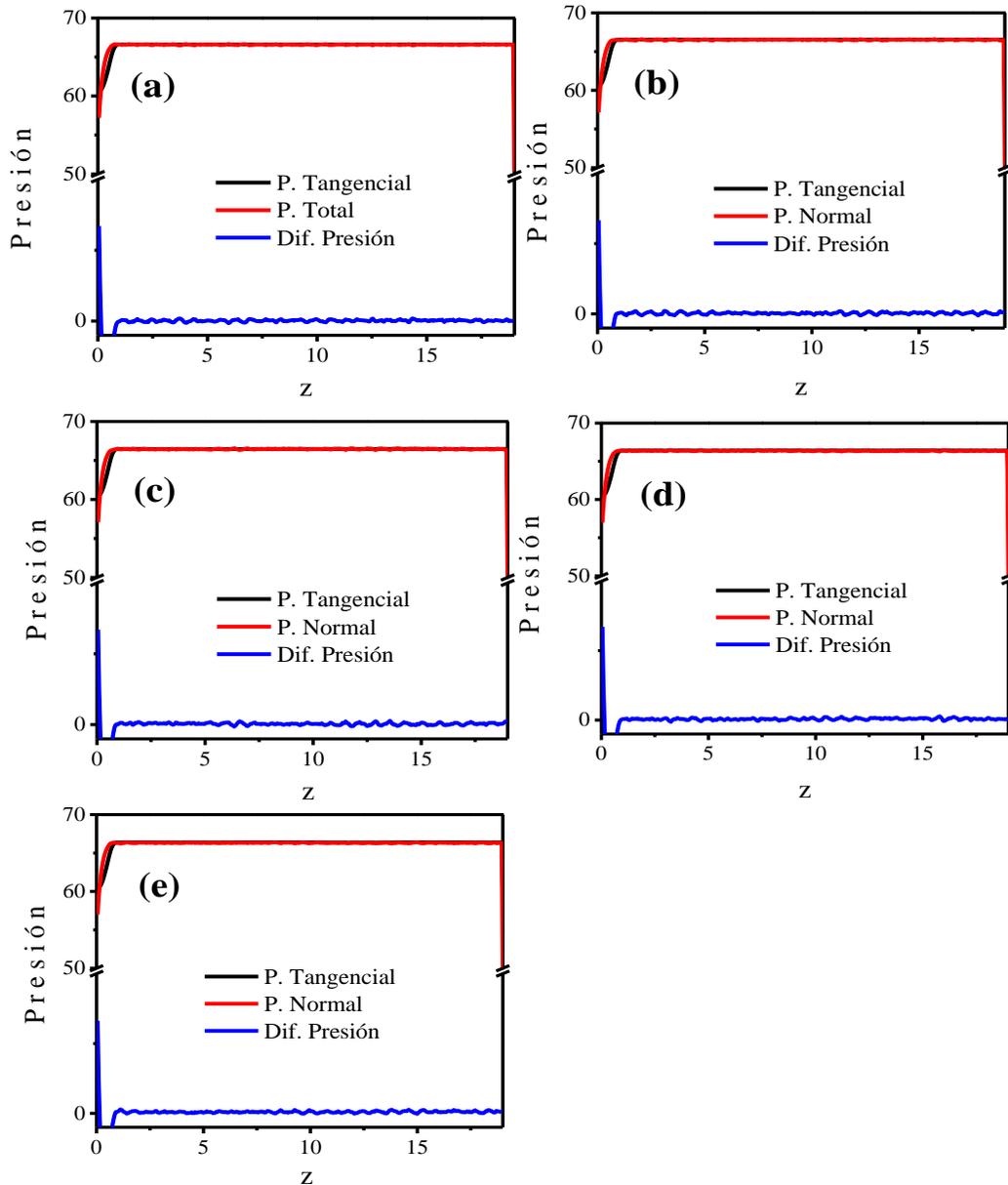


Fig.5.1 Gráfica de presión vs z , correspondiente a las concentraciones de los incisos (a) 1.46 wt%, (b) 2.19 wt%, (c) 2.92 wt%, (d) 3.64 wt%, (e) 4.33 wt%. Donde las tendencias de las presiones se mantienen iguales que en las simulaciones presentadas en la Fig.4.1

b) Gráficas de energía

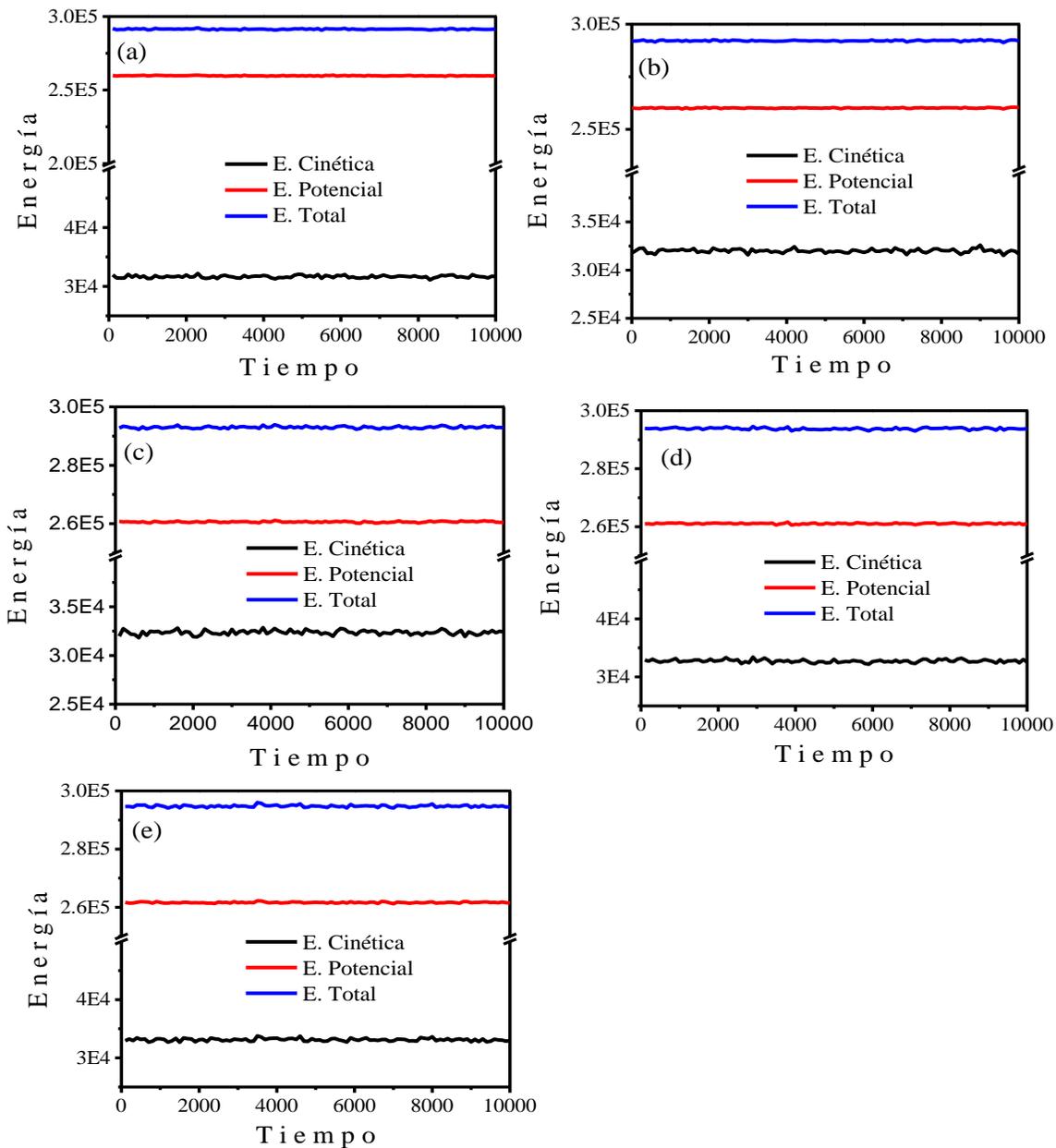


Fig.5.2 Gráfica de energía vs tiempo, correspondiente a las concentraciones de los incisos (a) 1.46 wt%, (b) 2.19 wt%, (c) 2.92 wt%, (d) 3.64 wt%, (e) 4.33 wt%. Los comportamientos de las líneas de energía se mantienen constantes y solo presentan escasas fluctuaciones, en general mantienen el mismo comportamiento que en el resto de las simulaciones como en el Fig. 4.3

c) Gráficas de temperatura instantánea

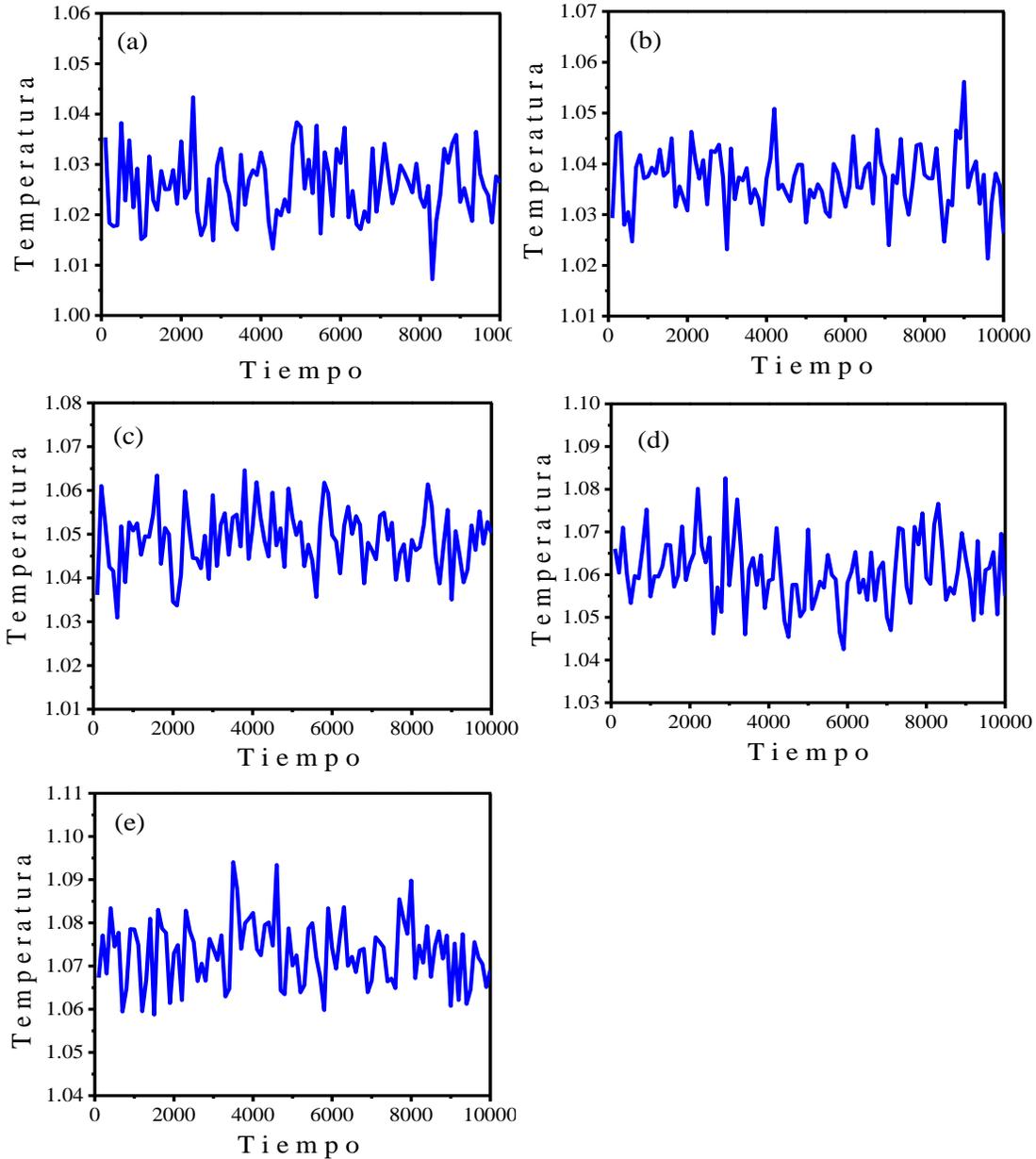


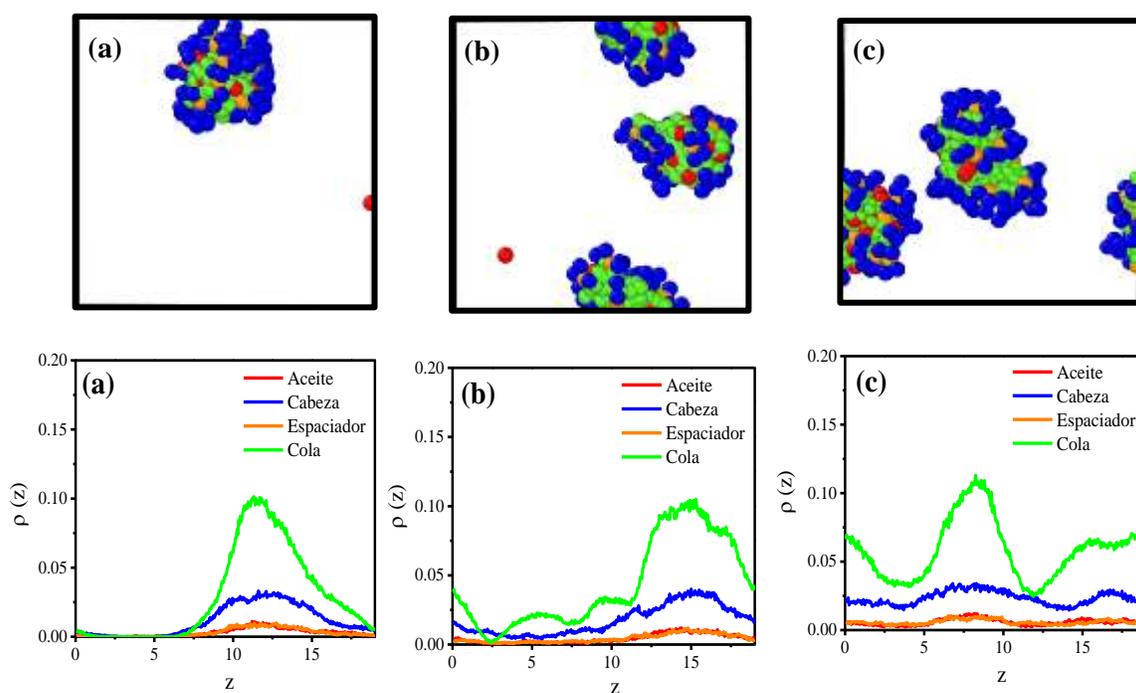
Fig.5.3 Gráfica de temperatura instantánea vs tiempo correspondiente a las concentraciones de los incisos (a)1.46 wt%, (b)2.19 wt%, (c)2.92 wt%, (d)3.64 wt%, (e)4.33 wt% . La temperatura instantánea aumentó en función del aumento de la concentración de surfactante como lo sucedido con el resto de las simulaciones ver Fig. 4.5

Anexo 2 Propiedades estructurales

a) Instantáneas y perfiles de densidad

Estos resultados son obtenidos de las concentraciones intermedias 1.46 wt%, 2.19 wt%, 2.92 wt%, 3.64 wt%, 4.33 wt%, en las instantáneas podemos ver como crece el número de micelas formadas a medida que aumenta la concentración del surfactante como en la Fig. 4.7 y Fig. 4.8 y también se pueden ver diferentes tipos de estructuras de los agregados, existiendo las micelas directas y micelas tubulares.

En el exterior de las micelas formadas podemos ver las cabezas (esferas de color azul) y el núcleo está formado por las colas (esferas verdes), el espaciador (esfera naranja) y el aceite encapsulado (esfera roja).



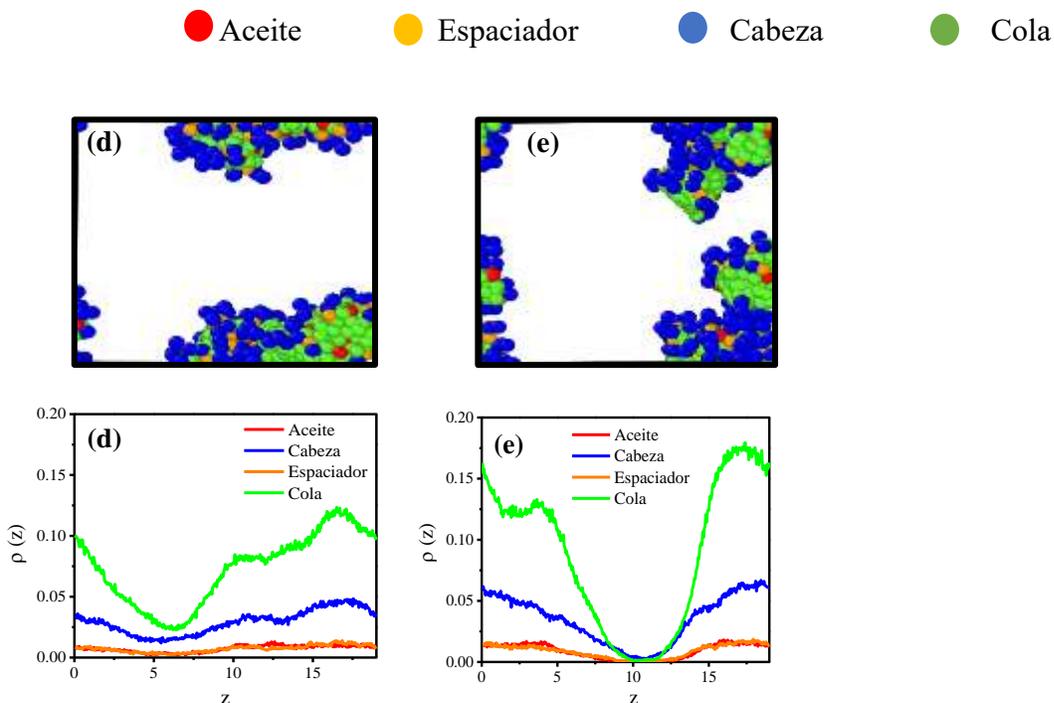


Fig.5.4 Instantáneas y perfiles de densidades correspondiente a las concentraciones intermedias. Los incisos (a)1.46 wt%, (b)2.19 wt%, (c)2.92 wt%, (d)3.64 wt%, (e)4.33 wt% muestran que el número de agregados aumenta conforme aumenta la concentración de SG.

b) Gráficas de la función de distribución radial

Estos resultados son obtenidos de las concentraciones intermedias 1.46 wt%, 2.19 wt%, 2.92 wt%, 3.64 wt%, 4.33 wt%, vemos que las líneas siguen los mismos comportamientos que en la Fig. 4.9, la intensidad de las cuatro interacciones va disminuyendo.

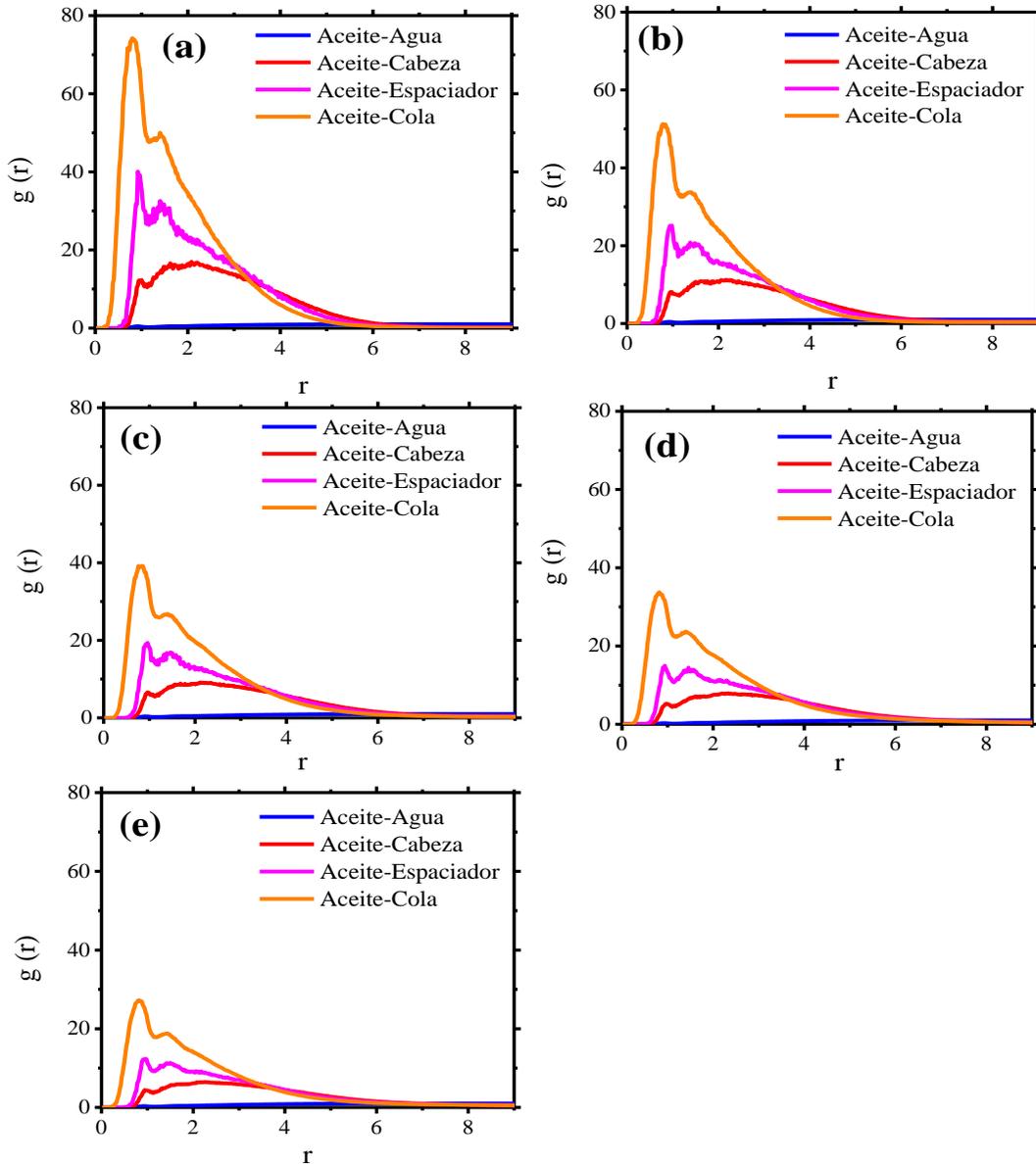


Fig.5.5 Función de distribución radial los incisos (a) 1.46 wt%, (b) 2.19 wt%, (c) 2.92 wt%, (d) 3.64 wt%, (e) 4.33 wt% muestran que al igual que en las fig.3.6. Existe una correlación espacial más cercana entre los aceites y las colas del surfactante Gemini en comparación con las demás.

También se puede observar en las mismas figuras que a mayor valor de $g(r^*)$, se obtienen un menor número de micelas en el sistema.

ANEXOS

El primer máximo (aceite-cola línea naranja) está a una distancia más corta que en los demás casos de interacciones. Los núcleos de las micelas obtenidas están formados por componentes de cola, aceite y surfactante. También se puede observar en las mismas figuras que a mayor valor de $g(r^*)$, se obtienen un menor número de micelas en el sistema.

Anexo 3. Cálculos de la concentración 0.73 wt%

Algunos de los datos que se pueden obtener son la tensión superficial, la presión total del sistema, cálculo de energía, tiempo y volumen de la concentración más baja de las simulaciones realizadas.

Tensión superficial

$$\gamma = \gamma^* \left(\frac{k_B T}{rc^2} \right) \quad rc = 6.46 \text{ \AA} = 6 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\gamma = 0.0186 * \left(\frac{1.381 \times 10^{-23} \frac{J}{K} (298 K)}{(6.46 \times 10^{-10} \text{ m})^2} \right) = 1.834 \times 10^{-4} \frac{J}{m^2} = \left[\frac{N}{m} \right]$$

El valor de la tensión superficial es muy pequeño con tendencia a cero, lo que nos dice es que la tensión de la interfase va disminuyendo al agregar SG

Presión

$$P^* = P_{ij} + P_{exc}$$

$$P^* = 0.0478 + 66.634 = 66.68$$

$$P = P^* \left(\frac{k_B T}{rc^3} \right)$$

$$P = 66.68 \left(\frac{1.381 \times 10^{-23} \frac{J}{K} (298 K)}{(6.46 \times 10^{-10} \text{ m})^3} \right) = 1.018 \times 10^9 \frac{J}{m^3} = [Pa]$$

Es la presión del sistema

Energías

$$E.c^* = \frac{E.c}{N} \quad E.c^* = \frac{31289.5549}{3000} = 10.43$$

$$E.p^* = \frac{E.p}{N} \quad E.p^* = \frac{259279.3788}{3000} = 86.43$$

$$E.t^* = \frac{E.t}{N} \quad E.t^* = \frac{290568.9337}{3000} = 96.86$$

$$E.c = (10.43) \left(1.381 \times 10^{-23} \frac{J}{K} \right) (298 K) = \mathbf{4.29 \times 10^{-20} J}$$

$$E.p = (86.46) \left(1.381 \times 10^{-23} \frac{J}{K} \right) (298 K) = \mathbf{3.56 \times 10^{-19} J}$$

$$E.t = (96.86) \left(1.381 \times 10^{-23} \frac{J}{K} \right) (298 K) = \mathbf{3.99 \times 10^{-19} J}$$

Estos son valores promedio

Tiempo

$$T = N_{bloques} * M_{bloques} * (\delta t^*) * (t_0)$$

$$T = 30 * 10^4 * 0.02 * (2.15 ps) = \mathbf{12.9 ns}$$

Este es el tiempo en el que se llevó a cabo cada simulación individual

Volumen

$$V = V^* r c^3$$

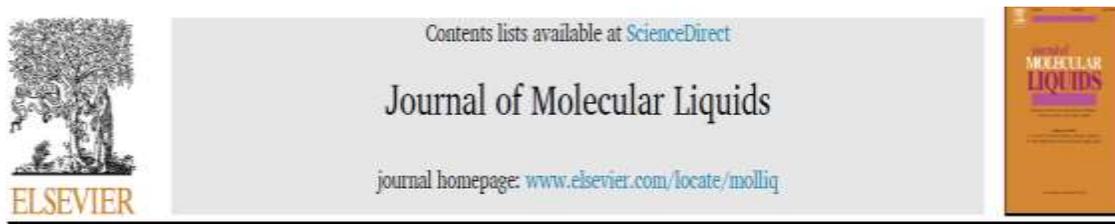
$$V = (19^3) (6.46 \times 10^{-10} m)^3 = \mathbf{1.85 \times 10^{-24} m^3}$$

Es el volumen real de la caja virtual en las que se llevaron a cabo las simulaciones

Anexo 4

Este trabajo de tesis es parte de un artículo de divulgación científica publicado en la revista Journal of molecular Liquids, en el cual se publican los mismos resultados de las comparaciones de las dos estructuras de SG.

En se muestran los resultados de las simulaciones de las dos estructuras de SG y la importancia de utilizar estructuras de SG cerradas (delgadas), en el cual el mecanismo de autoasociación se asemeja al de los surfactantes convencionales teniendo así una alta eficiencia de encapsulación.



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

ARTICLE INFO

Article history:
Received 26 January 2023
Accepted 2 April 2023

Keywords:
Gemini surfactants

ABSTRACT

The self-assembly of nonionic X-shaped Gemini surfactants is studied here, with the purpose of determining their encapsulation efficiency. Using the coarse-grained simulation method called dissipative particle dynamics, we perform a set of simulations of ternary water/oil/surfactant systems, fixing the oil/surfactant ratio at 1:1. Two surfactant structures are modeled and their efficiency to encapsulate monomeric oil is measured as a function of surfactant concentration. It is found that the encapsulation efficiency is better when the X-shaped surfactant has a more "stretched" structure. Additionally, it is shown that the number of oil/surfactant aggregates formed by