

**Evaluación de la Estabilidad Interfacial de Asfaltenos durante Procesos de Recobro
Mejorado con Surfactantes mediante Dinámica Molecular**

Ing. Bayron David Torres Cortecero

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Director

**Emiliano Ariza León
Ph.D en Ingeniería Química**

Codirectores

**Adan Yovani León Bermúdez
Ph.D en Ingeniería Química**

**Andrés Camilo López Meza
M.Sc en Química**

**Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingeniería Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos
Bucaramanga**

2023

Dedicatoria

All men dream: but not equally. Those who dream by night in the dusty recesses of their minds wake up in the day to find it was vanity, but the dreamers of the day are dangerous men, for they may act their dreams with open eyes, to make it posible - T.E Lawrence.

A mis amados padres, Dairo Torres y Carmen Cortecero, les dedico este trabajo de investigación con profundo amor y gratitud. Vuestra constante guía y apoyo han sido el motor que me impulsa a alcanzar mis metas. Su inquebrantable confianza en mí ha sido mi mayor inspiración. Gracias por vuestro sacrificio, amor incondicional y por ser mi ejemplo de perseverancia. Este logro es también vuestro, ya que sin vuestra presencia y aliento, no hubiera sido posible. Les dedico este trabajo con todo mi corazón, como un tributo a su amor y dedicación

Agradecimientos

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a Dios por su constante guía, fortaleza y bendiciones a lo largo de este proceso de investigación. Su presencia en mi vida ha sido un pilar fundamental que me ha dado fuerzas para enfrentar los desafíos y perseverar en la búsqueda del conocimiento.

Quiero expresar mi profundo agradecimiento al Dr. Emiliano Ariza León, mi director de tesis, y al Dr. Adan Yovani León Bermudez, mi codirector, por sus contribuciones igualmente relevantes al desarrollo y culminación de este trabajo de investigación. Su guía, experiencia y dedicación fueron fundamentales para orientar este proyecto y ayudarme a superar los desafíos que surgieron en el camino. Sus aportes técnicos, conocimientos en el campo de estudio y disposición constante fueron una fuente constante de inspiración y motivación. Agradezco su apoyo incondicional y su valioso aporte a lo largo de este proceso.

También quiero agradecer al M.Sc. Andrés Camilo López Meza por su invaluable colaboración. Su conocimiento técnico y científico en simulaciones de dinámica molecular fue fundamental para llevar a cabo los análisis y la interpretación de los resultados. Su dedicación y apoyo fueron un pilar fundamental para el éxito de este proyecto.

Además, agradezco al candidato a doctorado en física Brayan Alberto Arenas Blanco por su colaboración en esta investigación. Su apoyo en la comprensión de los sistemas de dinámica molecular y su funcionamiento fue crucial para mi aprendizaje y aplicación en este estudio. Su

disposición para compartir su conocimiento y su contribución en este aspecto fueron de gran valor.

Agradezco de manera especial a los doctores Jair Fernando Fajardo y Daniel Molina por su invaluable contribución como calificadores de este proyecto de investigación. Sus correcciones, sugerencias y comentarios fueron de gran valor para mejorar este trabajo y elevar su calidad académica. Agradezco sinceramente su dedicación y tiempo invertido en revisar minuciosamente este proyecto, así como su disposición para brindar orientación y retroalimentación constructiva. Su experiencia y conocimiento en el campo fueron fundamentales para el desarrollo y enriquecimiento de esta investigación. Estoy sinceramente agradecido por su valioso aporte.

Finalmente, quiero reconocer el apoyo brindado por el Centro de Supercomputación y Cálculo Científico de la Universidad Industrial de Santander. Su infraestructura y recursos tecnológicos fueron indispensables para llevar a cabo los experimentos y simulaciones necesarios para este trabajo. Agradezco especialmente al personal del centro por su asistencia y orientación durante todo el proceso.

A todos ustedes, les estoy profundamente agradecido por su inestimable colaboración, dedicación y apoyo a lo largo de esta etapa académica. Sus contribuciones han dejado una huella indeleble en mi formación profesional y en el logro de este objetivo.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	18
Objetivos	21
Objetivo general	21
Objetivos específicos	21
1. Asfaltenos: Agregación y Comportamiento Interfacial	22
1.1 Asfaltenos a nivel molecular: definición	23
1.1.1 Modelos de estructura molecular	24
1.1.1.1 Asfaltenos tipo isla.....	24
1.1.1.2 Asfaltenos tipo archipiélago	25
1.1.1.3 Asfaltenos tipo aryl – linked core	26
1.2 Formación de agregados y comportamiento bulk	27
1.2.1 Modelos de agregación de los asfaltenos.....	29
1.2.1.1 Modelo de Yen - Mullins	29
1.2.1.2 Modelo de ensamble supramolecular.....	30
1.2.2 Condiciones que inciden en la agregación.....	31
1.2.2.1 Temperatura	31
1.2.2.2 Solvente y concentración	31
1.2.2.3 Estructura molecular	32
1.3 Comportamiento interfacial	32
1.3.1 Cinética y termodinámica de la adsorción	33
1.3.1.1 Efecto de la temperatura	34

1.3.1.2 Efecto de la concentración.....	34
1.3.1.3 Efecto del solvente.....	35
1.3.1.4 Efecto de la salmuera.....	35
1.3.2 Elasticidad de la interfase y estabilidad de emulsiones.....	36
1.3.3 Asfaltenos interfacialmente activos.....	38
1.3.3.1 Fraccionamiento.....	38
1.3.3.2 Mecanismo de adsorción y estabilización de asfaltenos en la interfase.....	41
1.3.3.3 Estructura del película interfacial.....	41
2. Surfactantes - Asfaltenos.....	44
2.1 Definición de surfactante.....	45
2.2 Actividad interfacial de los surfactantes.....	46
2.3 Interacción entre asfaltenos y surfactantes.....	50
3. Selección de Surfactantes para las Simulaciones de Dinámica Molecular.....	55
3.1 Surfactantes de contexto nacional.....	55
3.2 Surfactantes de contexto internacional.....	58
3.3 Descripción de los surfactantes seleccionados.....	61
3.3.1 Sulfonato de sodio di - alquilbenceno.....	61
3.3.2 Bromuro de cetiltrimetilamonio.....	62
4. Simulaciones con Dinámica Molecular.....	64
4.1 ¿Qué es la Dinámica Molecular?.....	64
4.1.1 Condiciones iniciales.....	65
4.1.2 Ensamblés.....	65
4.1.4 Condiciones frontera.....	65

4.1.5 Campos de fuerza.....	66
4.1.6 Minimización de energía.....	67
4.2 Metodología	68
4.2.1 Modelos moleculares	68
4.2.2 Sistemas simulados	70
4.2.3 Detalles de la simulación	71
4.2.4 Análisis de resultados	73
4.2.4.1 Perfil de distribución de densidad.....	73
4.2.4.2 Función de distribución radial (RDF).....	73
4.2.4.3 Ángulo diedro	73
4.2.4.4 Cobertura interfacial	74
4.2.4.5 Área ocupada por molécula	75
4.2.4.6 Puentes de hidrógeno	75
4.2.4.7 Energía de interacción.....	76
4.2.4.8 Tensión interfacial (IFT).....	76
4.2.4.9 Energía de formación interfacial (IFE).....	77
5. Resultados y Análisis.....	77
5.1 Caracterización de la actividad interfacial de los asfaltenos <i>OxSy, NxOy, Ox</i> y <i>Sx</i>	78
5.1.1 Estabilización de los sistemas <i>OxSy, NxOy, Ox</i> y <i>Sx</i>	79
5.1.2 Tensión interfacial de SPCE, <i>OxSy, NxOy, Ox</i> y <i>Sx</i>	80
5.1.3 Morfología de la interfase para sistemas con asfaltenos <i>OxSy, NxOy, Ox</i> y <i>Sx</i>	82
5.1.3.1 Perfiles de densidad	82
5.1.3.2 Orientación de los asfaltenos en la interfase.....	83

5.1.3.3 Conformación de la interfase	85
5.1.4 Energías de interacción, energía de formación interfacial y número de puentes de hidrogeno de sistemas con asfaltenos OxSy , NxOy , Ox y Sx	87
5.2 Estabilidad interfacial de asfaltenos en presencia de surfactantes	92
5.2.1 Tensión interfacial de sistemas asfalteno - surfactante	94
5.2.2 Morfología de la interfase	95
5.2.2.1 Perfiles de densidad	95
5.2.2.2 Orientación de los asfaltenos en la interfase	97
5.2.2.3 Conformación de la interfase	98
5.2.3 Energías de formación interfacial, actividad interfacial y agregación de asfaltenos	100
5.2.3.1 Energía de formación interfacial	100
5.2.3.2 Agregación e interacción asfalteno – agua	102
5.2.4.3 Energías de interacción de los surfactantes	107
6. Conclusiones	109
8. Recomendaciones	112
Referencias	113
Apéndice	140

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Características principales de los asfaltenos interfacialmente activos</i>	39
Tabla 2. <i>Lista de surfactantes usados a escala de laboratorio en Colombia y su efecto en a la reducción de tensión interfacial</i>	56
Tabla 3. <i>Propiedades del sulfonato de sodio di - alquilbenceno</i>	62
Tabla 4. <i>Propiedades del bromuro de cetiltrimetilamonio</i>	63
Tabla 5. <i>Tipos de ensamble</i>	65
Tabla 6. <i>Descripción de los asfaltenos</i>	69
Tabla 7. <i>Lista de sistemas simulados</i>	70
Tabla 8. <i>Resumen y descripción de las simulaciones realizadas durante la caracterización de asfaltenos interfacialmente activos</i>	78
Tabla 9. <i>Concentración de asfaltenos en la interfase</i>	86
Tabla 10. <i>Resultados de energías de interacción, energías de formación interfacial y número de puentes de hidrógeno</i>	88
Tabla 11. <i>Resumen y descripción de las simulaciones de evaluación de estabilidad interfacial</i>	93
Tabla 12. <i>Concentración de asfaltenos en la interfase</i>	99
Tabla 13. <i>Contribución a la energía de formación interfacial por molécula en la caja de simulación</i>	102
Tabla 14. <i>Resultados de energías de interacción y número de puentes de hidrógeno</i>	103
Tabla 15. <i>Energías de interacción surfactante – surfactante, surfactante – decano y energía de formación interfacial</i>	108

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Molécula modelo de asfalto VO-79 (Arquitectura Continental). B) moléculas comunes en los asfaltos: 1) Ácido carboxílico, 2) Ácido fenólico, 3) Piridina, 4) Pirrol, 5) Tioanisol, 6) Tiofeno.</i>	24
Figura 2. <i>Asfalto tipo isla.</i>	25
Figura 3. <i>Asfalto tipo archipiélago.</i>	25
Figura 4. <i>Asfalto tipo aryl - linked core.</i>	26
Figura 5. <i>Configuraciones: A) cara - cara y B) en forma de T.</i>	28
Figura 6. <i>Modelo de Yen - Mullins.</i>	29
Figura 7. <i>Representación esquemática del modelo de ensamblaje supramolecular.</i>	30
Figura 8. <i>Esquema de la adsorción de asfaltos en la interfase.</i>	34
Figura 9. <i>A) Tensión interfacial, B) presión interfacial, C) compresibilidad y D) tiempo de vida de emulsiones formadas con asfaltos interfacialmente activos.</i>	40
Figura 10. <i>Distancia probable A) heteroátomos de azufre y B) núcleos poliaromáticos para asfaltos interfaciales y asfaltos bulk (RA).</i>	42
Figura 11. <i>Representación esquemática de procesos ASP.</i>	44
Figura 12. <i>Representación de surfactantes y adsorción en interfases. A) Surfactante. B) Adsorción en aire/agua. C) Adsorción aceite/agua.</i>	46
Figura 13. <i>Efecto de la salinidad y temperatura en el comportamiento de fases.</i>	47
Figura 14. <i>Imágenes microscopía óptica de interacciones intermoleculares entre asfaltos - surfactantes.</i>	51
Figura 15. <i>Esquema del proceso de adsorción.</i>	52

Figura 16. <i>Número de investigaciones publicadas desde el 2010 en Colombia que incluyen como tema principal el recobro mejorado químico con surfactantes.</i>	56
Figura 17. <i>Surfactantes con mayor cantidad de ocurrencias.</i>	59
Figura 18. <i>Tensión interfacial entre crudo y salmuera con 0.1 M de fuerza iónica.</i>	60
Figura 19. <i>Tensión interfacial entre crudo y salmuera con 0.8 M de fuerza iónica.</i>	61
Figura 20. <i>Sulfonato de sodio di - alquilbenceno.</i>	62
Figura 21. <i>Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)</i>	63
Figura 22. <i>A) Esquemática de la caja de simulación y sus duplicados. B) Movimiento de átomo y su imagen.</i>	66
Figura 23. <i>Asfaltenos simulados A) O_xS_y, B) O_x, C) S_x, D) N_xO_y.</i>	69
Figura 24. <i>Representación de la caja de simulación.</i>	72
Figura 25. <i>Descripción del ángulo diedro.</i>	74
Figura 26. <i>Esquema de la formación de puentes de hidrógeno.</i>	75
Figura 27. <i>Estabilización de temperatura y presión para simulaciones de prueba a condiciones ambiente.</i>	80
Figura 28. <i>Resultados de tensión interfacial sistemas de caracterización.</i>	82
Figura 29. <i>Perfiles de densidad y snapshots para asfaltenos al final de la simulación para asfaltenos A) O_xS_y B) N_xO_y C) O_x D) S_x.</i>	83
Figura 30. <i>Probabilidad de perpendicularidad de asfaltenos con respecto a la interfase.</i>	85
Figura 31. <i>Relación entre la polaridad de los asfaltenos con la energía de formación interfacial, número de puentes de hidrogeno y energía de interacción asfalto – agua.</i>	90
Figura 32. <i>Distancia probable entre heteroátomos de los asfaltenos y moléculas de agua A) O_xS_y B) N_xO_y C) O_x D) S_x.</i>	91

Figura 33. Moléculas interfacialmente activas simuladas. OxSy, NxOy (asfaltenos) y DBSS, CTAB (surfactantes).....	93
Figura 34. Resultados de tensión interfacial.....	95
Figura 35. Perfiles de densidad y snapshots para A) OxSy , B) NxOy , C) DBSS, D) CTAB, E) OxSy-DBSS , F) OxSy-CTAB , G) NxOy-DBSS , H) NxOy-CTAB	96
Figura 36. Probabilidad de perpendicularidad de asfaltenos con respecto a la interfase.	98
Figura 37. Relación entre la energía de formación interfacial y la cobertura interfacial.	101
Figura 38. RDF para asfaltenos agregados A) OxSy B) NxOy	105
Figura 39. Función de distribución radial (RDF) entre heteroátomos de los asfaltenos y agua A) OxSy , B) NxOy , C) OxSy – DBSS , D) NxOy – DBSS , E) OxSy – CTAB , F) NxOy – CTAB	107

Lista de Apéndices

Apéndice A. Lista de surfactantes encontrados en bibliometría internacional.	140
Apéndice B. Características de crudo y salmueras utilizadas durante la evaluación de la eficacia de los surfactantes SDS, SDBS, CTAB y TX – 100 en reducir la tensión interfacial.	141
Apéndice C. Resultados de simulaciones de prueba a condiciones de yacimiento	143
Apéndice D. Resultados de simulaciones a condiciones de yacimiento.....	153

Glosario

ABS: Familia de surfactante aniónicos tipo sulfonatos de alquilbenceno.

AEO – 9: Surfactante no – iónico perteneciente a la familia de los alcoholes etoxilados primarios.

AES: Surfactante aniónico éter sulfato de sódio.

AOS: Familia de surfactantes aniónicos del tipo alfa olefín sulfonato.

°API: Medida de densidad comparativa entre el agua y el petróleo a condiciones de temperatura iguales del American Petroleum Institute.

ASP: Álcali – Surfactante – Polímero.

BS – 12: Surfactante anfóterico dodecil dimetil carboxil betaína.

CTAB: Surfactante catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio.

C5PeC11: Compuesto poliaromático con fórmula molecular $C_{53}H_{66}N_2O_6$ usado como asfalteno modelo.

DBSS: Surfactante aniónico sulfonato de sódio di – alquilbenceno.

DTAB: Surfactante catiónico bromuro de dodeciltrimetilamonio.

DTAC: Surfactante catiónico bromuro cloruro de dodeciltrimetilamonio.

iC18S: Surfactante aniónico ramificado de la familia de los sulfatos sódicos con baja energía superficial.

IFE: Energía de formación interfacial.

IFT: Tensión interfacial.

IOS: Familia de surfactantes aniónicos del tipo sulfonatos internos de olefina.

M12: Surfactante catiónico cloruro 1 – dodecil – 3 – metilimidazolio.

MTAB: Surfactante catiónico bromuro de miristil trimetil amonio.

OP – 10: Surfactante no – iónico éter polioxietilénico (10) de octilfenol.

OPLS – AA: Campo de fuerza de potenciales optimizados para simulaciones de líquidos.

P – S14 – 4: surfactante aniónico de la familia de los sulfonatos de sodio alquilbenceno protegido por secreto corporativo.

PS: Sulfonato de petróleo.

RECODAS 185: Surfactante aniónico de la familia de los sulfonatos de sodio di – alquilbenceno producido por CEPESA.

S.A.R.A: Método de fraccionamiento del petróleo en Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.

SDBS: Surfactante aniónico Dodecilbenceno sulfonato.

SDS: Surfactante aniónico dodecilsulfato sódico.

SDS₁₃: Surfactante aniónico triecilsulfato sódico.

TAN: Número de ácido total.

TX – 100: Surfactante no – iónico triton x – 100.

VO – 79: Compuesto poliaromático con formula molecular $C_{50}H_{48}O_4$ evaluado como asfalteno modelo.

Resumen

Título: Evaluación de la Estabilidad Interfacial de Asfaltenos durante Procesos de Recobro Mejorado con Surfactantes mediante Dinámica Molecular

Autor: Bayron David Torres Cortecero

Palabras Clave: Simulaciones de Dinámica Molecular, estabilidad interfacial, asfaltenos interfacialmente activos, surfactantes, recobro mejorado.

Descripción: La eficacia de los procesos de recobro mejorado con surfactantes es dependiente de la capacidad de los surfactantes para reducir la energía de la interfase. No obstante, los asfaltenos como moléculas interfacialmente activas presentes en el crudo afectan la conformación de la película interfacial, aumentando la estabilización de emulsiones. Esto ocurre mediante un proceso sinérgico en el que los surfactantes aumentan la tendencia de los asfaltenos a adsorberse y agregarse. Mediante Dinámica Molecular se caracterizó cualitativamente la actividad interfacial de cuatro moléculas modelo definidas como interfacialmente activa a condiciones ambiente ($T = 298.15 [K]; P = 1[atm]$) y yacimiento ($T = 313.15 [atm]; P = 59[atm]$). Se encontró que la actividad interfacial y la capacidad para formar interfases estables está directamente relacionada con la polaridad, la interacción con el agua y la formación de puentes de hidrógeno. En presencia de surfactantes utilizados en recobro mejorado como el DBSS y el CTAB se ha observado que la estabilidad de la emulsión es reducida sin modificar los mecanismos de agregación de las moléculas simuladas. Sin embargo, se ha encontrado que las moléculas simuladas reducen las interacciones entre los surfactantes y el decano limitando la solubilidad de los mismos.

Abstract

Title: Evaluation of the Interfacial Stability of Asphaltenes during Surfactant-Enhanced Recovery Processes by Molecular Dynamics

Author(s): Bayron David Torres Cortecero

Key Words: Molecular dynamic simulations, interfacial stability, interfacial active asphaltenes, surfactants, enhanced oil recovery.

Description: The efficiency of surfactant-enhanced recovery processes depends on the surfactants' ability to reduce the interface energy. However, asphaltenes as interfacially active molecules present in the crude oil affect the conformation of the interfacial film, enhancing emulsion stabilization. This occurs through a synergistic process in which surfactants increase the tendency of asphaltenes to adsorb and aggregate. Qualitative characterization of the interfacial activity of four interfacially active model molecules was performed using Molecular Dynamics simulations under ambient conditions ($T = 298.15 [K], P = 1 [atm]$) and reservoir conditions ($T = 313.15 [K], P = 59 [atm]$). Interfacial activity and the ability to form stable interfaces were found to be directly related to polarity, interaction with water, and hydrogen bond formation. In the presence of surfactants employed in enhanced recovery such as DBSS and CTAB, it has been observed that emulsion stability is reduced without modifying the aggregation mechanisms of the simulated molecules. However, it has been found that the simulated molecules reduce the interactions between the surfactants and the decane by limiting the solubility of the surfactants.

Introducción

Se espera que la demanda de energía global incremente en un 30 [%] para el 2030 al ser comparada con la demanda de energía del año 2010 (Karatayey et al., 2019). Mientras que la implementación de fuentes de energía renovable es insuficiente (Gbadamosi et al., 2019) y con la constante declinación de reservas convencionales de crudo se ha vuelto cada vez más importante la aplicación de métodos de recobro mejorado (Massarweh & Abushaikha, 2020). En Colombia el panorama es relativamente similar, de acuerdo con estadísticas de la ANH para 2021 las reservas de crudo serían suficientes para solo 7.6 años (ANH, 2021). Considerando que el factor de recobro nacional se encuentra en el orden del 19 [%] (Castro et al., 2016), mientras que el factor de recobro de los campos operados por Ecopetrol en la cuenca del Valle Medio del Magdalena es del orden del 11 [%] y el país cuenta con un gran potencial para el desarrollo de proyectos de recobro mejorado (Cera & Consuegra, 2022).

Los métodos de recobro químico con surfactantes son prometedores para producir el aceite residual del yacimiento (Kamal et al., 2017) y cuentan con aplicaciones potenciales en yacimientos no convencionales (Alfarge et al., 2017) y yacimientos de crudo pesado (Delamaide, 2020). Los surfactantes mejoran la eficiencia de desplazamiento microscópico al modificar las interacciones fluido – fluido y roca – fluido del yacimiento logrando cambios en la mojabilidad y reducción de la tensión interfacial a niveles ultra – bajos (Kamal et al., 2017).

Por otra parte, dentro de los componentes del crudo, el comportamiento interfacial de los asfaltenos es crítico en la formación y estabilidad de emulsiones, mientras que sus transiciones de fase son causantes de problemas de aseguramiento de flujo (O. C. Mullins, 2010; Simon et al., 2009). Por lo que comprender como se forman y se estabilizan las emulsiones es necesario para garantizar y aumentar la producción de hidrocarburos (Wang et al., 2020). Adicionalmente, ha

sido posible caracterizar los asfaltenos de acuerdo a sus comportamientos interfaciales en asfaltenos *bulk* y asfaltenos interfacialmente activos, lo cual plantea un nuevo paradigma de investigación desde el cual estudiar la estabilización de emulsiones ocasionada por la presencia de asfaltenos (Dewi A. Ballard et al., 2020).

La eficiencia y economía de la inyección de surfactantes depende específicamente de la estructura anfifila de la molécula que puede conllevar a diferentes comportamientos de adsorción en la interfase y su capacidad para reducir la tensión energética. (Peng et al., 2022). Sin embargo, las interacciones con los asfaltenos pueden aumentar la estabilización de las emulsiones afectando adversamente los subsecuentes procesos durante la producción, producto del aumento de las interacciones entre asfaltenos (X. Li et al., 2022; H. Sun et al., 2021). Por lo tanto, es necesario un conocimiento profundo de la formación y estabilización de las emulsiones agua – petróleo para garantizar y promover la producción de los yacimientos (Wang et al., 2020).

En este sentido, la Dinámica Molecular permite la caracterización de microestructuras y comprobar las interacciones entre fases o el impacto que tienen los surfactantes y asfaltenos en términos de sus posiciones atómicas en la interfase aceite – agua (Ahmadi et al., 2020a), calcular el espesor de la película interfacial, estudiar el comportamiento de agregación de varias moléculas en la interfase, o determinar la energía de formación de la interfase (Wang et al., 2020). Las simulaciones permiten tener control de los componentes y condiciones de un sistema modelo, ofreciendo una visión a escala atómica que permite la interpretación de resultados y fenómenos a escala microscópica (Bai et al., 2020). Lo que se puede lograr a nivel experimental, pero con cierto grado de dificultad y altos costos (Ahmadi & Chen, 2021).

Por consiguiente en este proyecto se evalúa la estabilidad interfacial de dos moléculas con alta actividad interfacial en presencia de dos surfactantes usados en recobro mejorado como el

DBSS y el CTAB a condiciones ambiente y a condiciones de un yacimiento modelo en términos de energías de interacción, tensión interfacial, energía de formación interfacial, número de puentes de hidrógeno formados entre los asfaltenos y el agua, y parámetros estructurales como el perfil de densidad, función de distribución radial, ángulo diedro, relación molécula/área interfacial y cobertura interfacial obtenidas de simulaciones de Dinámica Molecular.

Con la finalidad de facilitar la lectura, este documento se encuentra dividido en cinco capítulos. En el primer capítulo se analizan las propiedades de agregación y el comportamiento interfacial de los asfaltenos. El segundo capítulo se expone el comportamiento de los surfactantes en la interfase, y la conformación de emulsiones en presencia de asfaltenos, describiendo mecanismos sinérgicos y antagónicos. En el tercer capítulo se presenta la metodología de selección de los surfactantes simulados. En el cuarto capítulo se detalla la metodología utilizada para llevar a cabo las simulaciones y obtener los resultados. Finalmente, en el quinto capítulo se presenta el análisis de los resultados.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar la estabilidad interfacial de los asfaltenos durante procesos de recobro mejorado con surfactantes mediante Dinámica Molecular.

Objetivos específicos

- Analizar las propiedades interfaciales y termodinámicas de los asfaltenos en sistemas fluido – fluido, a partir de estudios previos realizados con los modelos moleculares, coloidales y resultados experimentales incluyendo simulaciones con Dinámica Molecular.
- Seleccionar dos surfactantes con los que se haya logrado mayor efectividad en el mejoramiento de propiedades interfaciales como método químico en recobro mejorado, a partir de revisión bibliográfica.
- Establecer la relación del comportamiento interfacial de los surfactantes seleccionados con el estado de agregación de asfaltenos modelo tipo archipiélago y continental en el sistema agua – decano, mediante simulación de Dinámica Molecular.

1. Asfaltenos: Agregación y Comportamiento Interfacial

La presencia de asfaltenos en el crudo está asociada a diversos problemas operacionales, por lo que han sido denominados como el “colesterol del petróleo” (Kokal & Sayegh, 1995). Son causantes de taponamiento del medio poroso y cambio de la mojabilidad de la roca producto de su precipitación (Fakher et al., 2019). Adicionalmente pueden formar emulsiones agua en crudo, que a su vez se relacionan con diversos problemas operacionales como lo son el incremento de la viscosidad de la fase aceite, incremento de la caída de presión, reducción del recobro, deterioro en la calidad de crudos pesados, y corrosión de tuberías y equipos de procesamiento (Verruto et al., 2009 ;Ma et al., 2021).

La formación y estabilización de emulsiones está dirigida por la adsorción irreversible de los asfaltenos (S. Zhang et al., 2018) en la interfase conformando *skins* o películas viscoelásticas con propiedades mecánicas, comportándose como una barrera física que retarda la coalescencia entre gotas (Chang et al., 2018; Freer & Radke, 2004; Niu et al., 2019). Algunos investigadores sugieren que las películas son formados por el empaquetamiento denso de los nano – agregados de asfaltenos (Alicke et al., 2020; Alves et al., 2022; Samaniuk et al., 2015). Mientras que otros concuerdan con la formación de películas tridimensionales producto de las interacciones entrecruzadas de asfaltenos (Fan et al., 2010; Nenningsland et al., 2014; Sztukowski & Yarranton, 2005; Yarranton, Sztukowski, et al., 2007). Pese a la discrepancia entre los mecanismos de formación de las películas interfaciales, existe común acuerdo en que la estabilidad de emulsiones está directamente relacionada con el estado de agregación de los asfaltenos (Fajardo-Rojas et al., 2020; Fan et al., 2010; Sjöblom et al., 2003) No obstante, los mecanismos de agregación y la dependencia de estos con parámetros como la estructura no han sido entendidos del todo (Hemmati-Sarapardeh et al., 2018).

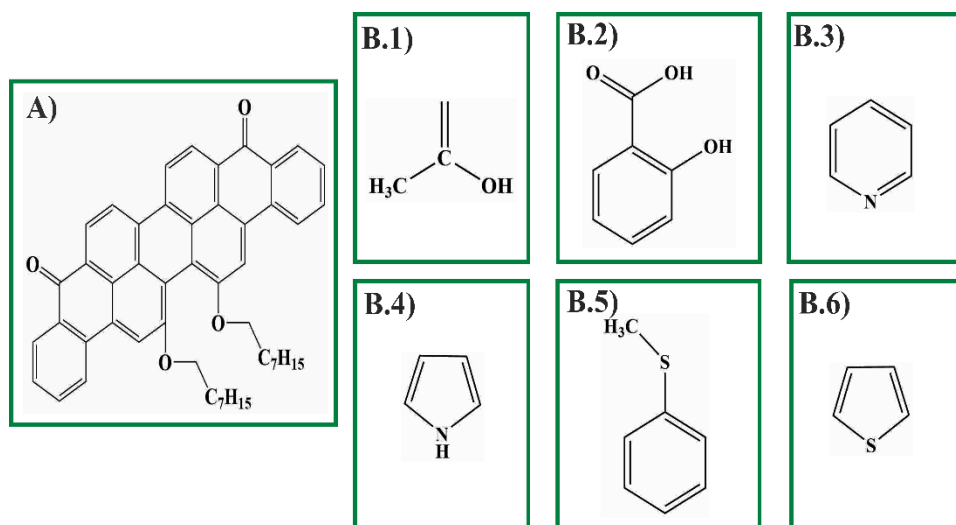
1.1 Asfaltenos a nivel molecular: definición

En 1837 fueron definidos por Boussingault como el residuo de la destilación del bitumen insoluble en alcohol y soluble en trementina (Fakher et al., 2019). La norma ASTM D6560 los define como las moléculas orgánicas de gran peso molecular y alta relación carbono – hidrogeno presentes en el petróleo siendo solubles en solventes aromáticos pero insolubles en parafinas y estructuralmente cuentan con un contenido desproporcionado de azufre, nitrógeno y metales pesados en relación con el contenido de estos en el petróleo crudo. Pese a su solubilidad se ha encontrado formación de agregados en solventes aromáticos dependiendo de la concentración de estos (Sjöblom et al., 2015). Mientras que en el crudo se encuentran estables debido a la acción de las resinas que actúan como dispersantes naturales (Jeribi et al., 2002).

Los asfaltenos hacen parte de una gran variedad de estructuras moleculares polidispersas con diferentes funcionalidades que afectan sus propiedades físicas (Dewi A. Ballard et al., 2020; Chacón-Patiño et al., 2018). Pese a que son de las moléculas más problemáticas y estudiadas en la industria del petróleo existe poco consenso en relación a su estructura y composición (Chacón-Patiño et al., 2020). El peso molecular de los monómeros se encuentra en el rango entre los 500 $[g/mol]$ - 2000 $[g/mol]$ (Ahmadi & Chen, 2020), mientras que (Chacón-Patiño et al., 2017) los ubican entre los 250 $[g/mol]$ - 1200 $[g/mol]$, con un promedio de 750 $[g/mol]$ de peso molecular (O. Mullins et al., 2021). Están compuestos por grupos aromáticos unidos a cadenas alifáticas, pueden contener metales pesados como el Níquel y el Vanadio los cuales conforman compuestos organometálicos denominados metaloporfirinas (Gawel et al., 2005; Rana et al., 2007) y heteroátomos como el nitrógeno, oxígeno y azufre, en forma de amidas, aminos ácidos carboxílicos, grupos hidroxilos, piridina, tioanisol y tiofeno (Yaseen & Mansoori, 2018) con una relación C/H entre 1 – 1.1 (O. Mullins et al., 2021). La presencia de heteroátomos principalmente

en forma de grupos funcionales como sulfóxidos, ácidos carboxílicos, piridina y tiofeno inciden en su comportamiento interfacial (Andersen et al., 2017; Dewi A. Ballard et al., 2020; Kuznicki et al., 2008; F. Yang et al., 2015) En la figura 1 se presentan algunos de los grupos funcionales que comúnmente conforman los asfaltenos.

Figura 1. Molécula modelo de asfalto VO-79 (Arquitectura Continental). B) moléculas comunes en los asfaltenos: 1) Ácido carboxílico, 2) Ácido fenólico, 3) Piridina, 4) Pirrol, 5) Tioanisol, 6) Tiofeno.



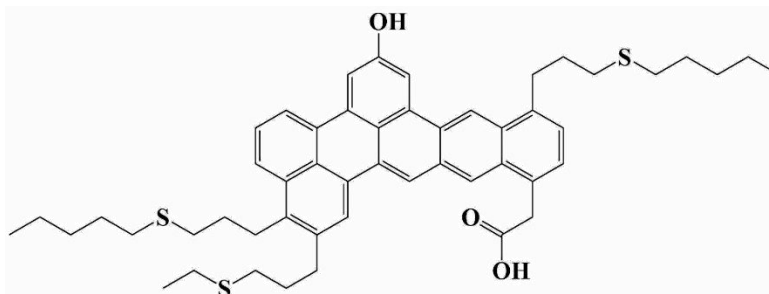
Nota. Tomado de Yaseen, S., & Mansoori, G. A. (2018). Asphaltene aggregation due to waterflooding (A molecular dynamics study). *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 170, 177-183. y webbook.nist.gov

1.1.1 Modelos de estructura molecular

1.1.1.1 Asfaltenos tipo isla. Se caracterizan por contar con un único núcleo con entre 6 – 7 anillos aromáticos con cadenas o ramificaciones alifáticas en la periferia (Mohammed et al., 2021; O. C. Mullins et al., 2012; Sabbah et al., 2011). Su existencia y predominancia en muestras de crudo ha sido demostrada por resultados de resonancia magnética nuclear (H^1), difracción de rayos x (Sheremata et al., 2004), espectrometría de masa de laser ionizante (L2 MS) y por

espectrometría de masa de desorción laser (Sabbah et al., 2011). En la figura 2 se ilustra este tipo de asfaltenos.

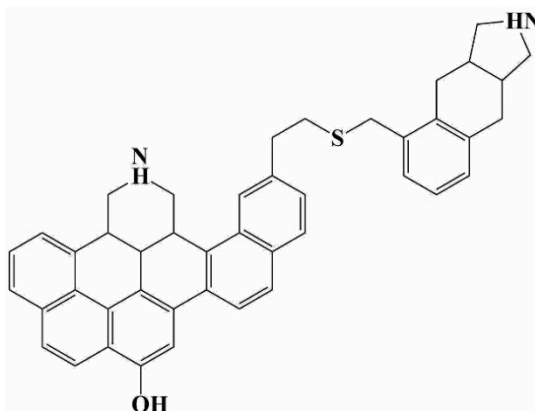
Figura 2. *Asfalteno tipo isla.*



Nota. Tomado Yaseen, S., & Mansoori, G. A. (2017). Molecular dynamics studies of interaction between asphaltenes and solvents. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 156, 118-124.

1.1.1.2 Asfaltenos tipo archipiélago. Son estructuras con varios núcleos poliaromáticos conectados a través de cadenas alifáticas. Se cree que las cadenas alifáticas tienen de 5 a 7 carbonos (Alimohammadi et al., 2019; Diner et al., 2015; Gray et al., 2011). En el crudo co – existen con los asfaltenos tipo isla pero en menor proporción (Chacón-Patiño et al., 2017; Rowland & Rodgers, 2017, 2018). En la figura 3 se puede observar una representación de este tipo de asfaltenos.

Figura 3. *Asfalteno tipo archipiélago.*

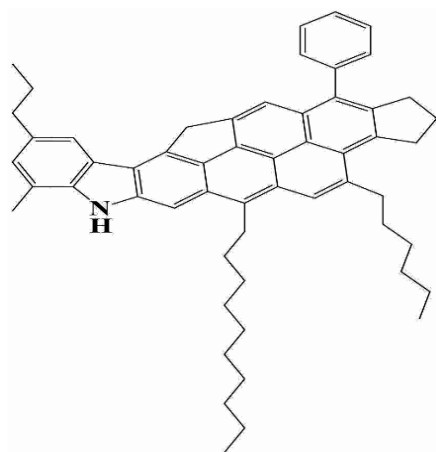


Nota. Tomado de Yaseen, S., & Mansoori, G. A. (2017). Molecular dynamics studies of interaction between asphaltenes and solvents. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 156, 118-124.

La existencia de este tipo de moléculas es centro de debate, la presencia es consistente con la naturaleza de los productos procedentes del *upgrading* del crudo y la abundancia de derivados de bencenos, naftalenos y antracenos de los asfaltenos modificados por tratamiento térmico (Chacón-Patiño et al., 2017, 2018). No obstante, para detectar y caracterizar las especies de asfaltenos archipiélago por espectrometría de masas es necesario la purificación “limpieza” de asfaltenos por medio de técnicas como *extrography fractionation* (Ballard et al., 2020; Chacón-Patiño et al., 2017, 2018^{a,b}, 2020).

1.1.1.3 Asfaltenos tipo aryl – linked core. Recientemente, (Schuler et al., 2020) han propuesto un tercer tipo de asfaltenos denominado como *aryl – linked core* (ver figura 4), los cuales tienen una red de carbono hibridada sp^2 contigua que tiene uno o más enlaces de arilo, en la que los anillos aromáticos adyacentes están directamente enlazados entre sí, pero no comparten un enlace común en un anillo.

Figura 4. *Asfalteno tipo aryl - linked core.*



Nota. Tomado de Schuler, B., Zhang, Y., Liu, F., Pomerantz, A. E., Andrews, A. B., Gross, L., ... & Mullins, O. C. (2020). Overview of asphaltene nanostructures and thermodynamic applications. *Energy & Fuels*, 34(12), 15082-15105

1.2 Formación de agregados y comportamiento bulk

Históricamente la formación de agregados se ha conceptualizado a partir de dos procesos, en el primero se considera la existencia de una concentración crítica por encima de la cual se forman agregados de iguales dimensiones, mientras que el segundo consiste en un proceso de agregación paso a paso caracterizado por el aumento gradual de las dimensiones de los agregados (Gray & Yarranton, 2019), reportándose que los agregados pueden tener en promedio entre 2 – 20 [nm] de diámetro (Gray & Yarranton, 2019), aunque se han identificado estructuras con diámetros de hasta 500 [nm] (Espinat et al., 2004). No obstante, el modelo de agregación por concentración crítica ha sido centro de debate, (Merino-García et al., 2004) demostraron al modelar los resultados de calor de auto – asociación de asfaltenos obtenidos mediante la valoración isotérmica calorimétrica que la agregación paso a paso describe mejor la agregación. Guiados por un modelo de crecimiento de agregados jerárquicos (Tanaka et al., 2004) plantearon que los agregados pueden presentar formas de discos, elipsoides, cilindros, vesículas, esferas poli – dispersas y estructuras fractales.

Los resultados de dispersión total de neutrones de (Yuan Yang et al., 2021) indicaron que los asfaltenos más inestables tienen la tendencia a formar apilados aromáticos a escala molecular, mientras que la formación de estructuras más grandes puede estar promovida por el incremento desordenado de las interacciones entre las cadenas alifáticas. En contraposición, simulaciones de Dinámica Molecular han presentado evidencia de formación de clústeres esféricos con una distribución de crecimiento continua (Headen et al., 2017; Santos Silva et al., 2019).

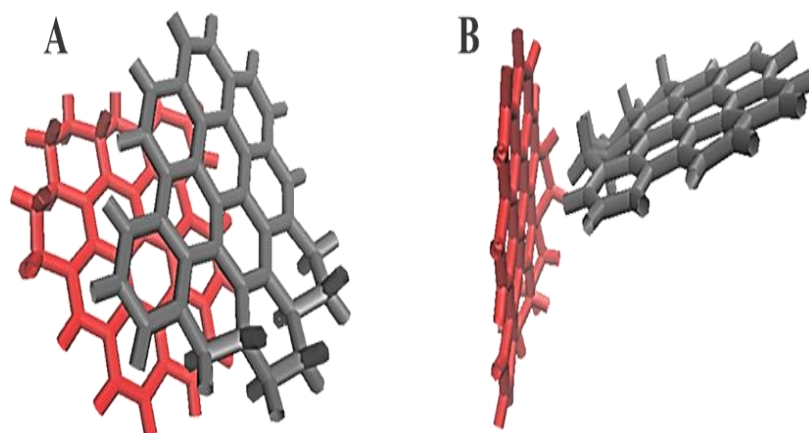
Las fuerzas intermoleculares que actúan en la agregación de los asfaltenos pueden ser: interacciones de Van der Waals, repulsión de corto alcance, puentes de hidrógeno debido a la presencia de heteroátomos (Murgich, 2003). Las cadenas alifáticas son causantes de repulsión

estérica (Hemmati-Sarapardeh et al., 2018; Rahmati, 2021; Santos Silva et al., 2019) y los núcleos poliaromáticos interactúan formando apilados en tres morfologías características (Kuznicki et al., 2008; Ramírez et al., 2021; Sedghi et al., 2013; Tirjoo et al., 2019a; Yaseen & Mansoori, 2018) :

- Apilamiento $\pi - \pi$: también denominado apilamiento cara – cara o paralelo, con una distancia promedio entre núcleos poliaromáticos de entre 0.4 – 0.45 [nm]
- Apilamiento $\pi - \sigma$: también denominado limite – cara o en forma de T, con una distancia promedio de 0.8 [nm]
- Apilamiento $\sigma - \sigma$: apilamiento paralelo descentrado, se caracteriza porque los núcleos poliaromáticos están paralelos pero descentrados, con una distancia en promedio de 1.1 [nm].

El tipo de apilamiento presentado depende de la presencia de cadenas alifáticas y de heteroátomos que modifiquen la forma de las interacciones (Sedghi et al., 2013). En la figura 5 se presentan las configuraciones $\pi - \pi$ (cara – cara) y $\pi - \sigma$ (en forma de T).

Figura 5. Configuraciones: A) cara - cara y B) en forma de T.

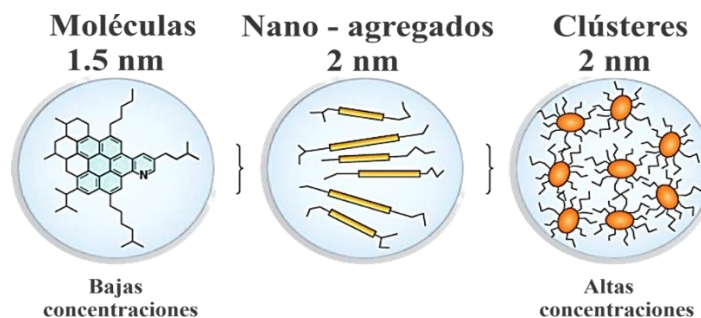


Nota. Tomado de Sedghi, M., Goual, L., Welch, W., & Kubelka, J. (2013). Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(18), 5765-5776.

1.2.1 Modelos de agregación de los asfaltenos

1.2.1.1 Modelo de Yen - Mullins. Describe a los asfaltenos y la formación de agregados de manera jerárquica y en función de la concentración en el crudo (ver figura 6). A bajas concentraciones los asfaltenos se encuentran como pequeñas moléculas poliaromáticas con un diámetro promedio de 1.5 [nm]. Cuando la concentración de asfaltenos aumenta se forman estructuras denominadas nano – agregados conformados por siete asfaltenos los cuales tienen un diámetro promedio de 2 [nm]. Si la concentración es relativamente alta se forman *clusters* con un diámetro promedio de 5 [nm]. (O. Mullins et al., 2021; O. C. Mullins, 2010; O. C. Mullins et al., 2012).

Figura 6. Modelo de Yen - Mullins.



Nota. Tomado de Mullins, O. C., Sabbah, H., Eyssautier, J., Pomerantz, A. E., Barré, L., Andrews, A. B., ... & Zare, R. N. (2012). Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model. *Energy & Fuels*, 26(7), 3986-4003.

A pesar de ser el modelo con mayor aprobación, existen críticas debido a que este modelo solo contempla como estructura molecular los asfaltenos tipo isla, no tiene en cuenta la presencia de resinas y considera las interacciones $\pi - \pi$ como mecanismos de dimerización y la repulsión estérica como mecanismo de repulsión, despreciando la presencia de otras fuerzas como los puentes de hidrógeno (O. C. Mullins et al., 2012; Rashid et al., 2019). La actualización de la teoría considera que solo una pequeña fracción de los asfaltenos es interfacialmente activa y en

concentraciones bajas o moderadas tienen efecto en la tensión interfacial de sistemas crudo/agua (O. Mullins et al., 2021).

1.2.1.2 Modelo de ensamble supramolecular. Postula que los agregados son estructuras porosas que crecen de manera aleatoria a partir de interacciones como las ácido – base, bolsillos hidrofóbicos, coordinación metálica, puentes de hidrogeno y apilamiento $\pi - \pi$ entre moléculas anfitrionas, moléculas invitadas y solventes. Las moléculas anfitrionas deben de contar con al menos dos sitios de interacción, las invitadas son moléculas tipo alquil aromático y naftenos, mientras que los solventes permiten cerrar los ensambles si por lo menos existe un sitio de interacción disponible. (Gray et al., 2011). Las complejas interacciones entre los agregados permiten la estabilización de las películas interfaciales, en los cuales no se distingue con facilidad la adhesión de agregados formados previamente con la subsecuente interacción y re – organización. (Gray et al., 2011; Yang et al., 2014). En la figura 7 se distingue una representación esquemática del tipo de interacciones definidas en la teoría de ensamble supramolecular.

Figura 7. Representación esquemática del modelo de ensamble supramolecular.



Nota. Los puentes de hidrogeno están representados con el color azul, interacciones de coordinación metálica complejas en rojo, bolsillos hidrofóbicos en naranja, apilamiento $\pi - \pi$ en verde oscuro y apilamiento $\pi - \pi$ dentro de un claro que contiene tolueno verde claro. Tomado de Gray, M. R., Tykwinski, R. R., Stryker, J. M., & Tan, X. (2011). Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy & Fuels*, 25(7), 3125-3134.

1.2.2 Condiciones que inciden en la agregación

1.2.2.1 Temperatura. (Tanaka et al., 2004) reportaron que con el aumento de temperatura la distancia entre núcleos poliaromáticos aumentaba, mientras que la longitud del *cluster* disminuía producto de la disminución de asfaltenos en este. (Hemmati-Sarapardeh et al., 2018) hipotetizaron que la disminución en el tamaño de los agregados con el aumento de la temperatura tiene un límite regido por el aumento de la solubilidad de estos en el medio. Mediante la técnica de difracción de ángulo pequeño y ángulo medio (Yuan Yang et al., 2021) identificaron que el aumento de la temperatura incrementaba la cantidad clústeres del sistema producto de rompimiento de clústeres más grandes y reducción entre las interacciones de las cadenas alifáticas. Adicionalmente, identificaron que los asfaltenos más dispersos en la solución sufrían de un incremento del apilamiento entre núcleos poliaromáticos bajo un mecanismo entrópico, el cual conlleva a la formación de clústeres debido a la disminución de las entre los asfaltenos y las moléculas del solvente.

1.2.2.2 Solvente y concentración. La determinación de curvas de función de distribución radial obtenidas mediante Dinámica Molecular les indicaron a (Kuznicki et al., 2008) una mayor tendencia a la agregación de los asfaltenos en agua y en n – heptano, siendo inferior en tolueno. Mientras que la energía de interacción y la energía libre de dimerización entre asfaltenos es inferior en el agua y aumentan en presencia de n – heptano y solventes aromáticos, indicativo de menor tendencia a la agregación en aromáticos y mayor en n – heptano y agua (Santos Silva et al., 2019; Sedghi et al., 2013). Pese a la elevada solubilidad de los asfaltenos en solventes aromáticos se han encontrado agregados a concentraciones tan bajas como 0.15 [mg/L] (Evdokimov et al., 2016), debido a que solventes como el tolueno solo reducen la cantidad de interacciones entre los núcleos poliaromáticos de los asfaltenos (Tirjoo et al., 2019).

(Hemmati-Sarapardeh et al., 2018) midió las dimensiones de agregados de asfaltenos mediante dispersión de luz dinámica reportando que al aumentar la concentración de asfaltenos 100 [ppm] a 2000 [ppm] el diámetro promedio paso de 11.7 [nm] a 21 [nm].

1.2.2.3 Estructura molecular. Como tendencia general los asfaltenos con mayor aromaticidad tienden a ser más susceptibles a la agregación y más inestables (Hemmati-Sarapardeh et al., 2018; Santos Silva et al., 2019; Sedghi et al., 2013; Yuan Yang et al., 2021). La presencia de heteroátomos en el núcleo poliaromático aumenta las interacciones de apilamiento $\pi - \pi$ (Rahmati, 2021; Santos Silva et al., 2019). La presencia de heteroátomos reduce el tamaño la nube de densidad electrónica, reduciendo a su vez la repulsión electrostática (Sedghi et al., 2013). Al modificar el tipo de heteroátomo presente en el núcleo poliaromático (Ramírez et al., 2021) determinaron que los asfaltenos con mayor tendencia a la agregación son aquellos con azufre, seguido por aquellos con oxígeno y nitrógeno. Por otra parte, la presencia de cadenas alifáticas largas (16 carbonos o más) como las de los asfaltenos VO – 79 está relacionado con el aumento de las interacciones del tipo $\pi - \sigma$ y $\sigma - \sigma$ (Jian et al., 2013).

Mediante cálculos de Mecánica Molecular (Murgich, 2003) encontró que estructuras tipo isla prefieren agregarse formando apilados de hasta cuatro asfaltenos, mientras que los asfaltenos tipo archipiélago son más flexibles facilitando la auto – agregación debido a la formación de puentes de hidrogeno. Posteriormente investigadores como (Kuznicki et al., 2008; Santos Silva et al., 2019) reportaron comportamientos de agregación similares en sus simulaciones de Dinámica Molecular

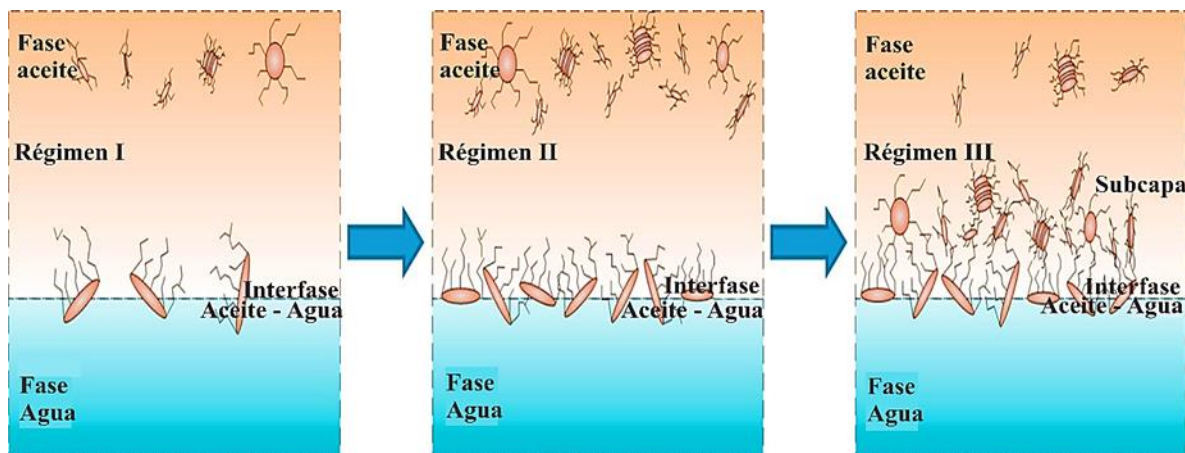
1.3 Comportamiento interfacial

La adsorción de asfaltenos en la interfase no solo conlleva a cambios de la energía de la interfase sino que también a la formación de películas los cuales aumentan su resistencia mecánica

con el tiempo (Jeribi et al., 2002). La cinética de adsorción, así como el cambio de la tensión interfacial y la reología de la interfase pueden ser afectadas por las condiciones del medio como lo son la temperatura, la presión, concentración de asfaltenos, tipo de solvente, tiempo de envejecimiento, y salinidad de la salmuera (Sjöblom et al., 2015; Verruto et al., 2009).

1.3.1 Cinética y termodinámica de la adsorción

(Jeribi et al., 2002; Sheu et al., 1992) explican que la adsorción de asfaltenos en la interfase es un proceso lento controlado por la difusión y seguido por una etapa de reorganización y construcción de capas de moléculas en la interfase caracterizado por la estabilización de la tensión interfacial. Mediante la medición de la tensión interfacial dinámica, (S. Zhang et al., 2018) dividieron el proceso de adsorción en tres regímenes. Inicialmente, la adsorción es controlada por la difusión, la tensión interfacial disminuye drásticamente y proporcional con la raíz cuadrada del tiempo. El segundo régimen es denominado etapa de transición en donde disminuye la velocidad de caída de la tensión interfacial ya que la difusión se ve afectada por la repulsión estérica entre los asfaltenos ya presentes en la interfase. Finalmente, en el tercer régimen los asfaltenos siguen siendo adsorbidos en la subcapa producto de las interacciones de atracción y la disminución de la tensión interfacial es proporcional al inverso de la raíz cuadrada del tiempo. En la figura 8 se observa una representación esquemática de los regímenes previamente descritos.

Figura 8. Esquema de la adsorción de asfaltenos en la interfase.

Nota. Tomado de Zhang, S., Zhang, L., Lu, X., Shi, C., Tang, T., Wang, X., Huang, Q., & Zeng, H. (2018). Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature. *Fuel*, 212(August 2017), 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.051>.

1.3.1.1 Efecto de la temperatura. (S. Zhang et al., 2018) reportaron la disminución de la tensión interfacial de sistemas interfaciales agua – tolueno con 100 mg/L de asfaltenos cuando la temperatura era incrementada desde los 23 °C – 70 °C, así mismo, la cinética de adsorción aumentaba. Mediante simulaciones de Dinámica Molecular (Jian et al., 2018) encontraron que en interfases pobladas por asfaltenos la reducción de tensión interfacial está relacionada con el aumento de la solubilidad entre las fases, mientras que existe una disminución en la fracción de asfaltenos en la interfase y los puentes de hidrogeno formados entre estos y las moléculas de agua.

1.3.1.2 Efecto de la concentración. La reducción de la tensión interfacial está relacionada con el aumento de la concentración de asfaltenos en la interfase (Pradilla et al., 2016; Sheu et al., 1992; S. Zhang et al., 2018; He Zhou et al., 2018). (Fan et al., 2010) determinaron una concentración crítica por encima la cual la tendencia de reducción de la tensión interfacial es reducida debido a que los asfaltenos son adsorbidos principalmente como *clusters*. Adicionalmente, (Fan et al., 2010) informaron que el proceso de migración es más rápido mientras que la reorganización de los asfaltenos en la interfase se hace más lenta.

Simulaciones de Dinámica Molecular les permitieron comprobar a (Jian et al., 2016, 2018; Mikami et al., 2013) la relación directa entre la disminución de la tensión interfacial, la formación y aumento de la cantidad de puentes de hidrógenos formados entre asfaltenos y agua con el aumento de la concentración de asfaltenos.

1.3.1.3 Efecto del solvente. (Jeribi et al., 2002) informaron que en malos solventes el aumento de la concentración de asfaltenos aumentaba el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de la tensión interfacial. Posiblemente la adsorción y formación del *skin* es más lenta en malos solventes debido a que se hace más difícil acomodar mayor cantidad de asfaltenos en la interfase. Las simulaciones de Dinámica Molecular le permitieron a (Jian et al., 2016) concluir que la solubilidad de los asfaltenos es inferior en el heptano, en comparación con el tolueno, razón por la cual, mayor cantidad de moléculas migran a la interfase a mayor velocidad hasta alcanzar un límite de concentración superficial, punto en el cual la tensión interfacial del tolueno y el heptano tenían la misma magnitud.

1.3.1.4 Efecto de la salmuera. (Sheu et al., 1992) reportaron que el aumento del pH conlleva a la disminución de la tensión interfacial. (Poteau et al., 2005) atribuyeron la reducción de la tensión interfacial a pH bajos y altos a la presencia de grupos funcionales ácidos y básicos. Mientras que (Niu et al., 2019) documentaron que en presencia de asfaltenos modelo C5Pe con grupos funcional de ácido carboxílico la disminución del pH inducía la disminución de la tensión interfacial (Verruto et al., 2009) explicaron que la reducción de la tensión interfacial a altos y bajos pH es consistente con agregados de asfaltenos con carga neta positiva o negativa ya que la adición de electrolitos permite que las interacciones de repulsión sean escudadas empaquetándose mejor los asfaltenos en la interfase, mientras que la reducción de la tensión interfacial con el aumento del pH es indicativo de la presencia de funcionalidades ácidas en los asfaltenos.

1.3.2 Elasticidad de la interfase y estabilidad de emulsiones

Las condiciones que aumenten la agregación cerca del límite de solubilidad de los asfaltenos contribuyen a la formación de películas más fuertes por lo tanto de emulsiones con mayor resistencia a la coalescencia (Spiecker & Kilpatrick, 2004). Algunos investigadores consideran que la elasticidad de la película interfacial es función de la acumulación de agregados de asfaltenos en la interfase (Alicke et al., 2020; Pradilla et al., 2016; Samaniuk et al., 2015), mientras que otros consideran que la elasticidad de la película es producto de las interacciones y reorganización de los asfaltenos en la interfase (Fan et al., 2010; Poteau et al., 2005; Verruto et al., 2009)

Como tendencia general el aumento del tiempo de envejecimiento ocasiona el aumento de la rigidez mecánica de la película, lo cual se evidencia a partir del aumento de los módulos elásticos de cizalla y dilatación (Nenningsland et al., 2014; Spiecker & Kilpatrick, 2004; Sztukowski & Yarranton, 2005; Yarranton, Sztukowski, et al., 2007). De esta manera, con el tiempo de envejecimiento también se evidencia una disminución en la compresibilidad de la película y mayor formación de arrugas bajo esfuerzos de dilatación (Verruto et al., 2009; Yarranton, Urrutia, et al., 2007).

De igual manera, el aumento de la concentración *bulk* de asfaltenos está relacionada con el aumento de la elasticidad de la película y de la estabilidad de emulsiones (Verruto et al., 2009). (Harbottle et al., 2014) reportaron una disminución en el tiempo en el cual es evidente la respuesta elástica de la película con el aumento de la concentración de asfaltenos. Para sistemas agua – tolueno (Sztukowski & Yarranton, 2005; Yarranton, Sztukowski, et al., 2007) determinaron que a concentraciones por encima de $5 \left[\frac{Kg}{m^3} \right]$ la elasticidad de las películas disminuía. (Pradilla et al., 2016) también reportaron un comportamiento similar para sus asfaltenos modelo C5PeC11 a

concentraciones de $0.01 \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$. (Nenningsland et al., 2014) explicaron que con el aumento de la concentración de asfaltenos la disponibilidad de estos para ocupar la interfase incrementa, sin embargo, la subsecuente reducción de la elasticidad podría estar conectada con la disminución de la difusión de los asfaltenos a la interfase o con la preferencia de estos a agregarse en el *bulk* de la solución.

De igual manera, la respuesta elástica de la película interfacial depende de la aromaticidad del solvente, (Harbottle et al., 2014; Nenningsland et al., 2014) documentaron como la reducción de la aromaticidad del solvente mejora las condiciones para la aparición de la respuesta elástica. No obstante, las condiciones que mejoran la agregación como la misma reducción de la aromaticidad del solvente podrían ocasionar la precipitación de asfaltenos por lo que la capacidad de formar películas interfaciales es reducida tomándole más tiempo a la fracción de asfaltenos más soluble alcanzar la interfase (Spiecker & Kilpatrick, 2004). Mientras que la adición de resinas a una película parcialmente consolidada reduce rápidamente la elasticidad de las películas (Spiecker & Kilpatrick, 2004).

En relación con el efecto que tiene la salmuera, (Poteau et al., 2005) indicaron a condiciones acidas y alcalinas la actividad interfacial de los asfaltenos aumenta, razón por la cual existe un aumento en la elasticidad de la película interfacial, aumento del tiempo de coalescencia y reducción del agua libre de la emulsión. No obstante, la elasticidad de las películas es superior a altos pH en comparación a salmueras con bajos pH (Nenningsland et al., 2014). Al estudiar el efecto de la salinidad (Verruto et al., 2009) concluyeron que el aumento de la concentración de *NaCl* retarda la formación de las películas interfaciales debido a que la presencia de estos iones escuda las interacciones de atracción entre agregados de asfaltenos en la interfase.

1.3.3 Asfaltenos interfacialmente activos

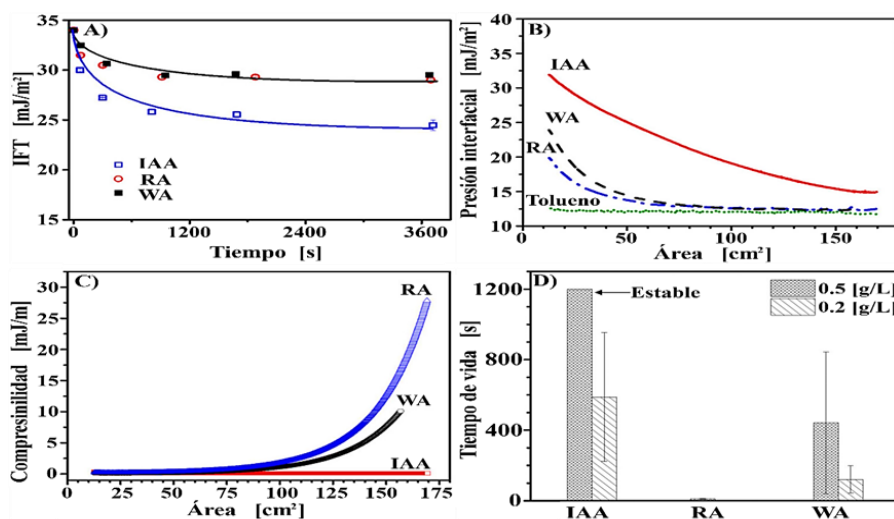
1.3.3.1 Fraccionamiento. Con la finalidad de correlacionar la presencia de grupos funcionales y estructura de los asfaltenos con la agregación, precipitación y adsorción en interfases líquido – líquido y líquido – sólido (Qiao et al., 2017) propusieron la aplicación de la técnica SARA extendido o E – SARA, técnica mediante la cual los asfaltenos son fraccionados de acuerdo a las propiedades que afectan. Para estudiar las fracciones que se adsorben en interfases líquido – líquido se ha propuesto en permitir la estabilización de estas y posterior remoción de la torta emulsionada para su posterior análisis (Andersen et al., 2017; Dewi A. Ballard et al., 2020; Rahham et al., 2020a; F. Yang et al., 2015). Por otra parte, para fraccionar asfaltenos basados en su adsorción en superficies líquido – sólido se han utilizado columnas de carbonatos como material adsorbente y solventes como el tolueno, tetrahidrofurano, ácido clorhídrico y cloroformo para obtener las diversas fracciones (Alicke et al., 2020; Subramanian et al., 2016) o utilizar platos de silicio y solventes como el tolueno y diclorometano (Giraldo-Dávila et al., 2018). Independientemente de la metodología seleccionada para el fraccionamiento, los asfaltenos se pueden caracterizar químicamente con la finalidad de correlacionar la presencia de grupos funcionales y morfología con su actividad en la interfase (Dewi A. Ballard et al., 2020). Los resultados de caracterización molecular de asfaltenos con mayor actividad interfacial indican que estos se diferencian del total de la fracción de asfaltenos debido a una mayor tendencia a contar con heteroátomos como el oxígeno y el azufre, un menor DBE (menor aromaticidad) (Andersen et al., 2017; Kilpatrick, 2012; Subramanian et al., 2016) concentrando las moléculas más polares e insolubles, ionizándose preferentemente como moléculas protonadas, lo que es consistente con la formación de puentes de hidrógeno (Chacón-Patiño et al., 2020). En la tabla 1 se resumen las características principales de los asfaltenos con mayor actividad interfacial.

Tabla 1. Características principales de los asfaltenos interfacialmente activos.

Características/Autor	(Stanford et al., 2007)	(F. Yang et al., 2015)	(Andersen et al., 2017)	(Giraldo-Dávila et al., 2018)	(Dewi A. Ballard et al., 2020)	(Rahham et al., 2020b)
[%wt] de la fracción interfacialmente activa con respecto a la fracción total de asfaltenos	-	2	-	-	1.5	1
Comparativa del peso molecular de asfaltenos interfacialmente activos y asfaltenos <i>bulk</i>.	-	Predominan asfaltenos con mayor peso molecular en el rango de 1000 – 1200 [g/mol]	-	-	Predominan asfaltenos con menor peso molecular.	Peso molecular de ambas fracciones es similar.
Comparativa de contenido de alcanos con respecto a asfaltenos <i>bulk</i>.	-	Predominan las cadenas alifáticas cortas conectando núcleos poliaromáticos y cadenas alifáticas largas terminales.	-	Predominan las cadenas alifáticas largas terminales.	Predominan las cadenas alifáticas largas con oxígeno terminal y polar.	Predominan las cadenas alifáticas largas con ácidos carboxílicos.
Comparativa de contenido de aromáticos con respecto a asfaltenos <i>bulk</i>.	Abundancia de especies aromáticas	Predominan núcleos poliaromáticos pequeños.	Predominan los núcleos poliaromáticos pequeños.	Predominan los núcleos poliaromáticos pequeños.	Predominan núcleos con pocos anillos aromáticos.	Predominan núcleos con pocos anillos aromáticos.
Comparativa de contenido de cicloalcanos con respecto a asfaltenos <i>bulk</i>	-	Predominan los cicloalcanos.	Predomina la presencia de cicloalcanos.	-	Predomina la presencia de cicloalcanos	-
Comparativa del contenido de heteroátomos y grupos funcionales con respecto a asfaltenos <i>bulk</i>.	Predominan los átomos de oxígeno y azufre en grupos funcionales Ox y OxSy	Predominan los átomos de oxígeno siendo su contenido hasta tres veces mayor al de los asfaltenos <i>bulk</i> asociado a sulfóxidos y los átomos de azufre asociados a grupos tiofeno.	Predomina la presencia de grupos funcionales como carbonilos, sulfóxidos y ácidos carboxílicos.	Presencia de nitrógeno, azufre y oxígeno.	Al menos el 50% de los asfaltenos tenía más de dos heteroátomos como el oxígeno y el azufre en grupos funcionales del tipo Ox y OxSy	Presencia predominante de ácidos carboxílicos y sulfónicos.
Morfología	-	Predominan los asfaltenos tipo archipiélago.	-	-	Predominan los asfaltenos tipo archipiélago.	-

Las investigaciones de (Alves et al., 2022; Spiecker & Kilpatrick, 2004; Verruto et al., 2009) coinciden en que los asfaltenos con menor aromaticidad y mayor polaridad reducen en mayor magnitud la tensión interfacial. Mientras que (Fossen et al., 2011; Lobato et al., 2017) relacionan una mayor solubilidad de los asfaltenos en solventes alifáticos con una mayor actividad interfacial de acuerdo a las curvas de presión superficial. (Yang et al., 2014; Rahham et al., 2020) establecieron que la fracción más interfacialmente activa puede formar películas con menor compresibilidad por lo que el tiempo de vida de las emulsiones es mayor. En la figura 9 se presentan los resultados obtenidos por (Yang et al., 2014)

Figura 9. A) Tensión interfacial, B) presión interfacial, C) compresibilidad y D) tiempo de vida de emulsiones formadas con asfaltenos interfacialmente activos.



Nota. IAA hace referencia a la fracción con mayor actividad interfacial, RA a los asfalteno que prefieren mantenerse en la fase *bulk* y WA a los asfaltenos sin fraccionar. Tomado de Yang, F., Tchoukov, P., Pensini, E., Dabros, T., Czarnecki, J., Masliyah, J., & Xu, Z. (2014). Asphaltene subfractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions. Part 1: interfacial behaviors. *Energy & Fuels*, 28(11), 6897-6904.

En contraposición, (Alicke et al., 2020) no encontraron diferencias significativas en la actividad interfacial y elasticidad de las películas formados por tres fracciones diferentes de

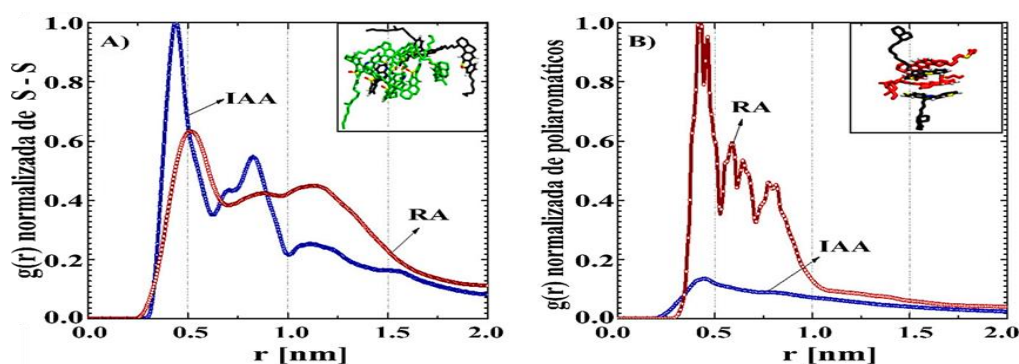
asfaltenos denominados: *bulk asphaltenes* (BA), *adsorbed asphaltenes* (AA) e *irreversible adsorbed asphaltenes* (IAdA) al límite de solubilidad. Discrepando de la hipótesis de formación de redes entrecruzadas en la interfase, en favor de películas de agregados densamente poblados, dando lugar a propiedades mecánicas pronunciadas.

1.3.3.2 Mecanismo de adsorción y estabilización de asfaltenos en la interfase. Ha sido reportado que la adsorción de los asfaltenos en la interfase es promovida por la capacidad de estos para formar puentes de hidrógeno con el agua (Jian et al., 2016, 2018) debido a la presencia de grupos funcionales como pirroles y piridina (Verruto et al., 2009), ácidos carboxílicos (Andersen et al., 2016; Kuznicki et al., 2008) y fenoles caracterizados por un alto momento dipolar (J. Jia et al., 2022; W. Li et al., 2019). Al determinar la energía libre de adsorción de doce asfaltenos diferentes (Mizuhara et al., 2020) relacionaron el aumento de las interacciones con las moléculas de agua y la polaridad del grupo funcional, destacándose los asfaltenos con piridina por ser los más polares y con mayor adsorción, mientras que los asfaltenos con tiofeno eran adsorbidos por tener interacciones de van der Waals más fuertes. Posteriormente, (Fujita et al., 2022) determinaron que el valor absoluto de la energía libre de adsorción aumentaba el solventes alifáticos como el n – heptano. Por su parte, (Ma et al., 2021) calcularon la energía de interacción entre heteroátomos de su asfalto modelo y el oxígeno de agua destacando las fuertes interacciones entre los oxígenos de los grupos sulfóxido e hidroxilo.

1.3.3.3 Estructura de la película interfacial. La adsorción de los asfaltenos y la formación de películas es un proceso irreversible (Harbottle et al., 2014). Se espera que los asfaltenos interfacialmente activos se ubiquen perpendiculares con respecto al plano interfacial en ángulos entre los 60° – 90° (Lv et al., 2017; Pradilla et al., 2016) permitiendo mayor espacio disponible para empaquetar más asfaltenos (Pradilla et al., 2016). No obstante simulaciones de

Dinámica Molecular han demostrado que la disminución de la aromaticidad en el solvente a (Fujita et al., 2022) o el aumento de la concentración (Mikami et al., 2013) disminuyen la tendencia a la perpendicularidad. De igual manera, los asfaltenos tipo isla simulados por (Liu et al., 2015) formaron agregados apilados a una distancia de 0.41 [nm] con sus núcleos poliaromáticos ubicados de manera vertical. Por otra parte, (Giraldo-Dávila et al., 2018) documentaron que la fracción con mayor abundancia de heteroátomos se agrega mediante un mecanismo congruente con la teoría de ensamble supramolecular. (F. Yang et al., 2015) cuantificaron la función de distribución radial para asfaltenos interfacialmente activos y asfaltenos *bulk*, destacándose la preferencia de formar apilados con sus núcleos poliaromáticos en interacciones $\pi - \pi$ para los asfaltenos *bulk* y asociaciones entre los heteroátomos para asfaltenos interfacialmente activos (ver figura 10).

Figura 10. Distancia probable A) heteroátomos de azufre y B) núcleos poliaromáticos para asfaltenos interfaciales y asfaltenos *bulk* (RA).



Nota. Tomado de Yang, F., Tchoukov, P., Dettman, H., Teklebrhan, R. B., Liu, L., Dabros, T., Czarnecki, J., Masliyah, J., & Xu, Z. (2015). Asphaltene Subfractions Responsible for Stabilizing Water-in-Crude Oil Emulsions. Part 2: Molecular Representations and Molecular Dynamics Simulations. *Energy and Fuels*, 29(8), 4783–4794. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00657>

(Fajardo-Rojas et al., 2021) tras realizar mediciones de ciclos de compresión de *Langmuir* reportaron una marcada dependencia entre el estado de agregación con la presión superficial, conservándose en subsecuentes ciclos de compresión estructuras agregadas. Previamente, (Lobato et al., 2017) habían evidenciado, que la fracción de asfaltenos más interfacialmente activa formaba películas más homogéneas. De acuerdo las simulaciones a escala mesoscópica de (Jun Ma et al., 2021a) el crecimiento y aumento de espesor de estas películas está relacionada con el aumento en la concentración *bulk* de los asfaltenos. (Bi et al., 2015) analizaron sus resultados de AFM concluyendo que el aumento de la concentración no solo aumenta el espesor, sino que la rugosidad de la película que puede ser de hasta 20.9 [nm] a una concentración de 0.06 [mM] debido a la formación de redes interconectadas de agregados pequeños y grandes.

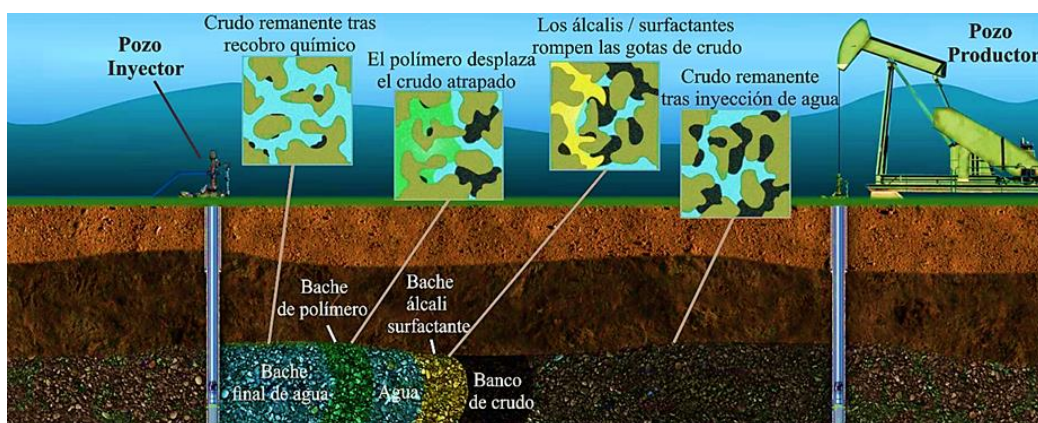
Recientemente, (Goual et al., 2021; Rahham et al., 2020a) estudiaron la formación de películas interfaciales mediante microscopia electrónica de transmisión y microscopia electrónica de barrido informando que las películas son conformadas por agregados de asfaltenos interfacialmente activos en forma de gusanos y perpendiculares al plano interfacial, constituyendo geles interfaciales a los cuales se pueden unir agregados de asfaltenos *bulk* de forma esférica y diferentes dimensiones. No obstante, la acumulación sucesiva de agregados *bulk* compromete la estabilidad de la película. De esta manera la película como conjunto provee una barrera física rugosa que evita la coalescencia, en donde una de sus caras es hidrofílica y la cara en la cual los asfaltenos *bulk* son adsorbidos exhibe un comportamiento hidrofóbico.

2. Surfactantes - Asfaltenos

Luego del recobro secundario parte del crudo permanece atrapado en el yacimiento producto de las fuerzas capilares (Druetta et al., 2019). Para movilizarlo es necesario modificar el balance entre las fuerzas viscosas y las interfaciales (Pal et al., 2018; Sheng, 2015; Solling et al., 2021). Por lo que para desplazar mayor cantidad de hidrocarburo se aplican métodos de recobro mejorado como aquellos basados en la inyección de surfactantes, ya sean surfactante – polímero, álcali – surfactante, y álcali – surfactante – polímero (ASP) (Delamaide, 2020; Guo et al., 2022; Sagir et al., 2020).

Dentro de estos, el más común es el ASP, en el cual, normalmente se inyecta un bache inicial de agua. Es una práctica recomendada que el bache previo al principal incluya una salmuera con mayor salinidad y que esta disminuya en cada bache, seguido se inyecta el bache principal el cual incluye el álcali y surfactante, luego el bache con polímeros y finalmente un bache de salmuera (ver figura 11) (Druetta et al., 2019; Sagir et al., 2020).

Figura 11. Representación esquemática de procesos ASP.



Nota. Tomado de Druetta, P., Raffa, P., & Picchioni, F. (2019). Chemical enhanced oil recovery and the role of chemical product design. *Applied energy*, 252, 113480.

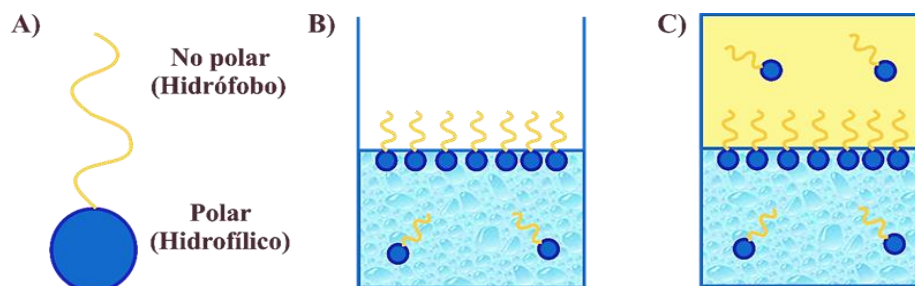
En estos procesos la aplicación de surfactantes aumenta la eficiencia microscópica lo que se refleja en el aumento del número capilar en varios ordenes de magnitud y reduciendo la saturación de aceite residual al modificar la tensión interfacial entre fluidos inmiscibles y la mojabilidad de la roca (Bachari et al., 2019; Bashir et al., 2022; Druetta et al., 2019; Kamal et al., 2017). Son tres los mecanismos que permiten la alteración de la mojabilidad. En el primero la capa de aceite es removida de la roca, en el segundo los surfactantes recubren la capa de aceite, formando una doble capa y permitiendo la formación de una capa adicional de agua y mediante la solubilización micelar en la cual moléculas aniónicas adsorbidas por el crudo pueden solubilizarse en una micela de surfactante (Isaac et al., 2022; Pal et al., 2018). Mientras que durante la reducción de la tensión interfacial las gotas de crudo se vuelven más pequeña producto de los esfuerzos de cizalla, formando una fase emulsionada, con una menor viscosidad que la del crudo y que es estabilizada por la presencia de los surfactantes en la interfase (Mahboob et al., 2022; Solling et al., 2021).

2.1 Definición de surfactante

Los surfactantes son moléculas interfacialmente activas usualmente orgánicas las cuales consisten en una “cabeza” polar (grupo hidrofílico) y de una cola no polar (grupo lipofílico) (Kamal et al., 2017; Sheng, 2010). De acuerdo con la naturaleza de la cabeza polar los surfactantes se clasifican en aniónicos, catiónicos, no – iónicos y anfótericos. Los grupos funcionales más comunes son: sulfatos, sulfonatos, carboxilatos, alcoholes, sales de amonio cuaternario, y cadenas de polioxietileno. Por otra parte, los grupos no polares normalmente son cadenas cortas de polímeros, cadenas de hidrocarburos, cadenas de siloxano, o cadenas de fluorocarbonos (Massarweh & Abushaikha, 2020). La presencia de estos grupos dicta la solubilidad de la molécula surfactante y su afinidad a las fases acuosa y no – acuosa (Bashir et al., 2022). Disueltos en el agua

los surfactantes prefieren migrar a la interfase agua / aire o agua /aceite, de tal manera que, la cabeza polar se mantiene en contacto con el agua y la cola no polar en contacto con el aire, en el aceite o disueltas en aceite (ver figura 12) (Solling et al., 2021).

Figura 12. Representación de surfactantes y adsorción en interfases. A) Surfactante. B) Adsorción en aire/agua. C) Adsorción aceite/agua.



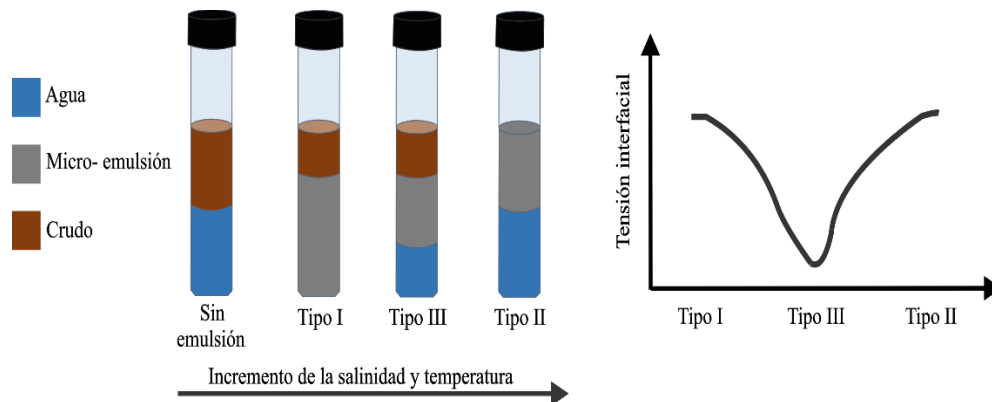
Nota. Tomado de Solling, T., Kamal, M. S., & Hussain, S. M. S. (Eds.). (2021). *Surfactants in upstream E&P*. Switzerland: Springer International Publishing.

2.2 Actividad interfacial de los surfactantes

Las moléculas de surfactante migran hacia la interfase ocasionando la reducción de la energía libre del sistema. Con el subsecuente aumento de la concentración en la interfase se inicia un proceso de micelización y disminuyendo la energía superficial (Sheng, 2010). De esta manera se forma una tercera fase o fase emulsionada (Negin et al., 2017). Si la fase continua es agua, la cabeza polar de los surfactantes se ubicará en el núcleo exterior de la micela en contacto con el agua, y en el interior del núcleo la región no polar en contacto con el hidrocarburo (Bashir et al., 2022). La concentración del surfactante es uno de los parámetros más importantes, los valores de tensión interfacial ultra – bajo son obtenidos a la concentración crítica micelar (CMC) (Bashir et al., 2022), la cual puede estar en el rango de $10^{-4} - 10^{-5} \left[\frac{mol}{L} \right]$ o decimas de ppm dependiendo del tipo del surfactante (Sheng, 2010).

La salinidad de la salmuera afecta el desempeño de los surfactantes. A altas salinidades algunos surfactantes precipitan, otros son más solubles a la fase aceite, mientras que a bajas salinidades tienen preferencia por la fase acuosa (Kamal et al., 2017; Negin et al., 2017). Por tal, existe una salinidad óptima en la cual se solubiliza la misma cantidad de agua y aceite (Hirasaki et al., 2011) y se puede evidenciar experimentalmente mediante la aparición de sistemas Winsor tipo III, logrando a su vez una menor tensión interfacial y menor densidad del fluido emulsionado (Sagir et al., 2020). En la figura 13 se observa una esquemática de los tipos de emulsión de Winsor con respecto a la variación de la salinidad de la salmuera y temperatura.

Figura 13. Efecto de la salinidad y temperatura en el comportamiento de fases.



Nota. Tomado de Salager, J. L., Marquez, L., Mira, I., Pena, A., Tyrode, E., & Zambrano, N. B. (2003). Principles of emulsion formulation engineering. *Surfactant science series*, 501-524. Sagir, M., Mushtaq, M., Tahir, M. S., Tahir, M. B., & Shaik, A. R. (2020). *Surfactants for enhanced oil recovery applications* (pp. 65-87). Cham: Springer.

La actividad interfacial de los surfactantes es también sensible a la temperatura. El aumento de esta promueve la migración de los surfactantes hacia la interfase (Gao & Sharma, 2013). No obstante, condiciones adversas como temperaturas elevadas, la estabilidad química es disminuida pudiendo precipitar (Y. Li et al., 2019). Para los surfactantes iónicos existe una temperatura mínima denominada *Krafft point* por debajo de la cual se favorece la formación de cristales por

sobre la formación de estructuras micelares (Inada et al., 2017). Para surfactantes no – iónicos se debe de tener en cuenta también el *cloud point*, temperatura a la cual ocurre separación de fases, evidenciada por turbidez de la fase acuosa (Sheng, 2010). Las condiciones idóneas de temperatura son dependientes de la estructura molecular de cada surfactante (Negin et al., 2017).

(Kamal et al., 2017) reportaron que el aumento del pH incrementa la rata de difusión y el tiempo para alcanzar la tensión interfacial mínima disminuye. No obstante, se ha encontrado para surfactantes aniónicos que al aumentar la concentración de álcali por encima de una concentración mínima la IFT comienza a aumentar. En contraposición, en ambientes ácidos, los surfactantes inician un proceso de protonación, lo que resulta en la migración inadecuada de los surfactantes en la interfase y por lo tanto en la disminución del desempeño del surfactante (Negin et al., 2017).

La estructura molecular del surfactante es determinante en la reducción de la tensión interfacial (Bashir et al., 2022). Se ha encontrado que la longitud de la cadena hidrofóbica tiene un alto impacto en el comportamiento del surfactante, entre mayor es la longitud, la CMC disminuye y una menor cantidad de monómeros conforman la micela (Standnes & Austad, 2000). Estos surfactantes son más lipofílicos (Gao & Sharma, 2013) lo cual resulta en mayor solubilidad en el aceite (Pal et al., 2018), favoreciendo la migración de los surfactantes de la región *bulk* de la fase acuosa a la interfase agua/aceite (Kamal et al., 2017). En la mayoría de los casos las ramificaciones en las cadenas alifáticas de los surfactantes aumenta su solubilidad en la fase aceite por lo que pueden ser menos capaces de mezclar cantidades equivalentes de aceite y agua (Negin et al., 2017). La presencia de óxido de etileno (EO) Y oxido de polipropileno puede mejorar la actividad interfacial de los surfactantes debido a la capacidad de estos para formar puentes de hidrogeno (Levitt et al., 2012).

Las simulaciones de Dinámica Molecular han sido una herramienta útil para estudiar la actividad interfacial de los surfactantes. Generalmente, se espera que la capacidad de reducir la tensión interfacial se relacione con la disminución de la energía de formación interfacial, el aumento de la formación de puentes de hidrogeno, el aumento del espesor interfacial y el aumento de la concentración de los surfactantes (Y. Xu et al., 2022; Yang Yang et al., 2020). No obstante, (J. Jia et al., 2022) han informado que no siempre se puede correlacionar la capacidad de los surfactantes para disminuir la tensión interfacial y la energía de formación interfacial con el espesor de la interfase ya que el espesor interfacial es dependiente de la longitud de las cadenas alifáticas de los surfactantes para estirarse, resultando más fácil para surfactantes que no tienen cadenas hidrofóbicas ramificadas. En este orden de ideas, (Fu et al., 2022) determinaron la tensión interfacial entre el agua y el octadecano en presencia de surfactantes estableciendo que los más efectivos fueron el CTAB > BS – 12 > AEO – 9 > SDS pero esto no se correlacionaba con el espesor interfacial y la capacidad de estos para reducir la energía de la interfase. (J. Jia et al., 2022) informo que la presencia de cadenas ramificadas en los surfactantes mejoraba el desempeño de estos al disminuir la agregación en la interfase debido a la repulsión estérica promovida por las cadenas alifáticas más cortas. (J. Xu et al., 2013) compararon la actividad interfacial de los surfactantes AES, SDBS, SDS_{12} y SDS_{13} reportando que la presencia de grupos aromáticos en la sección polar y óxidos etilo aumentaban el momento dipolar de las moléculas, la interacción con las moléculas de agua y la estabilidad de la interfase, en adición, informaron que una mayor interacción con la fase aceite es favorable ya que limita las interacciones entre surfactantes permitiéndoles ocupar más espacio en la interfase y reducir el contacto entre las moléculas de la fase acuosa y la fase aceite. Por otra parte, surfactantes catiónicos como el DTAC tienen interacciones de repulsión demasiado fuertes lo cual es desfavorable para lograr estabilizar la

interfase, de acuerdo con las simulaciones de (Zhou et al., 2022). Al modificar la relación aceite/agua en presencia del CTAB (Li et al., 2011) encontraron que la formación de tres tipos de estructuras en sus simulaciones, iniciando con la formación de micelas aceite en agua, una fase interfacial planas y finalmente a la mayor relación aceite/agua la formación de micelas agua en aceite. (Y. Xu et al., 2022) estudiaron el desempeño del SDSB concluyendo que la presencia de cationes en la salmuera comprometía la estabilidad de la interfase, en concordancia con la disminución del valor absoluto de la energía de formación interfacial siendo más perjudiciales las sales del tipo $Ca^{2+} > Na^{+} > K^{+} > Mg^{2+}$

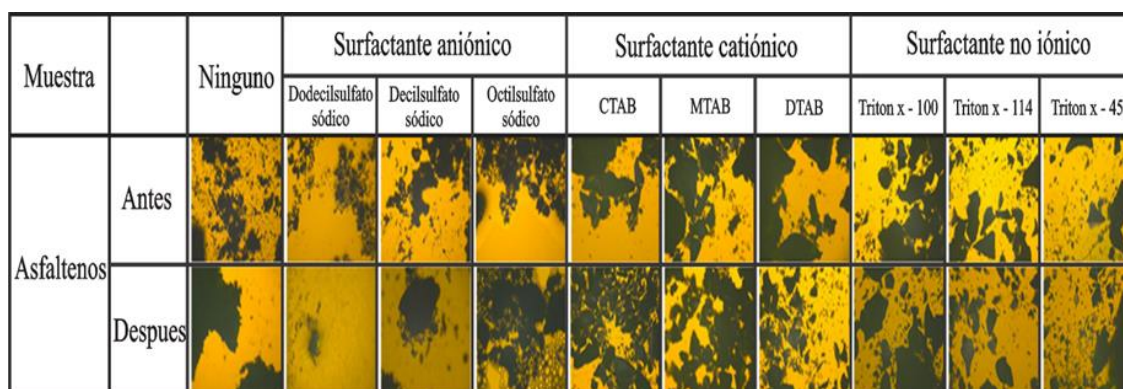
2.3 Interacción entre asfaltenos y surfactantes

En solución con asfaltenos, los surfactantes han sido investigados como agentes inhibidores de agregación. (Razipour et al., 2020, 2021; Tirjoo et al., 2019) reportaron la eficacia de los sulfonatos de alquilbenceno para retardar la velocidad de agregación. En sus simulaciones (Jiang et al., 2019) aducían la capacidad del sulfonato de sodio alquilbenceno para reducir la agregación de asfaltenos debido a que el sulfonato se ubica entre los asfaltenos rompiendo las asociaciones polares, sin embargo, fueron ineficaces para romper las interacciones entre núcleos poliaromáticos de asfaltenos una vez estas se habían formado.

Referente a las interacciones en la interfase de fracciones de asfaltenos y surfactantes se han reportado que estos promueven la construcción de interfases estables, la reducción de tensión interfacial. (Seng et al., 2020; Seng & Hascakir, 2020, 2021) estudiaron el efecto de las interacciones entre nueve surfactantes diferentes y asfaltenos de crudos canadienses y mexicanos mediante *tests* de *coreflooding*, microscopía óptica, mediciones de potencial zeta y constante dieléctrica determinando que las interacciones entre soluciones de asfaltenos y surfactantes en la interfase no conllevan a la formación de emulsiones (ver figura 14). No obstante, no descartaron

la importancia de las interacciones ya que en presencia de distintas fracciones del crudo estas podrían ayudar al recobro mejorado al aumentar la desestabilización de los asfaltenos con mayor tendencia a la agregación causando su precipitación y produciendo solo la fracción más estable. Este proceso podría ser contraproducente, debido a que la agregación y posterior precipitación taponaría el medio poroso reduciendo la permeabilidad de la formación (Shahbazi et al., 2022).

Figura 14. Imágenes microscopía óptica de interacciones intermoleculares entre asfaltenos - surfactantes.

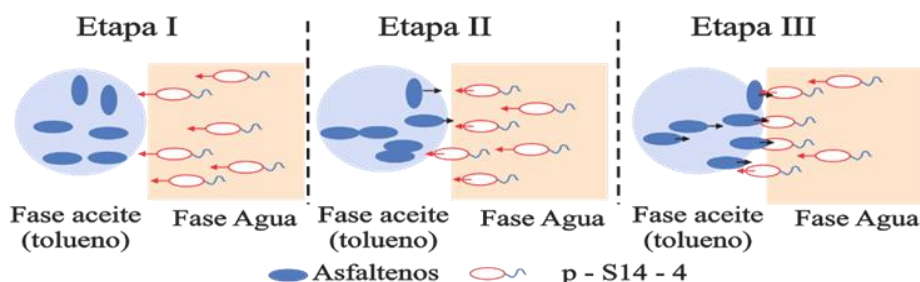


Nota. Tomado de Seng, L. Y., & Hascakir, B. (2020). Surfactant flooding performance for a Canadian bitumen recovery: Effect of polarity. *Society of Petroleum Engineers - SPE Canada Heavy Oil Conference 2020, CHOC 2020*. <https://doi.org/10.2118/199915-ms>.

Simulaciones de Dinámica Molecular les permitieron identificar a (X. Sun et al., 2021) dos mecanismos de interacción entre asfaltenos y surfactantes en la interfase. El primero de ellos denominado mecanismo de co - adsorción, caracterizado porque no se observa la disminución de la presencia de asfaltenos en la interfase lo cual ocurre principalmente por las fuertes interacciones del tipo $\pi - \pi$ y $\pi - \sigma$. El segundo denominado como mecanismo de adsorción competitiva en el cual los surfactantes disminuyen la concentración de asfaltenos en la interfase y su agregación. Las mediciones de tensión interfacial entre soluciones con el surfactante p - S14 - 4 y soluciones con asfaltenos les proveyeron información suficiente a (Wang et al., 2022) para determinar que la

acción de los surfactantes es dependiente de la concentración de los asfaltenos en la interfase y proponer que el mecanismo de adsorción competitiva (ver figura 15) es un proceso de tres etapas caracterizado inicialmente por la rápida reducción de la tensión interfacial controlado por la difusión de surfactantes a la interfase, seguido por una reducción lenta de la IFT producto de la presencia de agregados en la interfase y una etapa en la cual las interacciones entre los asfaltenos son perturbadas por los surfactantes

Figura 15. Esquema del proceso de adsorción.



Nota. Tomado de Wang, Y., Cheng, T., & Zhou, G. (2022). Study on the Mechanism of Asphaltenes Reducing Oil-Water Interfacial Tension. *Chemical Research in Chinese Universities*, 38(2), 616-621.

De acuerdo con los resultados experimentales entre soluciones con sulfonato de sodio alquilbenceno y soluciones a diferentes concentraciones de asfaltenos presentados por (X. Li et al., 2022; H. Sun et al., 2021) el mecanismo de co – adsorción está relacionado con la reducción de la tensión interfacial y un aumento en la estabilidad de las emulsiones en la concentración crítica micelar de los surfactantes. Los resultados de Dinámica Molecular entre moléculas de sulfonato de sodio de alquilbenceno y el asfalteno modelo C5PeC11 brindaron información valiosa del proceso de adsorción. Los surfactantes y los asfaltenos formaban redes entrecruzadas en la interfase producto de las interacciones de van der Waals aumentando el espesor de la interfase y la estabilidad interfacial en congruencia con los resultados de energía de formación interfacial.

El mecanismo de adsorción competitiva ha sido reportado experimentalmente por (H. Jia et al., 2019) quienes realizaron mezclas entre el surfactante iónico M12 y el aniónico dodecilsulfato de sodio informando la capacidad de estos para reducir la tensión interfacial a valores entre 0.2 – 0.3 [mN/m] bajo condiciones de salinidad de hasta 90000 [mg/L]. (Kiani et al., 2020) determinaron que el surfactante de baja energía superficial iC18S no solo disminuye la tensión interfacial de interfases salmuera – crudo, sino que también disminuyen la presencia y tamaño de agregados de asfaltenos pasando de 1.4 [nm] en promedio a 0.7 [nm]. La adición de solo 0.1 [$wt\%$] del surfactante SDY – 1. Fue capaz de reducir la tensión interfacial a niveles ultra – bajos reduciendo el tamaño de partículas debido a las fuertes interacciones intermoleculares entre asfaltenos – surfactantes y la repulsión estérica (Yang et al., 2020). Las simulaciones de Dinámica Molecular han presentado evidencia que el mecanismo de competencia en la interfase está dirigido por una reducción en la fuerza y energías de interacción entre los asfaltenos y el agua (Liu et al., 2015), reducción de puentes de hidrogeno entre los asfaltenos y el agua y reducción de la energía de interacción entre asfaltenos (Jun Ma et al., 2021b). De acuerdo con (Ahmadi et al., 2020b; Ahmadi & Chen, 2020, 2021) la capacidad de los surfactantes para reducir la agregación entre asfaltenos y por lo tanto la probabilidad de interacciones asfalteno – surfactante puede ser determinada a partir de la miscibilidad entre ambos tipos de molécula usando como herramienta la similitud entre los parámetros de solubilidad de Hansen.

La presencia de surfactantes en la interfase bajo el mecanismo adsorción competitiva también está asociada al apantallamiento de las interacciones de los asfaltenos por lo que la las interfases pueden exhibir una respuesta viscosa (Fan et al., 2010; Niu et al., 2019b). Las simulaciones de Dinámica Molecular y *Steered molecular dynamics* entre soluciones con asfaltenos modelo interfacialmente activos y el sulfato de sodio brindaron información suficiente

para determinar que el aumento de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de surfactantes y el agua no solo desplazaba y reducía la agregación de asfaltenos en la interfase, sino que reducía la hidrofobicidad y las propiedades mecánicas de la interfase (Song et al., 2018; H. Zhang et al., 2022).(Peng et al., 2022) reportaron efectos sinérgicos y antagónicos dependiendo de la concentración del surfactante. Para surfactantes como el DTAB el aumento de la concentración incrementaba el grado de asociación entre asfaltenos, mientras que para surfactantes como el sulfonato de sodio alquilbenceno y el OP – 10 el aumento de la concentración resultaba en interacciones sinérgicas con la disminución de la cantidad de la agregación de asfaltenos y mayor reducción de la tensión interfacial.

3. Selección de Surfactantes para las Simulaciones de Dinámica Molecular

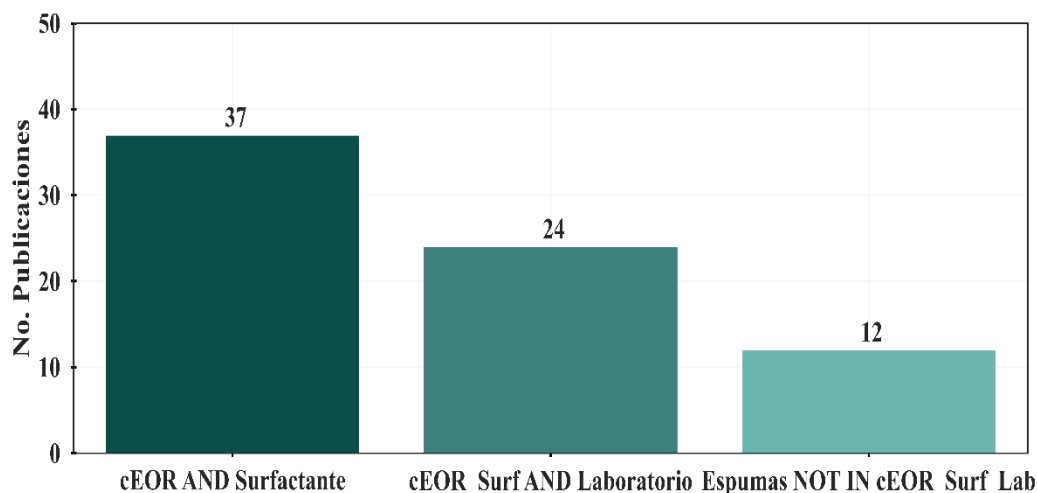
La selección de un surfactante para ser aplicado en procesos de recobro mejorado es una tarea compleja debido a la gran variedad de surfactantes disponibles y a la posibilidad de sintetizarlos de acuerdo con la necesidad (Massarweh & Abushaikha, 2020).

El proceso de elección de los surfactantes simulados en Dinámica Molecular sigue la metodología de revisión bibliométrica para identificar los surfactantes comúnmente utilizados en recobro mejorado, delimitando la búsqueda a partir del año 2010, excluyendo resultados a escala de campo, simulaciones y en los cuales se usen como agentes de control o para formaciones de espumas. De igual manera, se selecciona un surfactante utilizado en el contexto nacional (Colombia) y de ámbito internacional considerando como criterio principal su eficacia en reducir la tensión interfacial en pruebas de laboratorio.

3.1 Surfactantes de contexto nacional

La revisión bibliométrica fue realizada usando la herramienta Scopus siguiendo un criterio de búsqueda con la cual inicialmente se discriminaban los artículos de investigación que incluían las palabras claves Enhanced Oil Recovery y Surfactants, excluyendo aquellos publicados antes del 2010 y por fuera de Colombia. A continuación, se prosiguió a delimitar la búsqueda incluyendo solo los artículos con resultados de laboratorio y que no incluyesen la formación de espumas como método de recobro mejorado o como agente de control. Los resultados se observan en la figura 16. La cantidad de publicaciones que incluyen surfactantes como método de recobro mejorado en Colombia desde el 2010 a la fecha es de 37, las publicaciones a escala de laboratorio son solo 24 y al excluir las publicaciones que incluyen la formación de espumas, el número de publicaciones es reducido a 12

Figura 16. Número de investigaciones publicadas desde el 2010 en Colombia que incluyen como tema principal el recobro mejorado químico con surfactantes.



Tras la revisión bibliográfica de las 12 publicaciones se encontró que los surfactantes más comunes son los sulfonatos de petróleo, surfactantes poliméricos, sulfonatos de alquil benceno (ABS) y sulfonatos de di-alkil benceno. Los resultados de tensión interfacial y condiciones de experimentación se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Lista de surfactantes usados a escala de laboratorio en Colombia y su efecto en a la reducción de tensión interfacial.

Tipo de surfactante	Surfactante	Condiciones	IFT [mN/m]	IFT/Concentración [$mN/m * wt\%$]
Aniónico	ABS C14 – C17	T = 50 [°C] Salinidad = 13 [g/L NaCl] Hidrocarburo = n-Heptano. Concentración = 0.5 [wt%] Co – Solvente = 0.75 [wt%] de 2 -butanol	1.08	2.16
Aniónico	ABS C15 – C18	T = 50 [°C] Salinidad = 8.3 [g/L NaCl] Hidrocarburo = n-Heptano. Concentración = 0.5 [wt%]	1.52	3.04

		Co – Solvente = 0.75 [wt%] de 2 -butanol		
Aniónico	ABS C6 – C30	T = 50 [°C] Salinidad = 1.6 [g/L NaCl] Hidrocarburo = n-Heptano. Concentración = 0.5 [wt%] Co – Solvente = 0.75 [wt%] de 2 -butanol	4.30	8.6
Aniónico	IOS C15 – C18	T = 50 [°C] Salinidad = 11 [g/L NaCl] Hidrocarburo = n-Heptano. Concentración = 0.5 [wt%] Co – Solvente = 0.75 [wt%] de 2 -butanol	1.24	2.48
Aniónico	IOS C24 – C28	T = 50 [°C] Salinidad = 10 [g/L NaCl] Hidrocarburo = n-Heptano. Concentración = 0.5 [wt%] Co – Solvente = 0.75 [wt%] de 2 -butanol	1.21	2.42
Aniónico	PS	T = 50 [°C] Salinidad = 2. [g/L NaCl] Hidrocarburo = n-Heptano. Concentración = 0.5 [wt%] Co – Solvente = 0.75 [wt%] de 2 -butanol	4.49	8.98
Aniónico	ABS C6 – C30	T = 80 [°C] Salinidad = 1.6 [g/L NaCl] Hidrocarburo = n-Heptano. Concentración = 0.6 [wt%] Co – Solvente = 0.75 [wt%] de 2 -butanol Álcali = 2 [g/L NaBO ₂]	0.003	0.005
Aniónico	PS	T = 80 [°C] Salinidad = 2. [g/L NaCl] Hidrocarburo = n-Heptano. Concentración = 1 [wt%] Co – Solvente = 0.75 [wt%] de 2 -butanol Álcali = 7 [g/L NaBO ₂]	0.009	0.009
Aniónico	RECODAS 185 (Sulfonato de sodio di – alquilbenceno	T = 86 [°C] Salinidad = 1.2 [g/L] Cationes divalentes = < 2 [ppm] Hidrocarburo = Crudo de Carcara Sur com 12 [cP] y densidad 20 °API	0.002	0.015

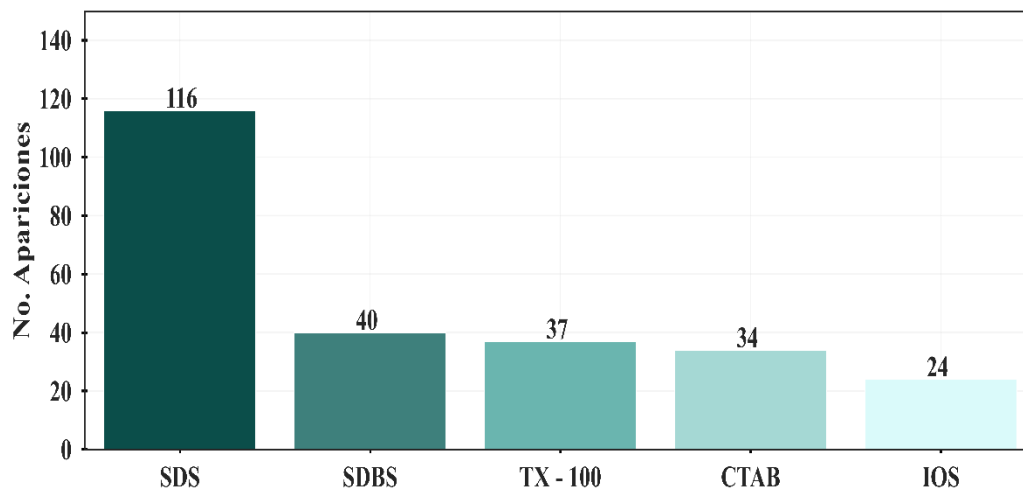
Concentración = 0.13
[wt%]
Álcali = 0.7 [wt% NaBO]

Nota. Tomado de Aguilar, F., López, I., Prieto, C., Montes, J., Lázaro, J., Barrio, I., ... & Rodríguez, B. (2016, April). Alkyl Aryl Sulfonates Surfactants For EOR: Scale Up From Lab To Pilot. In *SPE Improved Oil Recovery Conference*. OnePetro & Prieto, C. A., Rodríguez, R., Romero, P., Blin, N., Panadero, A., Escudero, M. J., ... & Cubillos, H. (2016, April). Design of an ASP Pilot for Caracara Sur Oilfield: Selection of Chemicals and Laboratory Assessment. In *SPE Improved Oil Recovery Conference*. OnePetro.

De acuerdo con la información presentada en la tabla 2 el surfactante seleccionado fue el RECODAS 185 o sulfonato de sodio di – alquilbenceno, tomando como criterio la capacidad que tiene en óptimas condiciones de reducir la tensión interfacial a menor concentración y ha sido evaluado en Colombia para procesos de recobro mejorado.

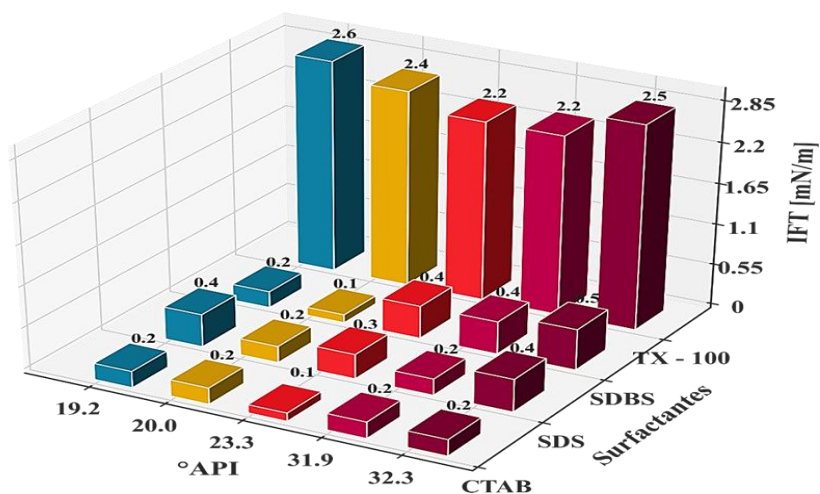
3.2 Surfactantes de contexto internacional

Inicialmente, se realizó un análisis bibliométrico en Scopus con la expresión de búsqueda: Surfactant AND Enhanced Oil Recovery AND NOT Foam y delimitando el tiempo de búsqueda desde el año 2010 hasta el año 2022. En este periodo de tiempo se identificaron 1839 artículos en los cuales coincidían al menos 46 surfactantes o familias de surfactantes ([apéndice A](#)). Mediante de un análisis de ocurrencias se seleccionaron el dodecilsulfato sódico, dodecibenceno sulfonato sódico, triton x – 100, bromuro de cetiltrimetilamonio y la familia de sulfonatos de olefina internos (ver figura 17).

Figura 17. *Surfactantes con mayor cantidad de ocurrencias.*

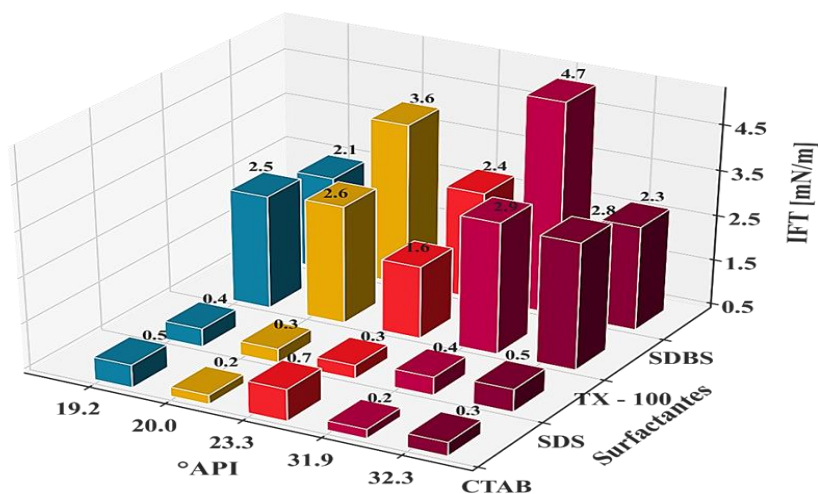
Los IOS son una familia de surfactantes comúnmente comercializados por Shell bajo el nombre de ENORDET dentro de los que se destacan los IOS $C_{20} - C_{24}$, $C_{15} - C_{18}$, $C_{19} - C_{23}$, $C_{24} - C_{28}$ (Shell Chemicals, 2018), que suelen aplicarse en solución con otros surfactantes (Howe et al., 2015; Karpan et al., 2014; Volokitin et al., 2018). Debido a que son una familia numerosa fueron descartados del screening de selección.

Finalmente, se determinó y se seleccionó un surfactante tomando como referencia dos artículos del año 2022 en los cuales se evalúa la efectividad que tienen el SDS, SDBS, CTAB y Triton x - 100 en reducir la tensión interfacial entre dos salmueras con diferente fuerza iónica y cinco crudos diferentes con diferente °API, TAN, y composición SARA ([apéndice B](#)). En cada solución se aplicaron 500 ppm de surfactante. En la figura 18 se presentan los resultados de tensión interfacial entre cada uno de los crudos y las soluciones con 0.1 Molar de fuerza iónica. Se puede apreciar que los surfactantes con que logran una menor tensión interfacial son el SDS, SDBS y el CTAB.

Figura 18. Tensión interfacial entre crudo y salmuera con 0.1 M de fuerza iónica.

Nota. Tomado de Koreh, P., Lashkarbolooki, M., Peyravi, M., & Jahanshahi, M. (2022). Interfacial performance of cationic, anionic and non-ionic surfactants; effect of different characteristics of crude oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 110960.

En la figura 19 se presentan los resultados de tensión interfacial entre cada uno de los crudos y las soluciones con 0.8 Molar de fuerza iónica. De igual manera que en las soluciones de 0.1 M de fuerza iónica, son los surfactantes CTAB y SDS con los que se obtiene la menor tensión interfacial.

Figura 19. Tensión interfacial entre crudo y salmuera con 0.8 M de fuerza iónica.

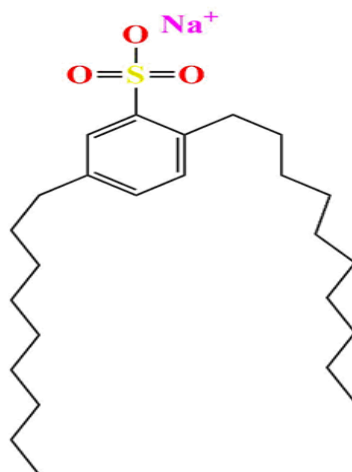
Nota. Tomado de Koreh, P., Lashkarbolooki, M., Peyravi, M., & Jahanshahi, M. (2022). Interfacial performance of cationic, anionic, and non-ionic surfactants; effect of different characteristics of crude oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 110960

El surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio ó CTAB fue el surfactante seleccionado de acuerdo con su buen desempeño al reducir la tensión interfacial y la poca variación encontrada respecto al cambio de la fortaleza iónica y °API del crudo

3.3 Descripción de los surfactantes seleccionados

3.3.1 Sulfonato de sodio di - alquilbenceno

El sulfonato de sodio de di - alquilbenceno es un surfactante para recobro mejorado en yacimientos de baja salinidad y altas temperaturas comercializado por CEPESA bajo el nombre de RECODAS 185 (Cepsa, 2022). En la figura 20 se presenta la estructura del surfactante y en la tabla 3 sus propiedades.

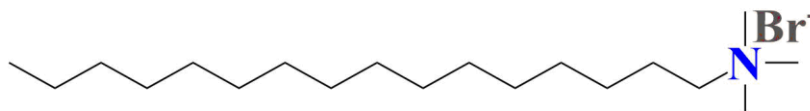
Figura 20. *Sulfonato de sodio di - alquilbenceno.***Tabla 3.** *Propiedades del sulfonato de sodio di - alquilbenceno.*

Propiedad	Valor
Estructura química	$C_{25}H_{43}O_3SNa$
Peso molecular [g/mol]	448
pH	7 - 11
Temperatura krafft [$^{\circ}C$]	25

Nota. Tomado de RECO Cepsa Chemical for Enhanced Oil Recovery. (2022). RECODAS 185 Dialkylbenzene Sodium Sulfonate Technical Data Sheet. [Folleto]: [https://chemicals.cepsa.com/stfls/chemicals/Ficheros/RECODAS%20185%20TDS%20Cepsa%20\(eng\).pdf](https://chemicals.cepsa.com/stfls/chemicals/Ficheros/RECODAS%20185%20TDS%20Cepsa%20(eng).pdf)

3.3.2 Bromuro de cetiltrimetilamonio

Los surfactantes catiónicos como el CTAB son utilizados normalmente para recobro mejorado en carbonatos debido a su baja adsorción (Kamal et al., 2017). Es capaz de reducir la tensión interfacial en ambientes de alta salinidad (Massarweh & Abushaikha, 2020), aunque su mecanismo principal para el aumento del recobro de hidrocarburos es la alteración de la mojabilidad de la roca (Bashir et al., 2022; Negin et al., 2017). En la figura 21 se presenta la estructura del CTAB y en la tabla 4 sus propiedades

Figura 21. Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)**Tabla 4.** Propiedades del bromuro de cetiltrimetilamonio

Propiedad	Valor
Estructura química	$C_{19}H_{43}BrN$
Peso molecular [g/mol]	365.46
pH @ 22[°C]	7
Temperatura krafft [°C]	25

Nota. Tomado de G – BioScience. (2016). CTAB (Hexadecyltrimethylammonium bromide): Safety Data Sheet. [Folleto]: https://cdn.gbiosciences.com/pdfs/msds/DG095_msds.pdf

4. Simulaciones con Dinámica Molecular

4.1 ¿Qué es la Dinámica Molecular?

Técnica computacional mecánico estadístico que permite determinar propiedades termodinámicas, dinámicas y estructurales de un sistemas con N cantidad de partículas al calcular los movimientos atómicos en un ensamble molecular (Hollingsworth & Dror, 2018; Zhuo & Liu, 2022). Las trayectorias de un sistema dinámico se obtienen al integrar las ecuaciones del movimiento de Newton (ver ecuación 1), teniendo en cuenta las condiciones iniciales como (vectores de posición y velocidad), el modelo seleccionada para definir las fuerzas entre partículas y las condiciones a ser empleadas (Ahmadi et al., 2020; Benisek, 2011; Leach, 2001).

$$m_i \frac{d^2 r}{dt^2} = f_i = \frac{\partial}{\partial r_i} E(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad \text{Ecuación (1)}$$

En donde:

m_i : Masa del átomo i

r_i : Posición del átomo i

E : Energía potencial

Es útil para estudiar sistemas termodinámicos en equilibrio y ventajosa para investigar propiedades dinámicas en situaciones de no equilibrio (Sharma et al., 2019) y facilita la identificación de los mecanismos a escala atómica que controlan las relaciones entre estructura – propiedades (Singh et al., 2022). No obstante, una de sus desventajas es no contar con comparativa experimental a la misma escala de dimensiones y tiempo que en las simulaciones (Singh et al., 2022). Sus principales fuentes de incertidumbre están asociadas a la selección de los potenciales.

4.1.1 Condiciones iniciales

Se indican las posiciones y velocidades iniciales de las partículas en el modelo. Para definir las condiciones termodinámicas del estudio se hace necesario definir las condiciones de temperatura, presión, y energía de un determinado número de partículas (Sharma, 2019).

4.1.2 Ensamblajes

Es un concepto proveniente de la mecánica estadística para describir estadísticamente el comportamiento de un sistema termodinámico. De esta manera es una colección de un gran número de copias virtuales del sistema bajo las mismas condiciones macroscópicas (Zhuo & Liu, 2022). En la tabla 5 se presentan los ensamblajes comúnmente empleados en las simulaciones.

Tabla 5. Tipos de ensamble

Propiedad/Ensamble	Canónico (NVT)	Isobárico – isotérmico (NPT)	Microcanónico (NVE)	NPH	μ VT
Temperatura	Constante	Constante	-	-	Constante
Presión	-	Constante	-	Constante	-
Volumen	Constante	-	Constante	-	Constante
No. Partículas	Constante	Constante	Constante	Constante	-
Entalpia	-	-	-	Constante	-
Energía total	-	-	Constante	-	-
Potencial químico	-	-	-	-	Constante

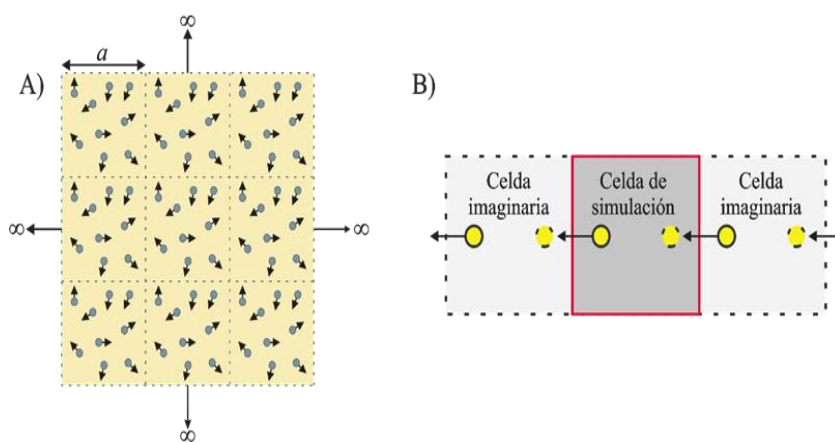
Nota. Tomado de Ahmadi, M., Hou, Q., Wang, Y., & Chen, Z. (2020). Interfacial and molecular interactions between fractions of heavy oil and surfactants in porous media: Comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 102242.; Zhou, K., & Liu, B. (2022). *Molecular Dynamics Simulation: Fundamentals and Applications*. Academic Press

4.1.4 Condiciones frontera

Una solución clásica para minimizar los efectos de los límites finitos es aplicar en las simulaciones las condiciones de frontera periódicas, lo cual es equivalente a considerar la existencia de un espacio infinito compuesta por copias idénticas o virtuales de la región de

simulación a los alrededores de esta (ver figura 22.a y b). En la práctica, la duplicación de la celda primaria no se realiza físicamente y los efectos de los átomos imágenes son tenidos en cuenta solo en el cálculo de las interacciones (Leach, 2001; Lindahl et al., 2021; Rapport, 2004; Sharma, 2019; Zhuo & Liu, 2022). Para minimizar errores se recomienda que la caja de simulación sea lo suficientemente grande en comparación con el rango en el cual se miden las interacciones intermoleculares (Leach, 2001).

Figura 22. A) Esquemática de la caja de simulación y sus duplicados. B) Movimiento de átomo y su imagen.



Nota. Tomado de Zhou, K., & Liu, B. (2022). *Molecular Dynamics Simulation: Fundamentals and Applications*. Academic Press.

4.1.5 Campos de fuerza

Un campo de fuerza permite describir las interacciones intermoleculares e intramoleculares. Es una función matemática con constantes y parámetros asociados para calcular la energía potencial de los átomos basados en su posición. Los parámetros asociados a los campos de fuerza se pueden obtener mediante cálculos mecánico-cuánticos semiempíricos o mediante el ajuste de datos experimentales como los rayos X, difracción de electrones, resonancia magnética

nuclear, espectroscopia de Raman, entre otros. Cada campo de fuerza tiene su versión de potenciales y de parámetros, pero se pueden escribir de acuerdo con la ecuación 2 (Sharma, 2019; Ahmadi et al., 2020).

$$E_{Total} = E_{enlazante} + E_{no\ enlazante} \quad \text{Ecuación (2)}$$

En el campo de fuerza OPLS – AA las energías enlazantes y no enlazantes se describen mediante las siguientes funciones:

$$E_{enlazante} = \sum_i [k_r (r - r_0)^2] + \sum_i [k_\theta (\theta - \theta_0)^2] + \sum_n \frac{V_n}{2} [(1 \pm \cos(n\phi - \gamma))] \quad \text{Ecuación (3)}$$

$$E_{no\ enlazante} = \sum_{i=1} \sum_{j=1} \varepsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{\sigma_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i=1} \sum_{j=1} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad \text{Ecuación (4)}$$

En donde k_r, k_θ, V_n representan constantes del campo de fuerza, r es la distancia del enlace, r_0 distancia de enlace de equilibrio, θ es el ángulo, θ_0 es el valor de ángulo de equilibrio, ϕ representa el ángulo diedro, γ representa ángulos de fase, q representa la carga de una partícula, r_{ij} es la distancia entre dos partículas no enlazadas, σ y ε son parámetros no enlazantes.

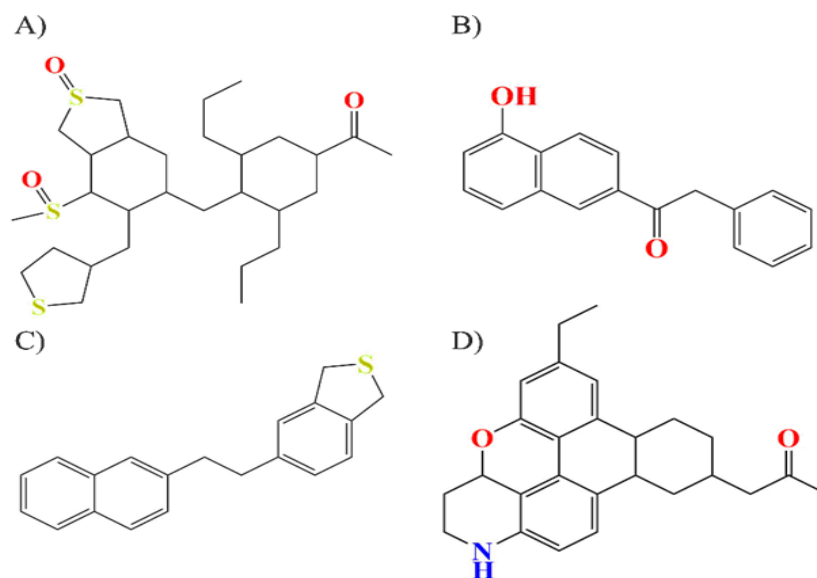
4.1.6 Minimización de energía

La minimización de energía consiste en optimizar la estructura de la caja de simulación al llegar al estado de energía fundamental, la cual es dependiente de solo del vector de posición de los átomos constituyentes del sistema molecular (Roy et al., 2015; Sharma, 2019; Zhuo & Liu, 2022). En este proceso la configuración tiene un mínimo global, un gran número de mínimos locales y barreras de energía los cuales pueden superarse mediante la implementación de los algoritmos adecuados (Roy et al., 2015; Sharma, 2019). Los algoritmos más comunes con *Steepest descent*, *conjugate gradient* y L-BFGS (Lindahl et al., 2021).

4.2 Metodología

4.2.1 Modelos moleculares

En su investigación (Dewi A. Ballard et al., 2020, 2021) tuvieron como propósito caracterizar molecularmente moléculas de asfaltenos procedentes de un crudo pesado de Sudamérica. Inicialmente, los asfaltenos fueron fraccionados utilizando la técnica de E – SARA en dos grupos, asfaltenos con poca actividad interfacial (RA) y asfaltenos con fuerte actividad interfacial (IAA). Subsecuentemente, cada una de estas fracciones fue sometida a fraccionamiento por extrografía la cual permite separar selectivamente los con una alta eficiencia de producción de iones no agregados en (APPI) y luego fueron caracterizados molecularmente mediante con *Positive-Ion Atmospheric Pressure Photoionization (APPI)* usando *9.4 T Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectroscopy ((+)APPI 9.4 T FT-ICR MS)* e *Infrared multi-photon Dissociation (IRMPD)*. De las estructuras identificadas (O_xS_y , N_xO_y , O_x y S_x) la molécula O_xS_y desde el punto de vista estructural no contiene anillos aromáticos como una molécula de asfaltenos. En la presente investigación se incluyó la molécula O_xS_y debido a que sus grupos funcionales brindan suficiente polaridad que a su vez le otorga un carácter fuertemente interfacial, lo que facilitara el estudio de las interacciones con los surfactantes. Las moléculas O_xS_y , O_x y S_x son asfaltenos tipo archipiélago (ver figura 23.a, b,c), mientras que la molécula N_xO_y es un asfalteno tipo isla (ver figura 23.d). En la tabla 6 se presenta la descripción de las moléculas de asfaltenos simuladas.

Figura 23. *Asfaltenos simulados A) O_xS_y , B) O_x , C) S_x , D) N_xO_y .*

Nota. Tomado de Ballard, D. A., Chacón-Patiño, M. L., Qiao, P., Roberts, K. J., Rae, R., Dowding, P. J., Xu, Z., & Harbottle, D. (2020). Molecular Characterization of Strongly and Weakly Interfacially Active Asphaltenes by High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*, 34(11), 13966–13976. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02752>.

Tabla 6. *Descripción de los asfaltenos.*

Molécula	O_xS_y	O_x	S_x	N_xO_y
Formulación química	$C_{29}H_{50}O_3S_3$	$C_{18}H_{14}O_2$	$C_{20}H_{18}S$	$C_{26}H_{29}NO_2$
Peso molecular [g/mol]	542.90	262.30	290.42	387.51
Arquitectura	Archipiélago	Archipiélago	Archipiélago	Isla
Grupos funcionales	Sulfuro, Sulfoxido, Cetona	Alcohol, Cetona	Sulfuro	Cetona, Amina, Eter
Momento dipolar [D]	3.97	2.03	1.03	3.60

Nota. Tomado de Ballard, D. A., Chacón-Patiño, M. L., Qiao, P., Roberts, K. J., Rae, R., Dowding, P. J., Xu, Z., & Harbottle, D. (2020). Molecular Characterization of Strongly and Weakly Interfacially Active Asphaltenes by High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*, 34(11), 13966–13976. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02752>.

Los surfactantes incluidos en la caja de simulación son el surfactante aniónico SDBS y el surfactante catiónico CTAB, los cuales fueron descritos en el capítulo tres, las cargas de estos fueron neutralizadas al adicionar iones de sodio y bromuro para el SDBS y el CTAB

respectivamente en igual cantidad de moléculas de surfactantes en la caja de simulación. Como solvente hidrocarburo se seleccionó el n – decano.

4.2.2 Sistemas simulados

Un total de 40 sistemas fueron simulados. Los detalles de cada uno de los sistemas se presentan en la tabla 7. Los sistemas del 1 al 5 fueron simulados para caracterizar la actividad interfacial de los asfaltenos y seleccionar aquellos cuyos sistemas obtuviesen menor energía de formación interfacial, cada simulación contó con una duración de 41 [ns]. Luego se realizaron simulaciones de evaluación de la estabilidad interfacial (sistemas 6 - 14) entre asfaltenos y surfactantes con un total de 73 [ns]. Adicionalmente, se realizaron simulaciones con solo una molécula de asfalteno o surfactante en el vacío para calcular la energía total. Todas las simulaciones se realizaron a dos condiciones de presión y temperatura. Es importante mencionar que para la determinación de las propiedades estudiadas no se realizaron simulaciones por duplicado que permitiesen obtener los resultados con mayor grado de certeza, debido a la capacidad de cómputo existente y a la gran demanda de simulaciones de diferentes investigadores que incrementan los tiempos para obtener resultados.

Tabla 7. Lista de sistemas simulados.

Sistema	Nombre	n_{asf}	n_{dec}	n_{surf}	n_{agua}
1	$P_{Ag_{Dec}}$	0	209	0	2120
2	$P_{O_x S_y}$	5	209	0	2120
3	$P_{N_x O_y}$	5	209	0	2120
4	P_{O_x}	5	209	0	2120
5	P_{S_x}	5	209	0	2120

6	Ag_{Dec}	0	280	0	3600
7	O_xS_y	10	280	0	3600
8	N_xO_y	10	280	0	3600
9	$DBSS$	0	280	6	3600
10	$CTAB$	0	280	6	3600
11	$O_xS_y_{DBSS}$	10	280	6	3600
12	$O_xS_y_{CTAB}$	10	280	6	3600
13	$N_xO_y_{DBSS}$	10	280	6	3600
14	$N_xO_y_{CTAB}$	10	280	6	3600

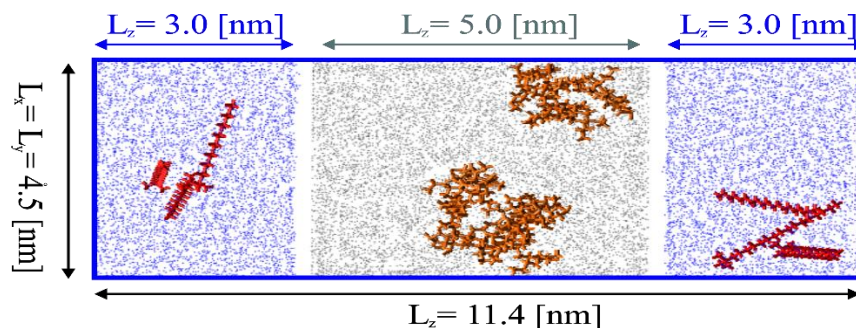
Nota. n_{asf} , n_{dec} , n_{surf} , n_{agua} hacen referencia a la cantidad de moléculas de asfalto, decano, surfactante y agua en cada caja de simulación.

4.2.3 Detalles de la simulación

Para construir las cajas de simulación se utilizó el *software* de uso libre PACKMOL (Martínez et al., 2009) el cual garantiza que las interacciones repulsivas de corto alcance de las moléculas empaquetadas no perturben las simulaciones. Cada uno de los sistemas se construyó con dos *slabs* de agua en la sección inferior y superior de la caja de simulación para evitar inconvenientes por efectos de periodicidad (Aminian & ZareNezhad, 2021; J. Jia et al., 2022; Shi et al., 2018). Por su parte, las moléculas de decano fueron insertadas en la parte central de la caja de simulación permitiendo una separación de 0.2 [nm] entre cada fase. La longitud de la caja de simulación en el eje z para cada uno los sistemas fue ajustada para ser 2.5 veces mayor que la longitud en los ejes (x, y) para reducir las fluctuaciones de presión y obtener mejores resultados (Aminian & ZareNezhad, 2021). Para las simulaciones de caracterización la longitud de cada uno de los ejes fue $L_x = L_y = 4.0$ [nm] y $L_z = 10.0$ [nm]. En la figura 24 se presenta una esquemática de la caja de simulación y sus dimensiones para sistemas de evaluación de la

estabilidad interfacial, los puntos azules representan a las moléculas de agua, los puntos grises las moléculas de decano, los surfactantes en rojo y en naranja las moléculas de asfaltenos.

Figura 24. Representación de la caja de simulación.



Todas las simulaciones fueron realizadas en el *software* de simulación de Dinámica Molecular Lammgs (Thompson et al., 2022). El campo de fuerza seleccionado para la parametrización de las moléculas fue el OPLS – AA. La parametrización de las moléculas de asfaltenos se realizó con el aplicativo virtual LigParGen (Dodda, De Vaca, et al., 2017; Dodda, Vilseck, et al., 2017; Jorgensen & Tirado-Rives, 2005) diseñado por el grupo de investigación del profesor William Jorgensen creador del campo de fuerza. El CTAB y el decano se parametrizo siguiendo las recomendaciones de (Farafonov et al., 2017) y el DBSS siguiendo las recomendaciones de (Abdel-Azeim, 2020). El modelo de agua seleccionado fue el *Single Point Charge Extended SPC/E*

Todas las simulaciones pasaron por la etapa de minimización para alcanzar la configuración más estable. Seguido de una etapa de equilibrio *NVT* por 5 [ns] y una etapa *NPT* por 8 [ns] para finalizar con una etapa de producción con ensamble *NP_{zz}AT* (área interfacial invariable) (J. Jia et al., 2022) con una duración de 60 [ns] y paso de tiempo de 1 [fs]. Para ajustar la temperatura y la presión se aplicaron el termostato *Nose – Hoover* y el baróstato *Nose – Hoover* dependiendo de las condiciones de simulación, a condiciones ambiente $T = 298.15 [K]$ y $P =$

1 [atm]. Mientras que a condiciones de yacimiento $T = 313.15 [K]$ y $P = 59 [atm]$. A todos los sistemas de simulación se le aplicaron condiciones de contorno periódicas en todos los ejes. Las interacciones electrostáticas de largo alcance fueron determinadas mediante el método *particle – particle / Mesh* (PPPM) con un *cutoff* de 1 [nm].

4.2.4 Análisis de resultados

4.2.4.1 Perfil de distribución de densidad. El diagrama de distribución de densidad en cada dirección puede ser obtenido al calcular la distribución de densidad del sistema en cada una de sus direcciones (Wang et al., 2020) brindando información de las densidades por molécula y su ubicación en el espacio. Este puede ser calculado mediante el paquete de simulación de Dinámica Molecular de LAMMPS mediante el comando *fix ave/chunk* (Thompson et al., 2022).

4.2.4.2 Función de distribución radial (RDF). Es una cantidad estadística que caracteriza las propiedades estructurales. Físicamente es entendida como la relación entre la densidad en un punto determinado con respecto al promedio de la densidad *bulk* (Shi et al., 2018; Yuan et al., 2019; Zhuo & Liu, 2022).

A continuación, se presenta la expresión matemática de la función de distribución radial (RDF):

$$RDF = \frac{dN}{4\rho_N\pi r^2 dr} \quad \text{Ecuación (5)}$$

En donde:

N : Cantidad total de partículas.

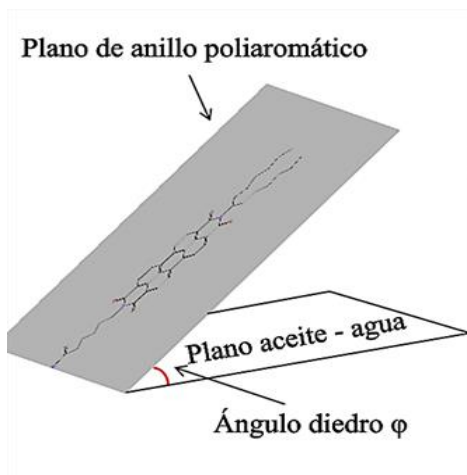
ρ_N : Densidad.

r : distancia desde un punto de referencia.

4.2.4.3 Ángulo diedro. Ilustra la perpendicularidad de la molécula con respecto a un plano (Lv et al., 2017). En la figura 25 se presenta la esquemática del ángulo diedro. Para calcular el

ángulo diedro es necesario definir el vector normal del plano poliaromáticos y obtener su variación a lo largo de la simulación (Arenas-Blanco et al., 2022).

Figura 25. Descripción del ángulo diedro.



Nota. Tomado de Lv, G., Gao, F., Liu, G., & Yuan, S. (2017). The properties of asphaltene at the oil-water interface: A molecular dynamics simulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 515, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.066>

4.2.4.4 Cobertura interfacial. Parámetro utilizado para evaluar el grado de integridad de la monocapa formada por moléculas interfacialmente activas. Es definida como la relación entre la cantidad de moléculas de agua y decano en contacto para sistemas con y sin moléculas interfacialmente activas a una distancia de 0.5 [nm] (J. Jia et al., 2022). La determinación de la cantidad de contactos se realizó adaptando el código de Python proporcionado por MDAnalysis (Agrawal et al., 2011; Beckstein et al, 2009; Gowers et al., 2016).

$$CI = \frac{(n_{\text{agua-decano}} - n_{IAA})}{n_{\text{agua-decano}}} * 100\% \quad \text{Ecuación (6)}$$

En donde:

CI : Cobertura interfacial.

$n_{\text{agua-decano}}$: Número de contactos agua decano en sistemas agua – decano.

n_{IAA} : Número de contactos agua decano en sistemas con moléculas interfacialmente activas.

4.2.4.5 Área ocupada por molécula. Relación entre el área de la interfase y la cantidad de moléculas interfacialmente activas (Jian et al., 2016).

$$\text{Área}_{molécula} = \frac{\text{Área}_{interfacial}}{n_{IAA}} \quad \text{Ecuación (7)}$$

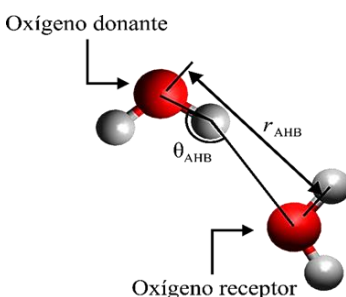
$\text{Área}_{molécula}$: Área ocupada por molécula.

$\text{Área}_{interfacial}$: Área interfacial $\text{Longitud}_x * \text{Longitud}_y$.

n_{IAA} : Número de moléculas interfacialmente activas en la interfase

4.2.4.6 Puentes de hidrógeno. Los puentes de hidrógeno son un tipo de enlace dipolo – dipolos más débiles que los enlaces covalentes y más fuerte que las fuerzas de van der Waals. Los puentes de hidrógeno (ver figura 26) se forman entre átomos altamente electronegativos como el oxígeno, azufre, nitrógeno y flúor, tal que una molécula con un átomo electronegativo A unido a un hidrógeno covalente (AH) se enlaza con una molécula con un átomo B altamente electronegativo con un par de electrones libres, formando un enlace del tipo $AH \cdots B$ en donde el hidrógeno funciona como puente (Z. Li et al., 2022; Scheiner, 1997).

Figura 26. Esquema de la formación de puentes de hidrógeno.



Nota. Tomado de MDAnalysis User Guide. Calculating hydrogen bonds: the basics. Recuperado de: <https://userguide.mdanalysis.org/stable/examples/analysis/README.html?highlight=hydrogen+bond>.

Para determinar la formación de puentes de hidrógeno se siguen criterios geométricos (Scheiner, 1997). Se considera que los puentes de hidrógeno son fuertes cuando los átomos donantes y receptores están a una distancia entre 0.22 – 0.25 [nm], moderados a una distancia entre 0.25 – 0.32 [nm] y débiles a una distancia entre 0.32 – 0.40 [nm] (Jeffrey, 1997). Para propósitos prácticos es de común acuerdo definir la distancia $r_{AHB} < 0.35$ [nm] y el ángulo $\theta_{AHB} > 150^\circ$ (J. Jia et al., 2022; Jian et al., 2016; Mizuhara et al., 2020; Numin et al., 2022; Parra et al., 2020). Para la determinación de los puentes de hidrógeno se utilizó el código de Python proporcionado por MDAnalysis (Allouche, 2012; Gowers et al., 2016; Smith et al., 2019).

4.2.4.7 Energía de interacción. La energía de interacción entre dos moléculas o grupos de moléculas se puede definir como la energía total del sistema menos la suma de la energía entre los grupos de moléculas (S. Li et al., 2022b). Los contribuyentes principales de la energía de interacción son las interacciones de van der Waals y las interacciones de Coulomb (Ahmadi & Chen, 2021; Headen et al., 2017; S. Li et al., 2022b; Yaseen & Mansoori, 2018). En LAMMPS se puede hacer seguimiento a las energías de interacciones entre dos grupos de moléculas mediante el comando `compute group / group` (Thompson et al., 2022).

4.2.4.8 Tensión interfacial (IFT). Es definida generalmente como la acumulación de energía y fuerza de desequilibrio en la interfaz de dos fases diferentes (Samui et al., 2017). Puede ser calculada aplicando la teoría de Kirkwood – Buff (Arenas-Blanco et al., 2022; Kirkwood & Buff, 1951; Dehaghani et al., 2019):

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left(P_{zz} - \frac{P_{xx} + P_{yy}}{2} \right) \quad \text{Ecuación (8)}$$

En donde:

L_z : Longitud de la caja de simulación en el eje z.

P_{xx}, P_{yy}, P_{zz} : Tensor de presión en los ejes (x, y, z).

4.2.4.9 Energía de formación interfacial (IFE). Describe la estabilidad de la interfase y es una medida de las interacciones intermoleculares promedio por molécula de surfactante en la interfase (Jang et al., 2004; X. Li et al., 2022; Munusamy et al., 2018; H. Sun et al., 2021). En presencia de moléculas interfacialmente activas la energía total de la interfase disminuye, por lo que la energía de formación interfacial toma valores negativos, mientras que un valor absoluto alto denota el incremento de la estabilidad interfacial indicando formación de la interfase (Wang et al., 2020). La energía de formación interfacial se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$IFE = \frac{E_{Total} - (n_{surf} * E_{Surf} + n_{asf} * E_{asf} + E_{agua/crudo})}{n_{total}} \quad \text{Ecuación (9)}$$

En donde:

E_{Total} : Energía total del sistema cuando el sistema con moléculas interfaciales está en equilibrio.

E_{surf}, E_{asf} : Energía de una sola molécula de surfactante o asfalteno en el vacío.

$E_{agua/crudo}$: Energía total del sistema sin presencia de moléculas interfaciales.

$n_{surf}, n_{asf}, n_{total}$: Número de surfactantes, asfaltenos y total de moléculas interfacialmente activas en la interfase.

5. Resultados y Análisis

Se llevaron a cabo dos tipos de simulaciones. El primer grupo de simulaciones (un total de 5 simulaciones) tuvieron como objetivo caracterizar la actividad interfacial de cada uno de los asfaltenos y seleccionar los dos con mayor actividad interfacial basándose en resultados de tensión

interfacial, puentes de hidrogeno, energías de interacción y energía de formación interfacial. Por otro lado, el segundo grupo de simulaciones (un total de 9 simulaciones) se realizaron con la finalidad de estudiar el efecto del aumento de concentración de asfaltenos y la presencia de surfactantes en la actividad y estabilidad interfacial de estos. De igual manera, para cada grupo de simulaciones fueron tenidas en cuenta dos condiciones termodinámicas, condiciones ambientes ($T = 298.15 [K], P = 1 [atm]$) y condiciones de yacimiento ($T = 313.15 [K], P = 59 [atm]$). De tal manera que para el primer grupo se realizaron 10 simulaciones y para el segundo grupo 18 simulaciones.

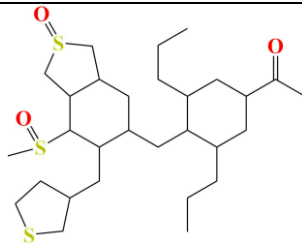
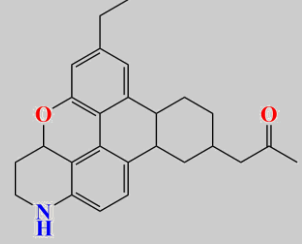
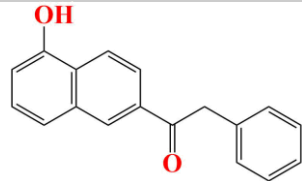
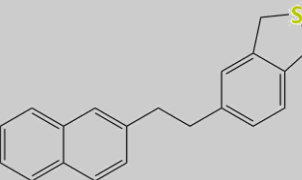
En esta sección solo serán presentados los resultados a condiciones ambiente, mientras que los resultados a condiciones de yacimiento se pueden encontrar en los apéndices C y D.

5.1 Caracterización de la actividad interfacial de los asfaltenos O_xS_y, N_xO_y, O_x y S_x

Para facilitar la interpretación de los resultados en la tabla 8 se describe un resumen con la nomenclatura, contenido o tipo de asfalteno en la caja de simulación, peso molecular, formula química y representación de la estructura de la molécula

Tabla 8. Resumen y descripción de las simulaciones realizadas durante la caracterización de asfaltenos interfacialmente activos

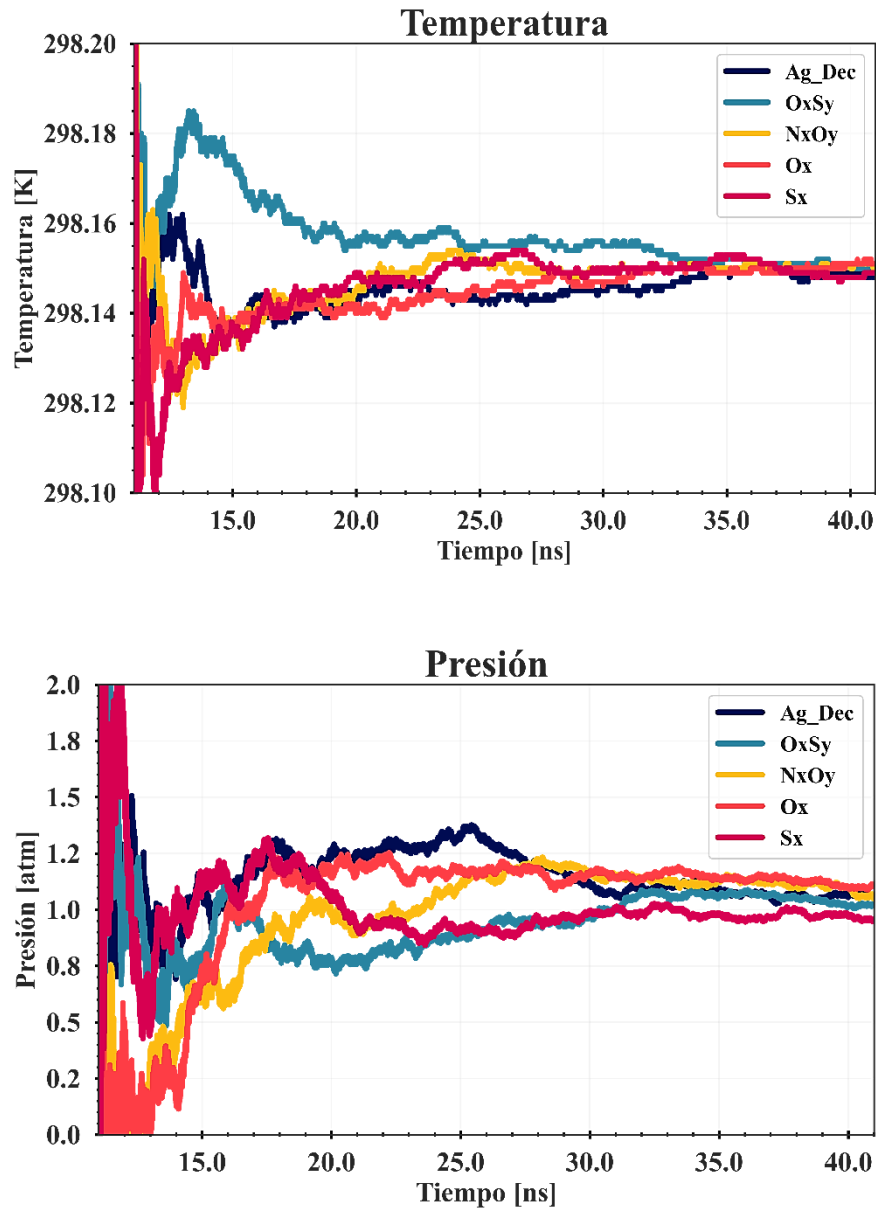
Nomenclatura	Sistema	Peso molecular [g/mol]	Formula química	Estructura
<i>Ag_Dec</i>	Agua – Decano			

O_xS_y	5 moléculas de O_xS_y	542.90	$C_{29}H_{50}O_3S_3$	
N_xO_y	5 moléculas de N_xO_y	387.51	$C_{26}H_{29}NO_2$	
O_x	5 moléculas de O_x	262.30	$C_{18}H_{14}O_2$	
S_x	5 moléculas de S_x	290.42	$C_{20}H_{18}S$	

5.1.1 Estabilización de los sistemas O_xS_y , N_xO_y , O_x y S_x

En la figura 27 se presentan los resultados de temperatura y presión para el rango de tiempo entre 11 – 41 [ns]. Se puede concluir que bajo las condiciones de simulación el termostato y baróstato Nose – Hoover es adecuado para alcanzar condiciones de equilibrio. Las desviaciones estándar de la temperatura y presión para cada uno de los sistemas fueron del orden de 10^{-4} y 10^{-2} respectivamente. En la [figura C.1](#) se presentan la estabilización de la presión y temperatura a condiciones de yacimiento.

Figura 27. Estabilización de temperatura y presión para simulaciones de prueba a condiciones ambiente.

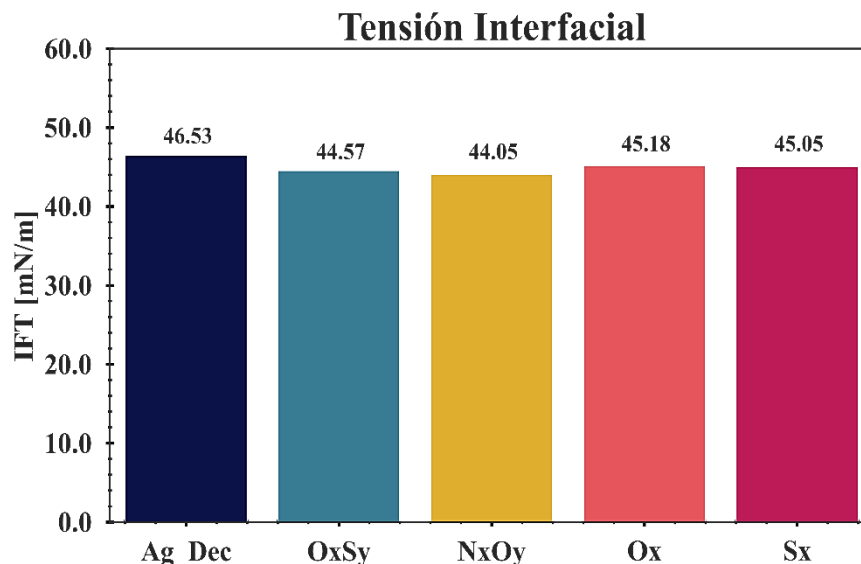


5.1.2 Tensión interfacial de SPCE, O_xS_y , N_xO_y , O_x y S_x

Como parámetro de validación de las simulaciones se comparó la tensión interfacial obtenida para el sistema (agua – decano) con valores experimentales los cuales se pueden encontrar en el rango de $46.17 - 53.2 [mN/m]$ (Adewunmi & Kamal, 2019). La tensión interfacial fue

utilizada como parámetro de caracterización de la actividad interfacial de los asfaltenos. En la figura 28 se evidencia que la tensión interfacial agua – decano calculada es de 46.53 [mN/m] encontrándose dentro del rango de los resultados experimentales. Al adicionar asfaltenos la tensión interfacial obtenida para cada uno de los sistemas es de $(O_x S_y = 44.57 \text{ [mN/m]}, N_x O_y = 44.05 \text{ [mN/m]}, O_x = 45.18 \text{ [mN/m]}, S_x = 45.05 \text{ [mN/m]})$, por lo que se evidencia que la presencia de asfaltenos a la concentración seleccionada no logra modificar la tensión interfacial de manera significativa. En investigaciones realizadas por (Jian et al., 2016; Mikami et al., 2013) encontraron que para alcanzar la reducción de la tensión interfacial en simulaciones de Dinámica Molecular la concentración *bulk* de asfaltenos en las cajas de simulación debe de ser excesivamente elevada, cercana al orden de 42 [wt\%] en concentración *bulk* o entre 180 [g/L] para simulaciones con heptano como solvente. Razón por la cual los resultados presentados no son necesaria y únicamente adjudicados a la presencia de asfaltenos, sino que también a las condiciones iniciales de simulación.

A condiciones de yacimiento, el aumento de la presión y temperatura no modifica significativamente la tensión interfacial al compararla con los resultados a condiciones ambiente (ver [figura C.2](#) del apéndice).

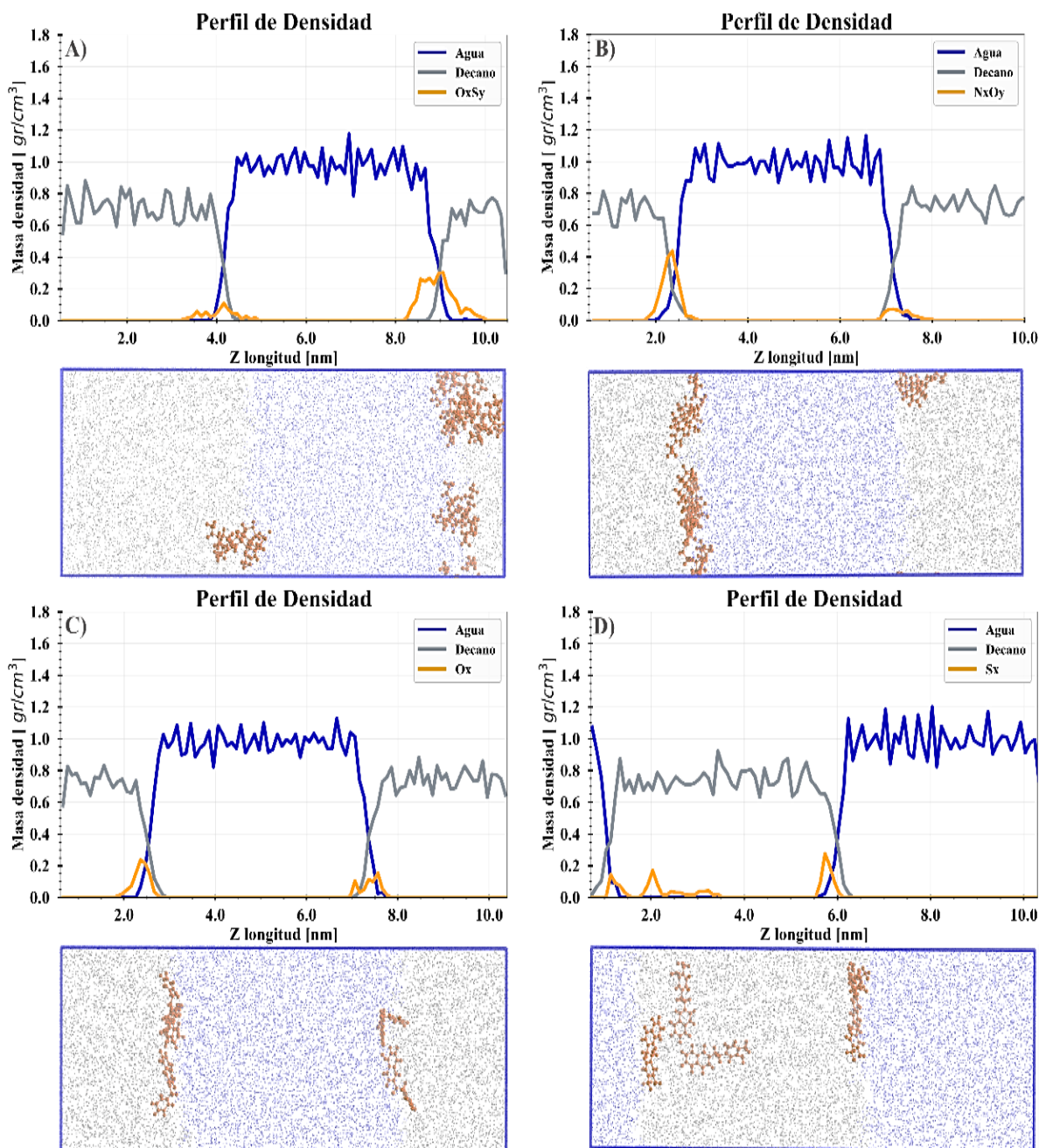
Figura 28. Resultados de tensión interfacial sistemas de caracterización.

5.1.3 Morfología de la interfase para sistemas con asfaltenos O_xS_y , N_xO_y , O_x y S_x

5.1.3.1 Perfiles de densidad. Los perfiles de densidad permiten establecer la ubicación de un grupo de moléculas con respecto a uno de los ejes de la caja de simulación. Para todos los perfiles de densidad y *snapshots* presentados en la figura 29 se observa que las moléculas de agua y decano se trasladaron de su posición original. No obstante, el comportamiento observado no compromete la actividad interfacial de los asfaltenos ni los resultados de cada simulación.

Para todos los asfaltenos a excepción de los asfaltenos S_x es posible distinguir una marcada actividad interfacial por la capacidad de estos para migrar y mantenerse en ella, mientras que algunas moléculas de asfaltenos S_x permanecen en la fase *bulk* del decano. Adicionalmente, las moléculas O_xS_y , N_xO_y se diferencian por una tendencia a formar agregados en la interfase, mientras que las moléculas O_x se encuentran relativamente esparcidas en la interfase. Pese al aumento de la temperatura y presión, el comportamiento de adsorción interfacial parece ser similar para todos los asfaltenos simulados y de igual manera, solo una cantidad mínima de asfaltenos S_x permaneció en la fase *bulk* del decano (ver [figura C.3](#) del apéndice)

Figura 29. Perfiles de densidad y snapshots para asfaltenos al final de la simulación para asfaltenos A) O_xS_y B) N_xO_y C) O_x D) S_x .

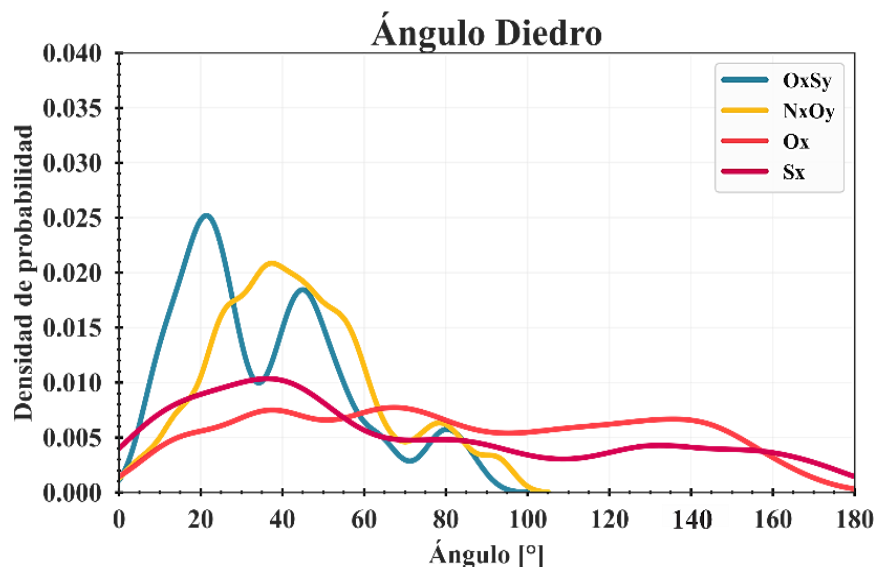


5.1.3.2 Orientación de los asfaltenos en la interfase. La actividad interfacial de los asfaltenos ha sido asociada con la preferencia de estos a ubicarse con sus núcleos poliaromáticos perpendiculares al plano interfacial, permitiendo que mayor cantidad de moléculas sean

adsorbidas (Pradilla et al., 2016; Sjöblom et al., 2015). Sin embargo, en solventes alifáticos como el heptano la probabilidad de perpendicularidad es reducida (Fujita et al., 2022). Por su parte, (S. Li et al., 2022b) informaron que las moléculas polares con estructuras anilladas preferían ubicarse paralelas a interfases agua – aceite. Mientras que (Chen et al., 2017) informaron que los asfaltenos isla prefieren orientarse perpendiculares y los archipiélago paralelos con respecto a la interfase.

En la figura 30 se aprecia la estimación de probabilidad para orientación de los asfaltenos simulados. Los asfaltenos O_xS_y muestran una distribución bimodal con picos de inclinación a 20° y 50° . Los asfaltenos N_xO_y exhiben un pico máximo cerca de los 40° , por lo que se podría concluir que estos asfaltenos tienden a orientarse paralelos o casi paralelos con respecto al plano interfacial. Por otra parte, los asfaltenos O_x y S_x no exhiben una orientación preferencial con respecto a la interfase. De esta manera, la orientación podría estar dirigida por la ubicación de los grupos funcionales que interactúan con las moléculas de agua o por el tipo de interacciones que induzca el decano con los asfaltenos.

A condiciones de yacimiento los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y exhiben una tendencia a orientarse casi paralelos a la interfase con ángulos de 40° y 30° respectivamente. Los asfaltenos O_x no exhiben una orientación preferencial y al examinar la distribución de probabilidad de orientación para los asfaltenos S_x aumentó la probabilidad de que estos se ubiquen perpendiculares a la interfase entre los 70° - 110° (ver [figura C.4](#) del apéndice)

Figura 30. Probabilidad de perpendicularidad de asfaltenos con respecto a la interfase.

5.1.3.3 Conformación de la interfase. La capacidad de los asfaltenos y especies químicas interfacialmente activas para reducir la tensión interfacial está relacionada con la concentración en la interfase y la reducción de interacciones entre el agua y el aceite. Las interfases gaseosas se forman con una pequeña cantidad de moléculas interfacialmente activas a una relación área/molécula mayor a $4 \left[\frac{nm^2}{molecula} \right]$ y a medida que esta relación disminuye se forman interfases del tipo *liquid expanded* y *liquid condensed* (Wei et al., 2018). En la tabla 9 se presentan los resultados de concentración de asfaltenos en la interfase en términos de la relación área/molécula y la cobertura interfacial. En ninguno de los sistemas se alcanza una relación área/molécula inferior a $4 \left[\frac{nm^2}{molecula} \right]$. Adicionalmente, en sus simulaciones con asfaltenos VO -79 (Jian et al., 2016) solo lograron reducir en $5 \left[\frac{mN}{m} \right]$ la tensión interfacial entre el agua y el tolueno al llegar a relaciones área/molécula de $1.06 \left[\frac{nm^2}{molecula} \right]$, lo cual explica los resultados de tensión interfacial obtenidos y presentados previamente en la figura 28.

La cobertura interfacial es utilizada como parámetro para describir la conformación de la interfase, valores altos indican la formación de interfases más homogéneas y con menos regiones que permitan la interacción entre las moléculas de agua y decano y se relacionan directamente con la capacidad de moléculas interfacialmente activas para reducir la energía de la interfase la cual se presenta en términos de la energía de formación interfacial (J. Jia et al., 2022). Se observa que para las concentraciones implementadas en estas simulaciones la cobertura interfacial máxima es obtenida para las cajas de simulación con los asfaltenos N_xO_y seguida por los asfaltenos O_xS_y , O_x y S_x . Se esperaría que la menor energía de formación interfacial sea para los sistemas N_xO_y .

A condiciones de yacimiento se evidencia un incremento en la relación área/molécula para todas las cajas de simulación ($O_xS_y = 1.2$ [%], $N_xO_y = 7.39$ [%], $O_x = 0.92$ [%], $S_x = 0.11$ [%]) pero se mantiene la misma tendencia que a condiciones ambiente. El aumento de la relación área/molécula podría estar relacionada con las condiciones termodinámicas de simulación. Por otra parte, la cobertura interfacial para cada una de las cajas de simulación es disminuida, indicando un aumento en las interacciones agua – decano, lo cual podría estar asociado al aumento de la solubilidad de los asfaltenos en el solvente. En la [tabla C.2](#) del apéndice se pueden observar estos resultados a condiciones de yacimiento.

Tabla 9. Concentración de asfaltenos en la interfase.

Tipo de asfalto	Área/molécula [$nm^2/molecula$]	Cobertura Interfacial CI [%]
O_xS_y	5.52	16.97
N_xO_y	5.55	19.22
O_x	5.46	9.86
S_x	9.12	7.88

5.1.4 Energías de interacción, energía de formación interfacial y número de puentes de hidrogeno de sistemas con asfaltenos O_xS_y , N_xO_y , O_x y S_x

La tendencia a la agregación de los asfaltenos puede ser evaluada en términos de la energía de interacción asfalto – asfalto. Los asfaltenos O_x y S_x tienen energías de interacción asfalto – asfalto positiva, indicativo de la predominancia de fuerzas de repulsión que limitan la agregación de moléculas en la interfase, a la par que las energías de interacción asfalto – agua son bajas siendo insuficientes para que todas las moléculas migren hacia la interfase. En concordancia a los resultados de energías de interacción, se observa en los *snapshots* de la figura 29 que los asfaltenos O_x se encuentran dispersos en la interfase y los asfaltenos S_x se encuentran distribuidos entre la interfase y la fase *bulk* del decano. Por otra parte, los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y tienen energías de interacción asfalto – asfalto negativas, indicativo de una mayor tendencia a la agregación. Comportamiento congruente con la conformación de estructuras interfaciales formadas por cada uno de los tipos de asfaltenos. El *snapshot* de la caja de simulación con asfaltenos O_xS_y muestra asfaltenos más agregados en la interfase lo cual se vincula con una menor cobertura interfacial pese a ser los asfaltenos con mayor energía de interacción asfalto – agua. En contraposición, los asfaltenos N_xO_y exhiben menor energía de interacción asfalto – asfalto a la de los asfaltenos O_xS_y , de esta manera se dispersan de manera uniforme ocupando más espacio en la interfase en congruencia con los resultados de cobertura interfacial, mientras que la energía de interacción asfalto – agua es suficiente para que estos migren hacia la interfase (ver tabla 10).

Sorpresivamente a condiciones de yacimiento solo se evidenciaron diferencias considerables en la energía de interacción asfalto – asfalto y asfalto – agua para los asfaltenos O_xS_y , alcanzado valores de $-272.01 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ y $-270.43 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$, suponiendo un incremento en la tendencia a la agregación y disminución en la interacción con el agua. La cantidad

de puentes de hidrógeno no es modificada a condiciones de yacimiento, pero, la interfase formada por cada uno de los asfaltenos es debilitada de acuerdo con los resultados de energía de formación interfacial (ver [tabla C.3](#) del apéndice)

Tabla 10. Resultados de energías de interacción, energías de formación interfacial y número de puentes de hidrógeno.

Sistema	Asf – Asf [kJ/mol]	Asf – Agua [kJ/mol]	IFE [kJ/mol]	No. Puentes de hidrógeno
O_xS_y	-224.97	-343.83	-941.89	19.19
N_xO_y	-24.68	-53.86	-738.21	10.42
O_x	4.93	-34.24	-646.77	3.90
S_x	6.47	-17.50	-532.34	0.34

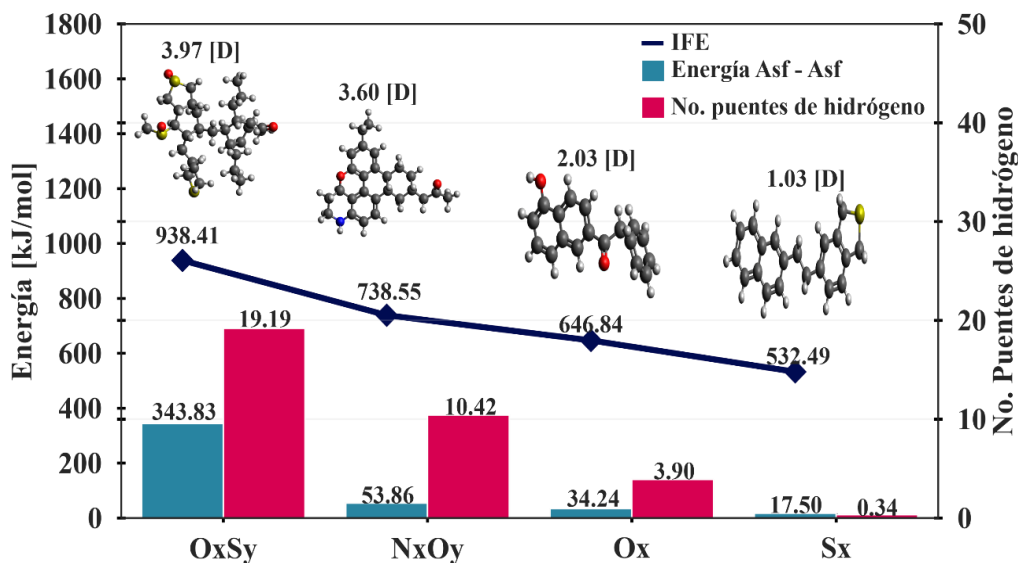
Nota. Los términos utilizados en esta tabla hacen referencia a Asf -Asf: energía de interacción entre asfaltenos. Asf – Agua: energía de interacción entre asfaltenos y el agua. IFE: Energía de formación interfacial.

La figura 31 permite establecer relaciones entre el comportamiento interfacial de las moléculas simuladas y la polaridad de estas. Entre mayor sea el momento dipolar, mayor es la polaridad de la molécula. En este orden de ideas, se evidencia que el asfalteno tipo O_xS_y tiene un momento dipolar de 3.97 [D], seguida por el asfalteno N_xO_y con un valor de 3.60 [D], el asfalteno O_x con 2.03 [D] y finalmente el asfalteno S_x con un momento dipolar de 1.03 [D]. La actividad interfacial de moléculas interfacialmente activas ha sido asociada a su polaridad y la capacidad para formar puentes de hidrógeno con el agua de acuerdo a los resultados presentados por (S. Li

et al., 2022). De igual manera, la capacidad para formar puentes de hidrógeno está directamente relacionada con la energía de interacción entre los asfaltenos y el agua y la capacidad para reducir la energía de formación interfacial (Ma et al., 2021; Jian et al., 2016; Jian et al., 2018; Mizuhara et al., 2020). Tal que los asfaltenos con mayor capacidad para reducir la energía de la interfase son: $O_xS_y > N_xO_y > O_x > S_x$. Por otra parte, el peso molecular de los asfaltenos ($O_xS_y = 542.901 \left[\frac{g}{mol} \right]$, $N_xO_y = 387.514 \left[\frac{g}{mol} \right]$, $O_x = 262.303 \left[\frac{g}{mol} \right]$, $S_x = 290.422 \left[\frac{g}{mol} \right]$) se relaciona con la IFE, entre mayor es el peso molecular mayor es la IFE, a excepción de los asfaltenos O_x y S_x , lo que indicaría que los grupos oxigenados favorecen la estabilidad interfacial. La relación encontrada entre la polaridad de las moléculas simulada con el aumento del valor absoluto de la IFE, la cantidad de puentes de hidrógeno formados con el agua y la energía de interacción con el agua es justificable con los resultados de *Intermolecular Grid Search* presentados por (D. A. Ballard et al., 2021) quienes reportaron fuertes interacciones entre los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y con las moléculas de agua debido a las altas cargas parciales de las moléculas de oxígeno y azufre ocasionando fuertes interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno.

A condiciones de yacimiento fue determinado el mismo vínculo entre la energía de formación interfacial, número de puentes de hidrógeno, energía de interacción asfalto – agua y polaridad de los asfaltenos (ver [figura C.5](#) del apéndice)

Figura 31. Relación entre la polaridad de los asfaltenos con la energía de formación interfacial, número de puentes de hidrogeno y energía de interacción asfalto – agua.

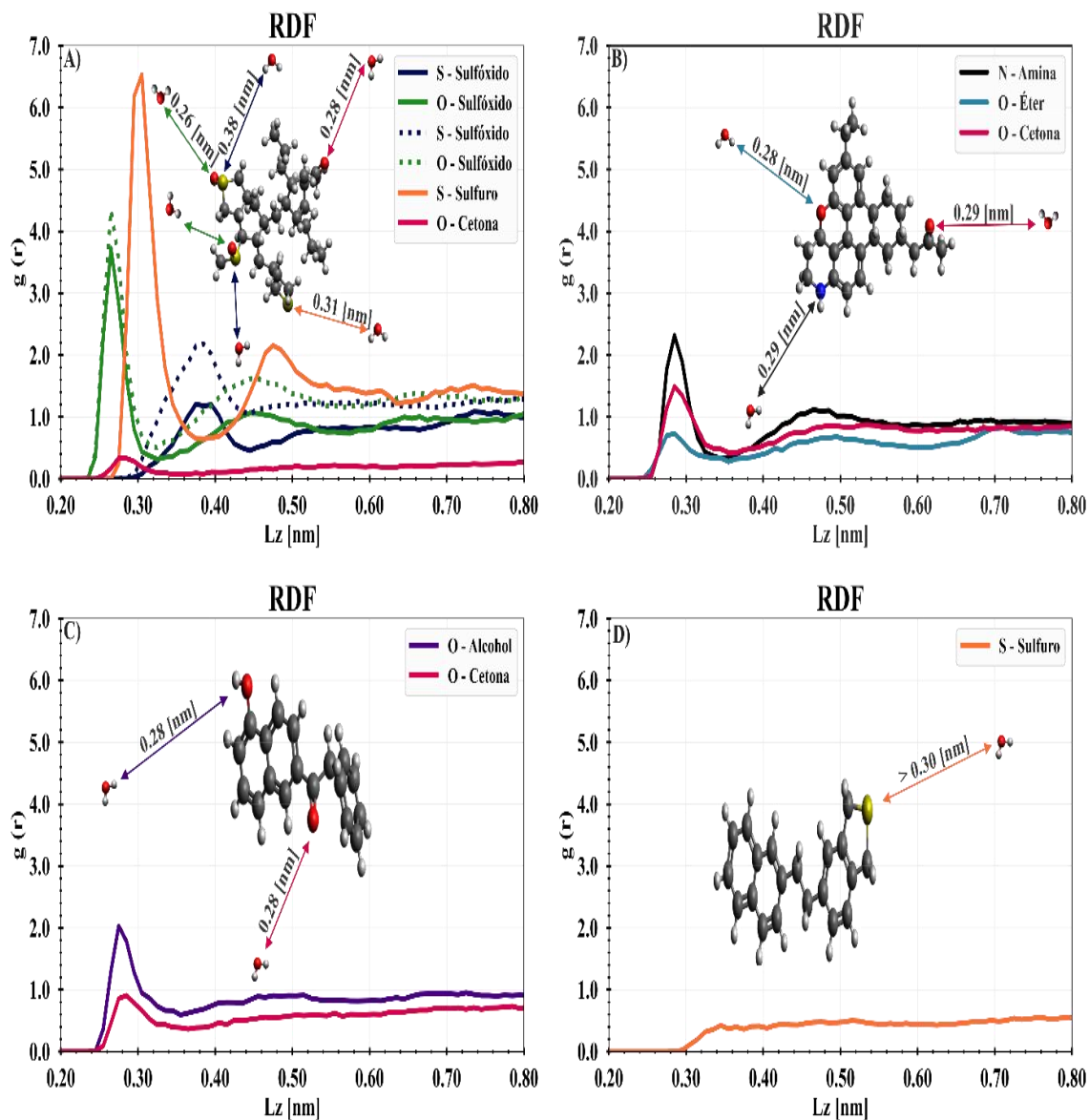


Nota. Se presenta la energía de interacción asfalto – asfalto y energía de formación interfacial en valor absoluto.

Con la finalidad de comparar la energía de formación interfacial de cada uno de los sistemas fue normalizada por unidad de área, siendo esta equivalente a 33.95, 26.62, 23.69 y 19.47 $[kJ/mol * nm^2]$ para las cajas de simulación O_xS_y , N_xO_y , O_x y S_x respectivamente. A condiciones de yacimiento se observa con valores de IFE/área de la misma tendencia 24.40, 16.91, 14.64, 11.24 $[kJ/mol * nm^2]$ para los sistemas O_xS_y , N_xO_y , O_x y S_x ([ver apéndice C.5](#)).

La función de distribución radial puede ser utilizada para determinar la distancia probable entre las moléculas de agua y los heteroátomos de asfaltenos capaces de contribuir a la formación de puentes de hidrógeno. Se consideran que los heteroátomos de las moléculas de asfaltenos pueden contribuir a la formación de puentes de hidrogeno cuando estos se encuentran a una distancia inferior de los 0.35 [nm] (J. Jia et al., 2022; Jian et al., 2016; Mizuhara et al., 2020; Numin et al., 2022; Parra et al., 2020). En la figura 32 se presentan los resultados.

Figura 32. Distancia probable entre heteroátomos de los asfaltenos y moléculas de agua A) O_xS_y
 B) N_xO_y C) O_x D) S_x .



Para el asfalto O_xS_y se aprecia que el azufre del grupo sulfuro y los oxígenos de los grupos sulfóxido y cetona contribuyen a la formación de los puentes de hidrógeno encontrándose a 0.31 [nm], 0.28 [nm] y 0.26 [nm] respectivamente.

Para el asfalteno N_xO_y el oxígeno del grupo éter se encuentra a 0.28 [nm] y a una menor probabilidad en comparación al oxígeno de la cetona y al nitrógeno del grupo amina, los cuales se encuentran a 0.29 [nm] de las moléculas de agua.

Los oxígenos del grupo alcohol y el grupo cetona de los asfaltenos O_x se encuentran a una distancia de aproximadamente 0.28 [nm], sin embargo, la probabilidad de que se encuentren a esta distancia es pequeña.

El único heteroátomo presente en el asfaltenos S_x se encuentran a una distancia superior a los 0.3 [nm] por lo que se podría inferir que solo una fracción mínima de estos contribuye a la formación de los puentes de hidrógeno, lo cual es congruente con los resultados presentados de número de puentes de hidrógeno formados.

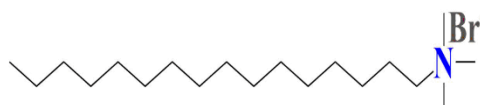
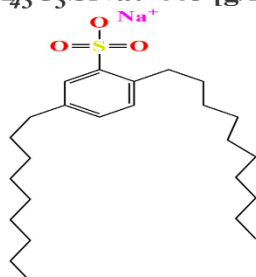
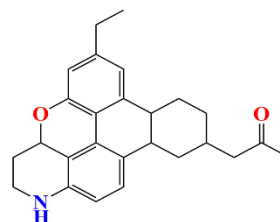
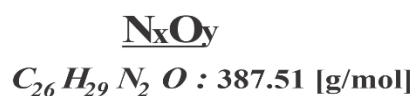
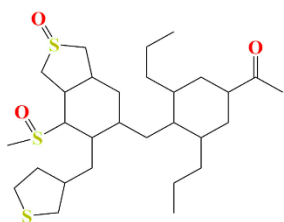
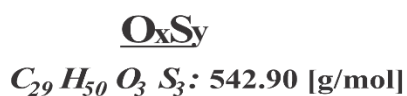
La [figura C.6](#) del apéndice presenta los resultados a condiciones de yacimiento, no se identifican cambios relevantes en las curvas, sugiriendo interacciones similares a las detectadas a condiciones ambiente para los heteroátomos de los asfaltenos y las moléculas de agua.

5.2 Estabilidad interfacial de asfaltenos en presencia de surfactantes

Tras la caracterización de la actividad interfacial, los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y fueron seleccionados para evaluar su estabilidad interfacial en presencia de los surfactantes DBSS y CTAB. En la tabla 11 se enlistan las simulaciones realizadas en esta sección y en la figura 33 se presenta la estructura molecular de cada una de estas moléculas interfacialmente activas con su peso molecular y fórmula química con la finalidad de facilitar la interpretación de los resultados.

Tabla 11. Resumen y descripción de las simulaciones de evaluación de estabilidad interfacial

Nomenclatura	Asfalteno	Surfactante
Ag_Dec	Agua – Decano	
O_xS_y	10 moléculas de O_xS_y	-
N_xO_y	10 moléculas de N_xO_y	-
DBSS	-	6 moléculas de DBSS
CTAB	-	6 moléculas de CTAB
$O_xS_y - DBSS$	10 moléculas de O_xS_y	6 moléculas de DBSS
$O_xS_y - CTAB$	10 moléculas de O_xS_y	6 moléculas de CTAB
$N_xO_y - DBSS$	10 moléculas de N_xO_y	6 moléculas de DBSS
$N_xO_y - CTAB$	10 moléculas de N_xO_y	6 moléculas de CTAB

Figura 33. Moléculas interfacialmente activas simuladas. O_xS_y , N_xO_y (asfaltenos) y DBSS, CTAB (surfactantes).

De igual manera, que en las simulaciones de caracterización el termostato y baróstato Nose – Hoover son adecuados para alcanzar las condiciones de equilibrio. Los resultados de estabilización a condiciones ambiente y yacimiento son presentados en las figuras [D.2](#) y [D.3](#) del apéndice.

5.2.1 Tensión interfacial de sistemas asfalteno - surfactante

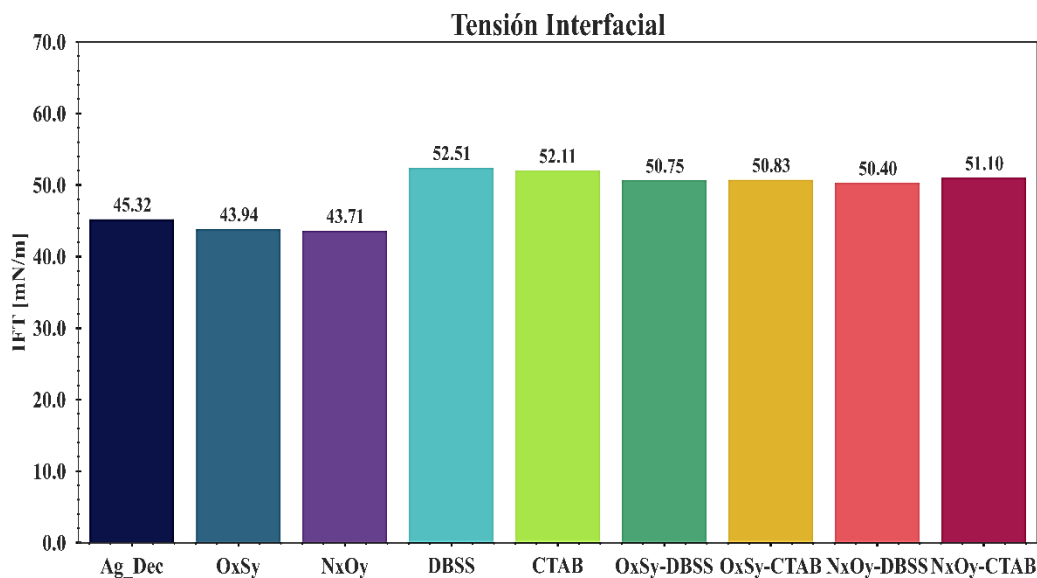
La tensión interfacial entre el decano y agua determinada en las simulaciones fue de 45.32 [mN/m] ligeramente por debajo a la simulación previa, la cual fue de 46.53 [mN/m], esta diferencia podría ser considerada como error experimental. De igual manera, es necesario mencionar, que la ecuación de Kirkwood & Buff es sensible a la disparidad de moléculas interfacialmente activas en las interfases, por lo que esto podría ser una fuente de error.

En estas simulaciones, la cantidad de asfaltenos fue duplicada, pasando de 5 a 10 moléculas, pero el área interfacial inicial fue también aumentada en 0.25 [nm^2]. De acuerdo con los resultados de tensión interfacial la concentración de moléculas es aún insuficiente como para detectar cambios considerables.

Por otra parte, la adición de surfactantes ocasiona el aumento en la tensión interfacial en aproximadamente un 15 [%] y en un 12 [%] para interfases pobladas por asfaltenos. Este comportamiento ya había sido reportado previamente por (Xue et al., 2016) quienes evaluaron la modificación de la tensión interfacial de la interfase agua – decano en presencia de un surfactante anfóterico a diferentes concentraciones y por (J. Ma et al., 2019) en sus simulaciones del surfactantes Aerosol AOT. (Shi et al., 2018) explican que esto es consistente con la teoría de intervalo de concentración para moléculas tensoactivas, la cual expone que a bajas concentraciones los surfactantes no son eficaces para reducir la tensión interfacial. En la figura 34 se presentan los resultados.

A condiciones de yacimiento se evidencia el mismo comportamiento de la tensión interfacial para todas las cajas de simulación (ver [figura D.4](#) del apéndice).

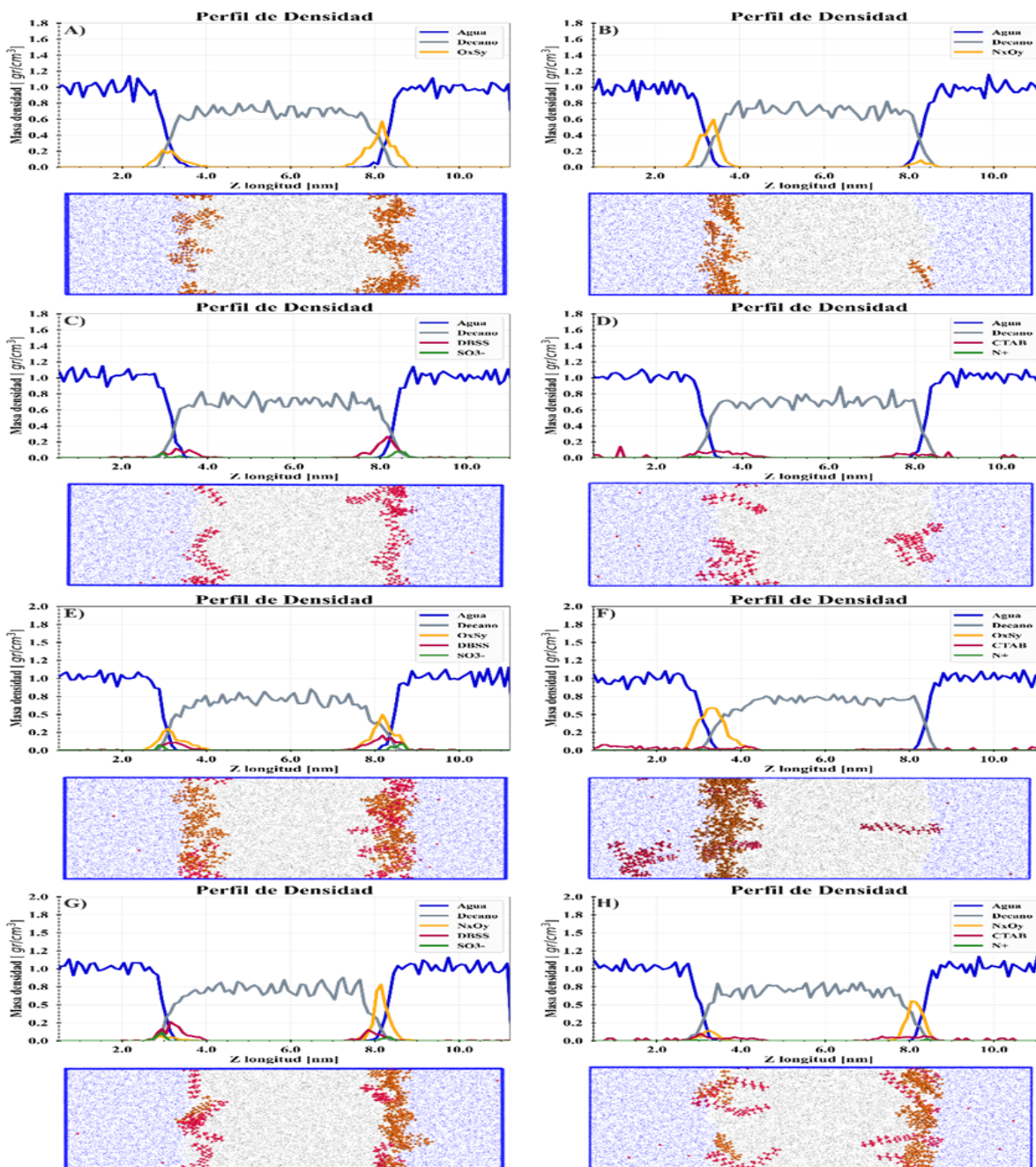
Figura 34. Resultados de tensión interfacial.



5.2.2 Morfología de la interfase

5.2.2.1 Perfiles de densidad. En la figura 35 se presentan los perfiles de densidad finalizar los 73 [ns] de simulación. Es valioso resaltar como los asfaltenos migran hacia la interfase en cada uno de los sistemas sin una distribución equitativa, sin exhibir un patrón de agregación característico. Los surfactantes se ubican con la cabeza polar hacia la fase agua y la cadena alifática en la fase decano, comportamiento característico de moléculas anfífilas. Para el sistema $O_xS_y - CTAB$ se evidencia como algunas moléculas de surfactante permanecen en el agua. (ver [figura D.5](#) del apéndice para perfiles a condiciones de yacimiento).

Figura 35. Perfiles de densidad y snapshots para A) O_xS_y , B) N_xO_y , C) DBSS, D) CTAB, E) O_xS_y -DBSS, F) O_xS_y -CTAB, G) N_xO_y -DBSS, H) N_xO_y -CTAB.



5.2.2.2 Orientación de los asfaltenos en la interfase. En la figura 36 se presentan los resultados de ángulo de inclinación para los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y sin y en presencia de los surfactantes DBSS y CTAB.

Para el asfalteno O_xS_y se observa que el aumento de la cantidad de moléculas en la caja de simulación parece no modificar su orientación con respecto a la interfase, encontrándose un pico máximo a los 140° , un segundo pico a los 160° y un tercer pico con menor intensidad en aproximada 118° . Al adicionar el DBSS se observa un pico a los 165° , un segundo pico a los 140° y un pico inferior a los 120° . Al adicionar moléculas de CTAB un pico a los 40° , por lo que pareciera que el aumento de la cantidad de moléculas de asfaltenos ni la presencia de surfactantes modifica la tendencia de estos asfaltenos por preferir orientarse paralelos o casi – paralelos con respecto al plano interfacial.

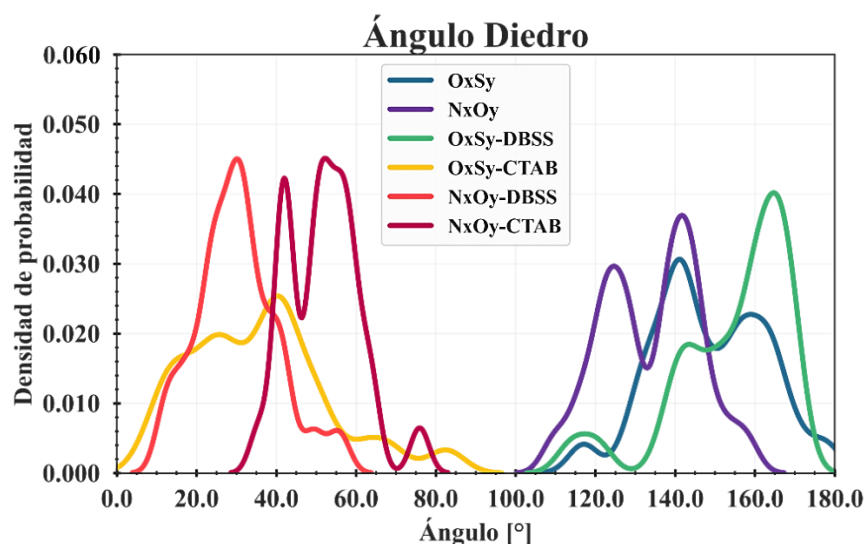
La curva para los asfaltenos N_xO_y exhibe una distribución bimodal con un pico máximo a los 140° y un segundo pico a 125° . En presencia de moléculas del surfactante DBSS se distingue un pico máximo a 25° y en presencia del CTAB se evidencian dos picos a 40° y 55° , y un pico inferior a los 77° . Del mismo modo que los asfaltenos O_xS_y se identifica una marca tendencia por la orientación paralelo o casi – paralela.

Respecto al surfactante DBSS es necesario mencionar que al parecer aumenta propensión de los asfaltenos por ubicarse con sus núcleos poliaromáticos paralelos respecto a la interfase agua – decano ya que los picos máximos para los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y se encuentran a 165° y 25° respectivamente.

En general, el aumento de la presión y temperatura no modificó la preferencia de los asfaltenos por orientarse paralelos a la interfase. De hecho, para la caja de simulación con solo

asfaltenos N_xO_y se observa un incremento de esta tendencia, con picos máximos cercanos a los 180° (ver [figura D.6](#) del apéndice).

Figura 36. Probabilidad de perpendicularidad de asfaltenos con respecto a la interfase.



5.2.2.3 Conformación de la interfase. De acuerdo a lo descrito por (Wei et al., 2018) la relación área/molécula de cada una de las cajas de simulación a excepción de las cajas con solo surfactantes es suficiente para la conformación de interfases *liquid expanded*. No obstante, los *snapshots* presentados en la figura 35 parecen indicar que no todas las interfases se encuentran completamente cubiertas, en especial, las interfases de los sistemas N_xO_y y $N_xO_y - CTAB$. Esto podría explicar porque aún no se observa la reducción de la tensión interfacial. Además, (Jian et al., 2016) reportaron para sistemas con asfaltenos la reducción de tensión interfacial a relaciones inferiores a $1.06 \left[\frac{nm^2}{molecula} \right]$, (J. Ma et al., 2019) a relaciones inferiores a $1.43 \left[\frac{nm^2}{molecula} \right]$ para los surfactantes AOT, (J. Jia et al., 2022) a concentraciones inferiores a los

$0.32 \left[\frac{\text{nm}^2}{\text{molécula}} \right]$ para surfactantes del tipo IOS y AOS, por lo que aún la concentración en la interfase es insuficiente para modificar la tensión interfacial.

Como parámetro la cobertura interfacial permite describir la homogeneidad de la capa formada por las moléculas interfacialmente activas. El aumento de la cantidad de moléculas de asfaltenos O_xS_y y N_xO_y aumenta la cobertura interfacial y por lo tanto la homogeneidad de la interfase. La cobertura interfacial de las interfases con surfactantes DBSS y CTAB es de 13.71 [wt%] y 7.07 [wt%]. En presencia de moléculas CTAB no se evidencian cambios significativos en los resultados de cobertura interfacial para los asfaltenos O_xS_y . Por otra parte, en presencia del surfactante DBSS la cobertura interfacial aumenta, tal como se evidencia para los sistemas $O_xS_y - DBSS$ y $N_xO_y - DBSS$, lo cual se podría explicar por el aumento en la tendencia de los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y a ubicarse formando ángulos más cercanos a los 0° y 180° con respecto a la interfase, reduciendo el área de contacto entre las moléculas de agua y decano (ver tabla 12).

A condiciones de yacimiento se evidencia un incremento en la relación área/molécula para todas las cajas de simulación sin que este sea significativo. Para la cobertura interfacial se evidencia que esta disminuye para todos los sistemas a excepción de las cajas de simulación con asfaltenos N_xO_y y $N_xO_y - DBSS$ (ver [tabla D.2](#) del apéndice).

Tabla 12. Concentración de asfaltenos en la interfase.

Tipo de asfalto	Área/molécula $\left[\frac{\text{nm}^2}{\text{molécula}} \right]$	Cobertura Interfacial CI [%]
O_xS_y	3.85	27.07
N_xO_y	3.81	28.84
DBSS	6.27	13.71
CTAB	6.24	7.07
$O_xS_y - DBSS$	2.41	44.64
$O_xS_y - CTAB$	2.96	27.81

$N_xO_y - DBSS$	2.39	40.69
$N_xO_y - CTAB$	2.39	34.56

5.2.3 Energías de formación interfacial, actividad interfacial y agregación de asfaltenos

5.2.3.1 Energía de formación interfacial. (Shi et al., 2018) explican que la presencia de moléculas interfacialmente activas limitando las interacciones entre moléculas de agua y aceite disminuye la energía del sistema, lo cual puede ser calculado mediante la energía de formación interfacial (IFE), por lo que entre más negativo sea la IFE mayor será la capacidad de reducir la tensión interfacial y la estabilidad de la interfase. Los resultados en la figura 49 indican que tanto los asfaltenos como los surfactantes reducen la energía de formación interfacial.

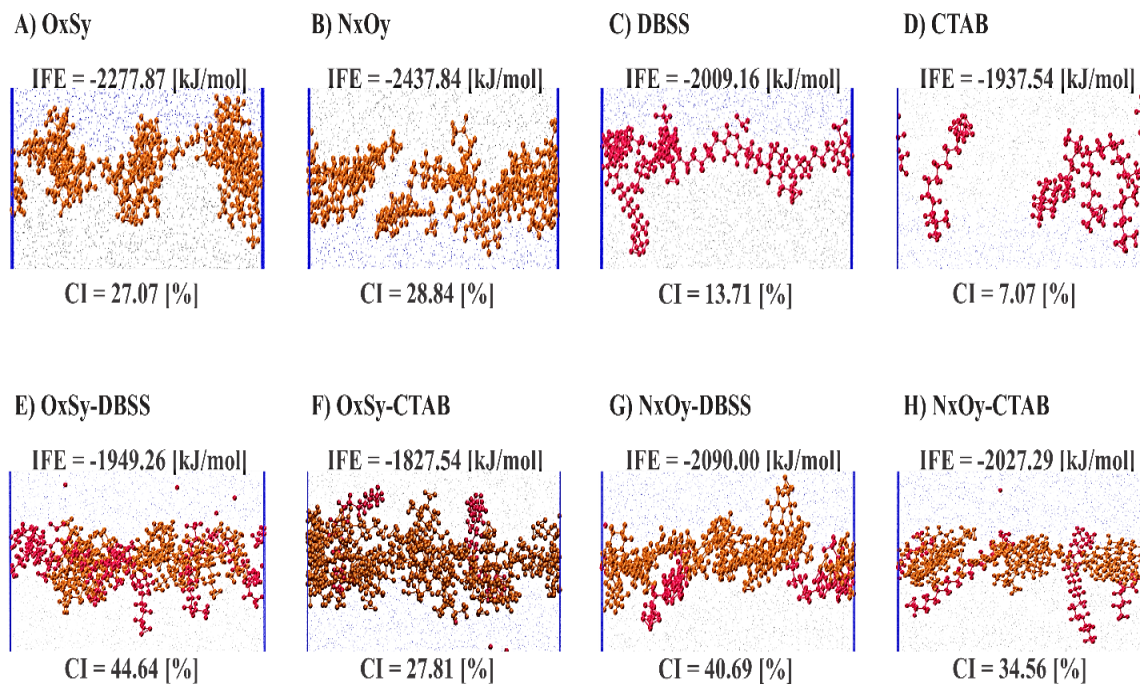
Para interfases formadas por especies interfacialmente activas de una sola naturaleza (ya sea asfaltenos surfactantes) se evidencia una relación entre el aumento de la cobertura interfacial y la disminución de la energía de formación interfacial (ver figura 37. A y B para asfaltenos, y figura 37. C y D para surfactantes), en congruencia con los resultados presentados por (J. Jia et al., 2022) quienes indican que existe una relación directa entre el aumento de la cobertura interfacial y la estabilidad de la interfase. No obstante, para interfases formadas por asfaltenos y surfactantes no se evidencia este comportamiento.

De igual manera, la presencia de surfactantes en interfases puede aumentar o disminuir la estabilidad de la interfase. Al examinar los valores de energía de formación interfacial, pareciera que la interacción entre surfactantes y asfaltenos aumenta la energía de formación interfacial por lo que se podría asumir que la estabilidad de la interfase es disminuida.

En concordancia con los resultados a condiciones de ambiente, al aumentar la temperatura y la presión se observa para interfases compuestas por un solo tipo de molécula interfacialmente activa concordancia entre el incremento de cobertura interfacial y la disminución de la energía de

formación interfacial. A condiciones de yacimiento la energía de formación interfacial es aumentada, presumiendo la formación de interfases más débiles (ver [figura D.7](#) del apéndice).

Figura 37. Relación entre la energía de formación interfacial y la cobertura interfacial.



Nota. En naranja se distinguen las moléculas de asfalto y en rojo las moléculas de surfactante.

Como método comparativo la energía de formación interfacial fue normalizada por unidad de área. A continuación, se presentan los resultados: 59.10, 63.95, 53.41, 51.70, 50.53, 47.49, 54.71 y 53.01 $\left[\frac{kJ}{mol * nm^2} \right]$ para las cajas de simulación O_xS_y , N_xO_y , CTAB, DBSS, $O_xS_y - DBSS$, $O_xS_y - CTAB$, $N_xO_y - DBSS$, $N_xO_y - CTAB$. Este mismo comportamiento puede observarse en el [apéndice D.7](#) para las condiciones de yacimiento.

Adicionalmente, se evidencia que la contribución por molécula a la energía de formación interfacial es superior para los surfactantes (DBSS y CTAB) que para los asfaltos O_xS_y y N_xO_y de acuerdo con los resultados presentados en la tabla 16. Este mismo comportamiento es observado a condiciones de yacimiento (ver [tabla D.3](#) del apéndice)

Tabla 13. Contribución a la energía de formación interfacial por molécula en la caja de simulación

Sistema	IFE [kJ/mol]
O_xS_y	-227.79
N_xO_y	-243.78
DBSS	-334.86
CTAB	-322.92

5.2.3.2 Agregación e interacción asfalto – agua. En la tabla 14 se presentan los resultados de energías de interacción asfalto – asfalto, asfalto – agua y los puentes de hidrógeno. En comparación con las simulaciones de caracterización, el aumento de la concentración de asfaltos aumentó la cantidad de puentes de hidrógeno formados entre los heteroátomos de los asfaltos O_xS_y y N_xO_y , sorpresivamente las energías de interacción para los asfaltos O_xS_y aumentaron. Mientras que para los asfaltos N_xO_y las energías de interacción disminuyeron indicando mayor propensión a la agregación e interacción con el agua, lo que podría explicar por qué el valor absoluto de la energía de formación interfacial es mayor para los asfaltos N_xO_y .

En relación a la acción de los surfactantes en interfaces pobladas por asfaltos se ha propuesto que estos pueden disminuir la presencia de agregados y disminuir las interacciones asfalto – agua en conjunto con la reducción de la tensión interfacial (Jun Ma et al., 2021b ; Liu et al., 2015) bajo el mecanismo de adsorción competitiva. Por otra parte, se ha propuesto el mecanismo de co – adsorción, el cual se caracteriza por la reducción de la tensión interfacial sin la disminución en la presencia de agregados en la interfase (X. Sun et al., 2021) y el incremento del valor absoluto de la energía de formación interfacial lo que físicamente está vinculado con el aumento de la viscoelasticidad de las películas (H. Sun et al., 2021; X. Li et al., 2022). Para los asfaltos simulados si bien la adición de los surfactantes *DBSS* y *CTAB* aumenta la energía de

formación interfacial, no se evidencia una tendencia clara en la modificación de las energías de interacción asfalteno – asfalteno, asfalteno – agua y no se observan cambios considerables en el número de puentes de hidrógeno formados.

A condiciones de yacimiento se evidencia leves disminuciones en la energía de interacción asfalteno – asfalteno y aumentos en la energía de interacción entre los asfaltenos en agua, lo cual coinciden con cambios pequeños en la cantidad de puentes de hidrógeno formados, estas diferencias oscilan en máximo un puente de hidrógeno menos (ver [tabla D.4](#) del apéndice).

Tabla 14. Resultados de energías de interacción y número de puentes de hidrógeno.

Sistema	Asf – Asf [kJ/mol]	Asf – Agua [kJ/mol]	No. Puentes de hidrógeno
O_xS_y	-112.30	-174.80	44.36
$O_xS_y - DBSS$	-109.67	-182.42	44.48
$O_xS_y - CTAB$	-117.46	-178.02	43.30
N_xO_y	-33.35	-116.09	20.40
$N_xO_y - DBSS$	-33.33	-117.62	20.44
$N_xO_y - CTAB$	-28.87	-104.05	19.96

Nota. Los términos utilizados en esta tabla hacen referencia a Asf -Asf: energía de interacción entre asfaltenos. Asf – Agua: energía de interacción entre asfaltenos y el agua.

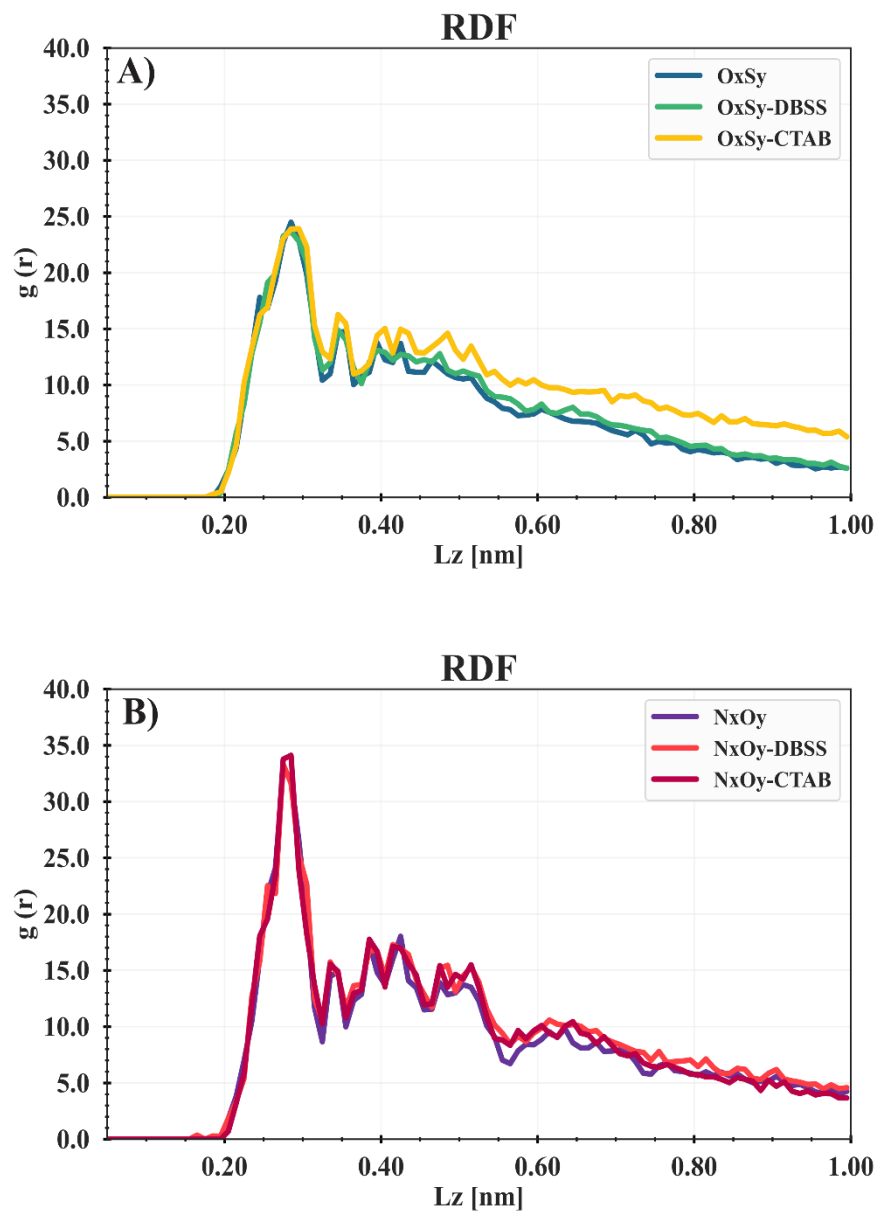
La función de distribución radial (RDF) también puede ser utilizada para estudiar la agregación de los asfaltenos, esta expresa la probabilidad de encontrar una partícula o un grupo de partículas a cierta distancia, proveyendo información estructural a nivel molecular (Shi et al.,

2018). Normalmente, la agregación de asfaltenos está asociada con el apilamiento $\pi - \pi$ y apilamiento $\pi - \sigma$ a una distancia entre los 0.4 [nm] y 0.8 [nm] respectivamente (Kuznicki et al., 2008; Ramírez et al., 2021; Sedghi et al., 2013; Tirjoo et al., 2019a; Yaseen & Mansoori, 2018).

En la figura 38 se presentan la RDF para los asfaltenos en cada caja de simulación. Para los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y se distinguen un pico máximo cercano a los 0.275 [nm], que pareciera sugerir que el apilamiento $\pi - \pi$ no es el mecanismo de agregación principal. Mediante simulaciones de *Intermolecular Grid Search*, (D. A. Ballard et al., 2021) reportaron que para este tipo de moléculas interfacialmente activas, a medida que aumentaba la contribución de las fuerzas electrostáticas para las interacciones asfalto - asfalto la tendencia a formar apilados del tipo $\pi - \pi$ disminuye. También se distingue que la presencia de surfactantes no repercute en la agregación de los asfaltenos, a excepción del sistema $O_xS_y - CTAB$ en el cual se observa un ligero aumento en la probabilidad de que los asfaltenos se encuentren más allá de los 0.4 [nm].

Pese a la disminución de la energía de interacción asfalto - asfalto a condiciones de yacimiento, las curvas de RDF para los asfaltenos O_xS_y no presentan cambios considerables en la agregación ni en el tipo de interacciones. Sin embargo, para los asfaltenos N_xO_y se observa que la presencia de los surfactantes DBSS y CTAB aumenta la probabilidad que la distancia entre asfaltenos sea superior a los 0.4 [nm](ver [figura D.8](#) del apéndice).

Figura 38. RDF para asfaltenos agregados A) O_xS_y B) N_xO_y



Las curvas distancia probable entre heteroátomos de los asfaltenos y el oxígeno del agua se exhiben en la figura 39. El aumento de la concentración de asfaltenos parece haber modificado el tipo de interacciones entre los asfaltenos y el agua. Para los asfaltenos O_xS_y se observa que el fuerte pico asociado a las interacciones entre el grupo sulfuro y el agua disminuyó, a cambio del aumento en el pico relacionado con las interacciones del oxígeno del grupo cetona con las

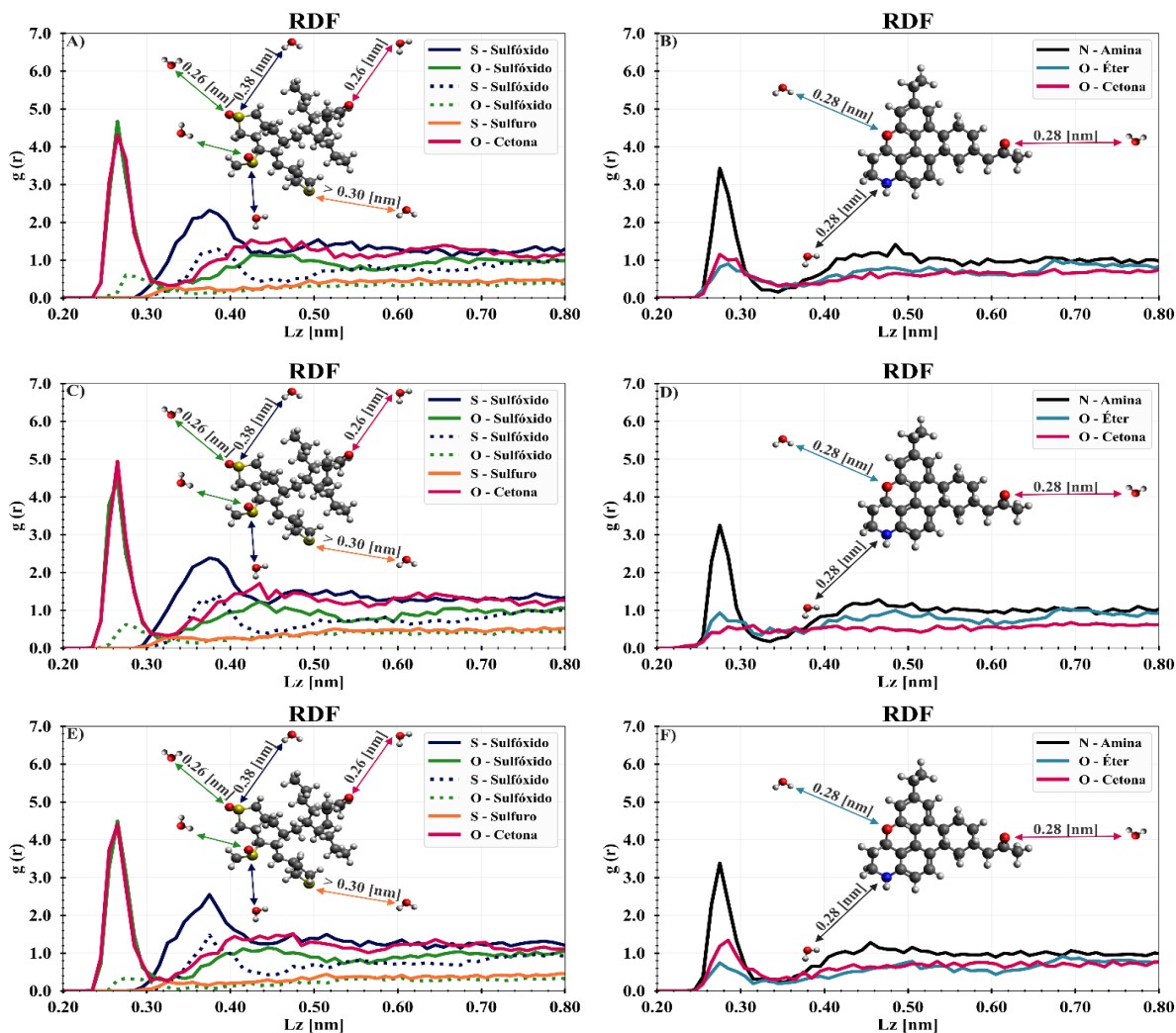
moleculas de agua. Por su parte, para el asfalteno N_xO_y el aumento de la concentración aumentó la probabilidad de las interacciones entre el grupo amina y las moleculas de agua.

Los surfactantes *DBSS* y *CTAB* con los asfaltenos O_xS_y parecen no modificar la incidencia o la probabilidad de las interacciones de sus heteroatomos constituyentes con las moleculas de agua, lo que justifica la cantidad de puentes de hidrógeno formados en cada simulación.

En el caso de las interacciones entre los surfactantes *DBSS* y *CTAB* con los asfaltenos N_xO_y se observan modificaciones minimas en la probabilidad de interacciones entre los oxígenos del eter y el grupo cetona con el agua, mientras que el pico del nitrógeno del grupo amina permanece sin modificaciones, lo que podria indicar que este grupo funcional dirige principalmente las asociaciones con las moleculas de agua y por tal motivo, no se evidencian modificaciones en la cantidad de puentes de hidrógeno formados con el agua.

A condiciones de yacimientos no se percibe diferencias marcadas que expliquen la disminución de la cantidad de puentes de hidrógeno formados (ver [figura D.9](#) del apéndice).

Figura 39. Función de distribución radial (RDF) entre heteroátomos de los asfaltenos y agua A) O_xS_y , B) N_xO_y , C) $O_xS_y - DBSS$, D) $N_xO_y - DBSS$, E) $O_xS_y - CTAB$, F) $N_xO_y - CTAB$



5.2.4.3 Energías de interacción de los surfactantes. Condiciones que aumenten la agregación de los surfactantes o disminuyan la solubilidad de estos en la fase aceite o agua disminuyen la eficacia de estos (W. Zhou et al., 2022; J. Xu et al., 2013). En la tabla 15 se presentan los resultados de energías de interacción surfactante - surfactante y surfactante - decano para las moléculas de *DBSS* y *CTAB*.

Para el DBSS la presencia de los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y disminuye la energía de interacción surfactante - surfactante y aumenta la energía de interacción surfactante – decano, comprometiendo la efectividad de este surfactante, por lo que en interfases mixtas (surfactante + asfalto) la energía de formación interfacial es aumentada.

Para el CTAB los asfaltenos O_xS_y disminuyen la energía de interacción surfactante – surfactante y aumentan la energía de interacción surfactante – decano. Mientras que los asfaltenos N_xO_y incrementan la energía de interacción surfactante – surfactante pero no de manera significativa y aumentan la energía de interacción surfactante – decano.

A condiciones de yacimiento no se evidencia una tendencia clara que permita explicar por qué el incremento de la energía de formación interfacial a excepción de la disminución de la energía de interacción surfactante – decano en presencia de asfaltenos. Para observar los resultados remitirse a la [tabla D.5](#) del apéndice.

Tabla 15. Energías de interacción surfactante – surfactante, surfactante – decano y energía de formación interfacial.

Sistema	Surf - Surf [kJ/mol]	Surf – Decano [kJ/mol]	IFE [kJ/mol]
O_xS_y	-	-	-2277.87
N_xO_y	-	-	-2437.84
DBSS	18.69	-50.65	-2009.16
$O_xS_y - DBSS$	12.95	-44.89	-1949.26
$N_xO_y - DBSS$	12.45	-44.66	-2090.00
CTAB	46.99	-45.67	-1937.54
$O_xS_y - CTAB$	28.93	-20.75	-1827.54
$N_xO_y - CTAB$	48.58	-35.73	-2027.03

Nota. Los términos utilizados en esta tabla hacen referencia a Surf -Surf: energía de interacción entre surfactantes. Surf – Decano: energía de interacción entre surfactantes y decano.

6. Conclusiones

Esta investigación estuvo dividida en dos etapas, inicialmente se evaluó la actividad interfacial de cuatro asfaltenos tipo isla y archipiélago para seleccionar dos asfaltenos con mayor actividad interfacial. Seguido, se estudió como la estabilidad interfacial y la agregación de los asfaltenos es afectada por dos surfactantes comúnmente aplicados en el recobro químico con surfactantes como el DBSS y el CTAB. Las simulaciones se realizaron a condiciones ambiente ($T = 298.15 [K]; P = 1[atm]$) y yacimiento ($T = 313.15 [atm]; P = 59[atm]$). Los resultados presentados permitieron concluir:

- No se observaron cambios notables en la tensión interfacial. Este resultado se debe probablemente a que la concentración interfacial de las moléculas interfacialmente activas fue relativamente baja. En consecuencia, la actividad interfacial de las moléculas fue limitada, lo que no generó un impacto significativo en la tensión interfacial. Es importante destacar que, aunque no se observaron cambios considerables en la tensión interfacial, estos resultados no descartan la posibilidad de que cambios significativos puedan ocurrir en otras condiciones experimentales, como variaciones en la concentración o tipo de moléculas interfaciales
- Las simulaciones de caracterización de actividad interfacial permitieron establecer una relación directa entre la polaridad de los asfaltenos, con la cantidad de puentes de hidrógeno formados, la disminución de la energía de interacción asfalto – agua y el incremento de la estabilidad de la interfase (disminución de la energía de formación interfacial). Los asfaltenos con mayor actividad interfacial fueron $O_x S_y > N_x O_y > O_x > S_x$.

- Los asfaltenos O_xS_y (archipiélago) y N_xO_y (isla) exhibieron una tendencia a orientar sus núcleos poliaromáticos paralelos al plano interfacial.
- El aumento de la cantidad de asfaltenos en la caja de simulación ocasionó que el valor absoluto de la energía de formación interfacial y la cobertura interfacial de los asfaltenos N_xO_y fuese superior a la de los asfaltenos O_xS_y lo cual se podría ocurrir debido a la reorganización de los asfaltenos en la interfase. De igual manera los resultados de la normalización por área de la energía de formación interfacial (simulaciones de caracterización: $O_xS_y = 33.95 \left[\frac{kJ}{mol * nm^2} \right]$ y $N_xO_y = 26.62 \left[\frac{kJ}{mol * nm^2} \right]$; simulaciones de estudio de interacción: $O_xS_y = 59.10 \left[\frac{kJ}{mol * nm^2} \right]$ y $N_xO_y = 63.95 \left[\frac{kJ}{mol * nm^2} \right]$) indican esta misma tendencia.
- Las curvas de RDF para distancia probable entre asfaltenos O_xS_y (archipiélago) y N_xO_y (isla) exhiben el patrón características que indique formación de estructuras del tipo *face to face* ($\pi - \pi$), *face to edge* ($\pi - \sigma$), o *edge to edge* ($\sigma - \sigma$), por lo que la agregación para estos asfaltenos parece ser aleatoria y dirigida principalmente por los heteroátomos en su estructura en forma de puentes de puentes de hidrógeno.
- Surfactantes como el DBSS y el CTAB tiene la capacidad de debilitar interfases pobladas por asfaltenos. Sin embargo, los resultados no exponen diferencias marcadas en la cantidad de puentes de hidrógeno, distancia entre los heteroátomos de los asfaltenos y el agua. Mientras que la tendencia a la agregación y las interacciones de acuerdo con las curvas de RDF parecen no ser alteradas. Por otra parte, las energías de interacción asfalto – asfalto y asfalto – agua no

sugieren una tendencia clara que explique el aumento de la energía de formación interfacial.

- La presencia de asfaltenos O_xS_y y N_xO_y en la interfase debilita las interacciones entre los surfactantes DBSS y CTAB con el decano disminuyendo la eficacia de estos.
- Las interfases asfalto – surfactante son sistemas complejos en donde todas las interacciones asfalto – asfalto, asfalto – agua, surfactante – surfactante y surfactante – decano, influyen en los efectos sinérgicos o antagónicos que permiten la conformación y estabilización de interfases.

8. Recomendaciones

Cuantificar la energía libre de adsorción y la actividad de la actividad interfacial de los asfaltenos simulados mediante *umbrella sampling*.

Determinar las energías de asociación para los puentes de hidrógeno entre los heteroátomos de los asfaltenos y las moléculas de agua.

Evaluar el efecto del aumento de la concentración de asfaltenos en la estabilidad interfacial y la modificación de este por los surfactantes DBSS y CTAB.

Estimar las propiedades mecánicas de interfases pobladas por asfaltenos interfacialmente activos y la modificación de estas en presencia de los surfactantes DBSS y CTAB.

Estudiar mediante simulaciones de Dinámica Molecular la conformación de película interfaciales compuestas por asfaltenos interfacialmente activos y asfaltenos *bulk*.

Determinar la difusividad en la interfase de moléculas surfactantes y asfaltenos en solitario y en presencia de ambos grupos.

Referencias

- Abdel-Azeim, S. (2020). Revisiting OPLS-AA Force Field for the Simulation of Anionic Surfactants in Concentrated Electrolyte Solutions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 16(2), 1136–1145. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00947>
- Michaud-Agrawal, N., Denning, E. J., Woolf, T. B., & Beckstein, O. (2011). MDAAnalysis: a toolkit for the analysis of molecular dynamics simulations. *Journal of computational chemistry*, 32(10), 2319-2327.
- Ahmadi, M., & Chen, Z. (2020). Insight into the Interfacial Behavior of Surfactants and Asphaltenes: Molecular Dynamics Simulation Study. *Energy and Fuels*, 34(11), 13536–13551. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01596>
- Ahmadi, M., & Chen, Z. (2021). Comprehensive molecular scale modeling of anionic surfactant-asphaltene interactions. *Fuel*, 288(June), 119729. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119729>
- Ahmadi, M., Hou, Q., Wang, Y., & Chen, Z. (2020). Interfacial and molecular interactions between fractions of heavy oil and surfactants in porous media: Comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 283, 102242. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102242>
- Alfarge, D., Wei, M., & Bai, B. (2017). IOR Methods in Unconventional Reservoirs of North America: Comprehensive Review. *SPE Western Regional Meeting Proceedings, 2017-April*, 858–881. <https://doi.org/10.2118/185640-ms>
- Alicke, A., Simon, S., Sjöblom, J., & Vermant, J. (2020). Assessing the Interfacial Activity of Insoluble Asphaltene Layers: Interfacial Rheology versus Interfacial Tension. *Langmuir*, 36(49), 14942–14959. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02234>
- Alimohammadi, S., Zendehboudi, S., & James, L. (2019). A comprehensive review of asphaltene

- deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips. *Fuel*, 252(May), 753–791.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.016>
- Allouche, A. (2012). Software News and Updates Gabedit — A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. *Journal of Computational Chemistry*, 32, 174–182.
<https://doi.org/10.1002/jcc>
- Alves, A., Yanes, R., Feitosa, F. X., Batista, H., & Ana, D. S. (2022). *Journal of Petroleum Science and Engineering Influence of asphaltenes and resins on water / model oil interfacial tension and emulsion behavior : Comparison of extracted fractions from crude oils with different asphaltene stability*. 208(July 2021). <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109268>
- Aminian, A., & ZareNezhad, B. (2021). Molecular dynamics simulations study on the shear viscosity, density, and equilibrium interfacial tensions of CO₂ + brines and brines + CO₂ + n-decane systems. *Journal of Physical Chemistry B*, 125(10), 2707–2718.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.0c10883>
- American Society for Testing and Material (2022). Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products (ASTM D6560 – 22). [compass \(astm.org\)](https://www.astm.org)
- Andersen, S. I., Chandra, M. S., Chen, J., Zeng, B. Y., Zou, F., Mapolelo, M., Abdallah, W., & Buiting, J. J. (2016). Detection and Impact of Carboxylic Acids at the Crude Oil-Water Interface. *Energy and Fuels*, 30(6), 4475–4485.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02930>
- Andersen, S. I., Mahavadi, S. C., Abdallah, W., & Buiting, J. J. (2017). Infrared Spectroscopic Analysis of the Composition of an Oil/Water Interfacial Film. *Energy and Fuels*, 31(9), 8959–8966. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01022>

- Arenas-Blanco, B. A., Cepeda-Marín, G. R., Cabanzo-Hernández, R., & Mejía-Ospino, E. (2022). Study of the water-oil interfacial activity of amino-modified graphene oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 647, 129034. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129034>
- Bai, S., Kubelka, J., & Piri, M. (2020). Atomistic molecular dynamics simulations of surfactant-induced wettability alteration in crevices of calcite nanopores. *Energy & Fuels*, 34(3), 3135-3143.
- Bachari, Z., Isari, A. A., Mahmoudi, H., Moradi, S., & Mahvelati, E. H. (2019). Application of Natural Surfactants for Enhanced Oil Recovery-Critical Review. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 221(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/221/1/012039>
- Ballard, D. A., Chacón-Patiño, M. L., Qiao, P., Roberts, K. J., Rae, R., Dowding, P. J., Xu, Z., & Harbottle, D. (2020). Molecular Characterization of Strongly and Weakly Interfacially Active Asphaltenes by High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*, 34(11), 13966–13976. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02752>
- Ballard, D. A., Chacón-Patiño, M. L., Qiao, P., Roberts, K. J., Rae, R., Dowding, P. J., Xu, Z., & Harbottle, D. (2021). Correction to Molecular Characterization of Strongly and Weakly Interfacially Active Asphaltenes by High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 1496. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01496>
- Ballard, D. A., Pickering, J. H., Rosbottom, I., Tangparitkul, S., Roberts, K. J., Rae, R., ... & Harbottle, D. (2021). Molecular survey of strongly and weakly interfacially active asphaltenes: an intermolecular force field approach. *Energy & Fuels*, 35(21), 17424-17433.
- Bashir, A., Shari, A., & Rafati, R. (2022). A review of fluid displacement mechanisms in surfactant-based chemical enhanced oil recovery processes : Analyses of key influencing

factors. 19. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.11.021>

Beckstein, O., Denning, E. J., Perilla, J. R., & Woolf, T. B. (2009). Zipping and unzipping of adenylate kinase: atomistic insights into the ensemble of open↔ closed transitions. *Journal of molecular biology*, 394(1), 160-176.

Benisek, L. (2011). *Force fields and molecular dynamics simulations*. 12, 169–200.

Bi, J., Yang, F., Harbottle, D., Pensini, E., Tchoukov, P., Simon, S., Sjöblom, J., Dabros, T., Czarnecki, J., Liu, Q., & Xu, Z. (2015). Interfacial Layer Properties of a Polyaromatic Compound and its Role in Stabilizing Water-in-Oil Emulsions. *Langmuir*, 31(38), 10382–10391. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02177>

Castro, R., Pérez, R., Maya, G., Quintero, H., Jimenez, R., García, H., & Quintero, L. (2016). Polymer Flooding Process to Increase Recovery Factor. *GEORESURSY*, 18(4), 271-280.

Chacón-Patiño, M. L., Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2017). Advances in asphaltene petroleomics. part 1: asphaltenes are composed of abundant island and archipelago structural motifs. *Energy & fuels*, 31(12), 13509-13518.

Chacón-Patiño, M. L., Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2018). Advances in asphaltene petroleomics. Part 2: selective separation method that reveals fractions enriched in island and archipelago structural motifs by mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 32(1), 314-328.

Chacón-Patiño, M. L., Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2018). Advances in asphaltene petroleomics. Part 3. Dominance of island or archipelago structural motif is sample dependent. *Energy & Fuels*, 32(9), 9106-9120.

Chacón-Patiño, M. L., Smith, D. F., Hendrickson, C. L., Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2020). Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility

- Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. *Energy & Fuels*, 34(3), 3013-3030.
- Chang, C. C., Nowbahar, A., Mansard, V., Williams, I., Mecca, J., Schmitt, A. K., Kalantar, T. H., Kuo, T. C., & Squires, T. M. (2018). Interfacial Rheology and Heterogeneity of Aging Asphaltene Layers at the Water-Oil Interface. *Langmuir*, 34(19), 5409–5415. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00176>
- Chen, J., Chen, J., Zhong, C., Chen, S., Chen, B., Fang, S., & Xiang, W. (2017). Mesoscopic probes in asphaltenes nanoaggregate structure: from perpendicular to paralleled orientation at the water-in-oil emulsions interface. *RSC advances*, 7(61), 38193-38203.
- De León, J., Hoyos, B., & Cañas-Marín, W. (2015). Insights of asphaltene aggregation mechanism from molecular dynamics simulation. *Dyna*, 82(189), 39–44. <https://doi.org/10.15446/dyna.v82n189.41963>
- Dehaghani, A. H. S., Taleghani, M. S., Badizad, M. H., & Daneshfar, R. (2019). Simulation study of the Gachsaran asphaltene behavior within the interface of oil/water emulsion: a case study. *Colloids and Interface Science Communications*, 33(August), 100202. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2019.100202>
- Delamaide, E. (2020). *Is Chemical EOR Finally Coming of Age ? Chemical EOR projects in North America*. 20–22.
- Diner, C., Scott, D. E., Tykwinski, R. R., Gray, M. R., & Stryker, M. (2015). *Scalable, Chromatography-Free Synthesis of Alkyl-Tethered Pyrene- Based Materials. Application to First-Generation “ Archipelago Model ” Asphaltene Compounds*. <https://doi.org/10.1021/jo502650m>
- Dodda, L. S., De Vaca, I. C., Tirado-Rives, J., & Jorgensen, W. L. (2017). LigParGen web server:

- An automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands. *Nucleic Acids Research*, 45(W1), W331–W336. <https://doi.org/10.1093/nar/gkx312>
- Dodda, L. S., Vilseck, J. Z., Tirado-Rives, J., & Jorgensen, W. L. (2017). 1.14*CM1A-LBCC: Localized Bond-Charge Corrected CM1A Charges for Condensed-Phase Simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, 121(15), 3864–3870. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00272>
- Druetta, P., Raffa, P., & Picchioni, F. (2019). Chemical enhanced oil recovery and the role of chemical product design. *Applied Energy*, 252(January). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113480>
- Espinat, D., Fenistein, D., Barre, L., Frot, D., & Briolant, Y. (2004). *Effects of Temperature and Pressure on Asphaltenes Agglomeration in Toluene . A Light , X-ray , and Neutron Scattering Investigation*. 13, 1243–1249.
- Evdokimov, I. N., Fesan, A. A., & Losev, A. P. (2016). *New Answers to the Optical Interrogation of Asphaltenes : Complex States of Primary Aggregates from Steady-State Fluorescence Studies*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01943>
- Fajardo-Rojas, F., Alvarez Solano, O. A., Samaniuk, J. R., & Pradilla, D. (2021). Deviation from Equilibrium Thermodynamics of an Asphaltene Model Compound during Compression-Expansion Experiments at Fluid-Fluid Interfaces. *Langmuir*, 37(5), 1799–1810. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03151>
- Fajardo-Rojas, F., Pradilla, D., Alvarez Solano, O. A., & Samaniuk, J. (2020). Probing Interfacial Structure and Dynamics of Model and Natural Asphaltenes at Fluid-Fluid Interfaces. *Langmuir*, 36(27), 7965–7979. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01320>
- Fakher, S., Ahdaya, M., Elturki, M., & Imqam, A. (2019). Critical review of asphaltene properties

- and factors impacting its stability in crude oil. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(3), 1183–1200. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-00811-5>
- Fan, Y., Simon, S., & Sjöblom, J. (2010). Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil-water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366(1–3), 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.05.034>
- Fan Yang,† Plamen Tchoukov,† Erica Pensini,† Tadeusz Dabros,‡ Jan Czarnecki,† Jacob Masliyah, and Z. X. (2017). Asphaltene Subfractions Responsible for Stabilizing Water-in-Crude Oil Emulsions. Part 1: Interfacial Behaviors. *Energy and Fuels*, 31(9), 9179–9187. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01387>
- Farafonov, V. S., Lebed, A. V., & McHedlov-Petrosyan, N. O. (2017). Character of Localization and Microenvironment of Solvatochromic Reichardt's Betaine Dye in Sodium n-Dodecyl Sulfate and Cetyltrimethylammonium Bromide Micelles: Molecular Dynamics Simulation Study. *Langmuir*, 33(33), 8342–8352. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01737>
- Fossen, M., Kallevik, H., Knudsen, K. D., & Sjöblom, J. (2011). Asphaltenes precipitated by a two-step precipitation procedure. 2. Physical and chemical characteristics. *Energy and Fuels*, 25(8), 3552–3567. <https://doi.org/10.1021/ef200373v>
- Freer, E. M., & Radke, C. J. (2004). Relaxation of asphaltenes at the toluene/water interface: Diffusion exchange and surface rearrangement. *Journal of Adhesion*, 80(6), 481–496. <https://doi.org/10.1080/00218460490477143>
- Fujita, K., Liang, Y., Mizuhara, J., Masuda, Y., Kobayashi, K., Takabayashi, K., Iwama, H., & Yonebayashi, H. (2022). *Evaluation of Asphaltene Adsorption Free Energy at the Oil – Water Interface : Effect of Oil Solvents*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03545>

- Fu, L., Gu, F., Liao, K., Wen, X., Jiang, L., Li, X., ... & Shao, M. (2022). Molecular dynamics simulation of enhancing surfactant flooding performance by using SiO₂ nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 367, 120404.
- G – BioScience. (2016). CTAB (Hexadecyltrimethylammonium bromide): Safety Data Sheet. [Folleto]: https://cdn.gbiosciences.com/pdfs/msds/DG095_msds.pdf
- Gao, B., & Sharma, M. M. (2013). A family of alkyl sulfate gemini surfactants. 2. Water-oil interfacial tension reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.06>
- Gawel, I., Bociarska, D., & Biskupski, P. (2005). *Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua*. 295, 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.001>
- Gbadamosi, A. O., Junin, R., Manan, M. A., Agi, A., & Yusuff, A. S. (2019). An overview of chemical enhanced oil recovery: recent advances and prospects. *International Nano Letters*, 9(3), 171-202.
- Giraldo-Dávila, D., Chacón-Patiño, M. L., McKenna, A. M., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2018). Correlations between Molecular Composition and Adsorption, Aggregation, and Emulsifying Behaviors of PetroPhase 2017 Asphaltenes and Their Thin-Layer Chromatography Fractions. *Energy and Fuels*, 32(3), 2769–2780. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02859>
- Goual, L., Zhang, B., & Rahham, Y. (2021). *Nanoscale Characterization of Thin Films at Oil / Water Interfaces and Implications to Emulsion Stability*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03466>
- Gowers, R., Linke, M., Barnoud, J., Reddy, T., Melo, M., Seyler, S., Domański, J., Dotson, D., Buchoux, S., Kenney, I., & Beckstein, O. (2016). MDAnalysis: A Python Package for the

- Rapid Analysis of Molecular Dynamics Simulations. *Proceedings of the 15th Python in Science Conference, Scipy*, 98–105. <https://doi.org/10.25080/majora-629e541a-00e>
- Gray, M. R., Tykwinski, R. R., Stryker, M., & Tan, X. (2011). *Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes*. 3125–3134.
- Gray, M. R., & Yarranton, H. W. (2019). Quantitative Modeling of Formation of Asphaltene Nanoaggregates. *Energy and Fuels*, 33(9), 8566–8575. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02400>
- Guo, H., Zhang, M., Lyu, X., Xu, Y., Meng, E., Fu, H., Zhang, Y., & Song, K. (2022). Recent Advances of Alkali-Surfactant-Polymer ASP Flooding in China. *Proceedings - SPE Symposium on Improved Oil Recovery, 2022-April*. <https://doi.org/10.2118/209458-MS>
- Harbottle, D., Chen, Q., Moorthy, K., Wang, L., Xu, S., Liu, Q., Sjoblom, J., & Xu, Z. (2014). Problematic stabilizing films in petroleum emulsions: Shear rheological response of viscoelastic asphaltene films and the effect on drop coalescence. *Langmuir*, 30(23), 6730–6738. <https://doi.org/10.1021/la5012764>
- Headen, T. F., Boek, E. S., Jackson, G., Totton, T. S., & Müller, E. A. (2017). Simulation of Asphaltene Aggregation through Molecular Dynamics: Insights and Limitations. *Energy and Fuels*, 31(2), 1108–1125. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02161>
- Hemmati-Sarapardeh, A., Dabir, B., Ahmadi, M., Mohammadi, A. H., & Husein, M. M. (2018). Toward mechanistic understanding of asphaltene aggregation behavior in toluene: The roles of asphaltene structure, aging time, temperature, and ultrasonic radiation. *Journal of Molecular Liquids*, 264, 410–424. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.061>
- Hirasaki, G. J., Miller, C. A., & Puerto, M. (2011). Recent advances in surfactant EOR. *SPE Journal*, 16(4), 889–907. <https://doi.org/10.2118/115386-PA>

- Hollingsworth, S. A., & Dror, R. O. (2018). Molecular Dynamics Simulation for All. *Neuron*, 99(6), 1129–1143. <https://doi.org/10.1016/j.neuron.2018.08.011>
- Howe, A. M., Clarke, A., Mitchell, J., Staniland, J., Hawkes, L., & Whalan, C. (2015). Visualising surfactant enhanced oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 480, 449–461. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.08.032>
- Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics*, 14(1), 33-38.
- Inada, T., Koyama, T., Tomita, H., Fuse, T., Kuwabara, C., Arakawa, K., & Fujikawa, S. (2017). Anti-Ice Nucleating Activity of Surfactants against Silver Iodide in Water-in-Oil Emulsions. *Journal of Physical Chemistry B*, 121(27), 6580–6587. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02644>
- Isaac, O. T., Pu, H., Oni, B. A., & Samson, F. A. (2022). Surfactants employed in conventional and unconventional reservoirs for enhanced oil recovery—A review. *Energy Reports*, 8, 2806–2830. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.01.187>
- Jang, S. S., Shiang-Tai, L., Maiti, P. K., Blanco, M., Goddard, W. A., Shuler, P., & Tang, Y. (2004). Molecular dynamics study of a surfactant-mediated decane-water interface: Effect of molecular architecture of alkyl benzene sulfonate. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(32), 12130–12140. <https://doi.org/10.1021/jp048773n>
- Jeffrey, G. A., & Jeffrey, G. A. (1997). *An introduction to hydrogen bonding* (Vol. 12, p. 228). New York: Oxford university press.
- Jeribi, M., Almir-Assad, B., Langevin, D., Hénaut, I., & Argillier, J. F. (2002). Adsorption kinetics of asphaltenes at liquid interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256(2), 268–272. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8660>

- Jia, H., Lian, P., Leng, X., Han, Y., Wang, Q., Jia, K., Niu, X., Guo, M., Yan, H., & Lv, K. (2019). Mechanism studies on the application of the mixed cationic/anionic surfactant systems to enhance oil recovery. *Fuel*, 258(September), 116156. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116156>
- Jia, J., Li, J., Liang, Y., & Peng, B. (2022). Molecular Dynamics Study on Performance of Olefin Sulfonate at the Decane–Water Interface: Effect of Molecular Architecture. *Fuel*, 308(18), 122013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122013>
- Jian, C., Liu, Q., Zeng, H., & Tang, T. (2018). A Molecular Dynamics Study of the Effect of Asphaltenes on Toluene/Water Interfacial Tension: Surfactant or Solute? *Energy and Fuels*, 32(3), 3225–3231. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03926>
- Jian, C., Poopari, M. R., Liu, Q., Zerpa, N., Zeng, H., & Tang, T. (2016). Reduction of Water/Oil Interfacial Tension by Model Asphaltenes: The Governing Role of Surface Concentration. *Journal of Physical Chemistry B*, 120(25), 5646–5654. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03691>
- Jian, C., Tang, T., & Bhattacharjee, S. (2013). *Probing the Effect of Side-Chain Length on the Aggregation of a Model Asphaltene Using Molecular Dynamics Simulations*.
- Jiang, B., Zhang, R., Yang, N., Zhang, L., Sun, Y., Jian, C., Liu, L., & Xu, Z. (2019). *Molecular Mechanisms of Suppressing Asphaltene Aggregation and Flocculation by Dodecylbenzenesulfonic Acid Probed by Molecular Dynamics Simulations*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00821>
- Jorgensen, W. L., & Tirado-Rives, J. (2005). Potential energy functions for atomic-level simulations of water and organic and biomolecular systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(19), 6665–6670.

<https://doi.org/10.1073/pnas.0408037102>

Kamal, M. S., Hussein, I. A., & Sultan, A. S. (2017). Review on Surfactant Flooding: Phase Behavior, Retention, IFT, and Field Applications. *Energy and Fuels*, 31(8), 7701–7720.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00353>

Karatayev, M., Movkebayeva, G., & Bimagambetova, Z. (2019). Increasing utilisation of renewable energy sources: Comparative analysis of scenarios until 2050. In *Energy Security* (pp. 37-68). Palgrave Macmillan, Cham

Karpan, V. M., Volokitin, Y. I., Shuster, M. Y., Tigchelaar, W., Chmuzh, I. V., Koltsov, I. N., Tkachev, I. V., Van Batenburg, D. W., Faber, M. J., & Skripkin, A. (2014). West salym ASP pilot: Project front-end engineering. *SPE - DOE Improved Oil Recovery Symposium Proceedings*, 3, 1725–1734. <https://doi.org/10.2118/169157-ms>

Kiani, S., Jones, D. R., Alexander, S., & Barron, A. R. (2020). Journal of Colloid and Interface Science New insights into the interactions between asphaltene and a low surface energy anionic surfactant under low and high brine salinity. *Journal of Colloid And Interface Science*, 571, 307–317. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.018>

Kilpatrick, P. K. (2012). Water-in-crude oil emulsion stabilization: review and unanswered questions. *Energy & Fuels*, 26(7), 4017-4026.

Kirkwood, J. G., & Buff, F. P. (1951). The statistical mechanical theory of solutions. I. *The Journal of chemical physics*, 19(6), 774-77

Kokal, S. L., & Sayegh, S. G. (1995). *Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum*.

Kuznicki, T., Masliyah, J. H., & Bhattacharjee, S. (2008). Molecular dynamics study of model molecules resembling asphaltene-like structures in aqueous organic solvent systems. *Energy and Fuels*, 22(4), 2379–2389. <https://doi.org/10.1021/ef800057n>

- Leach, A. R., & Leach, A. R. (2001). *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson education
- Levitt, D. B., Dufour, S., Pope, G., Morel, D., & Gauer, P. (2012, February). Design of an ASP flood in a high-temperature, high-salinity, low-permeability carbonate. In *IPTC 2012: International Petroleum Technology Conference* (pp. cp-280). European Association of Geoscientists & Engineers.
- Li, Y., Li, H., Chen, S., Mbia, E., & Wu, K. (2019). The second critical capillary number for chemical flooding in low permeability reservoirs: Experimental and numerical investigations. *Chemical Engineering Science*, *196*, 202–213. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.11.00>
- Li, S., Liu, Y., Xue, L., & Zhu, D. (2022). Theoretical insight into the effect of polar organic molecules on heptane-water interfacial properties using molecular dynamic simulation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *212*(February), 110259. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110259>
- Li, W., Nan, Y., Wen, X., Wang, W., & Jin, Z. (2019). *Effects of Salinity and N - , S - , and O - Bearing Polar Components on Light Oil – Brine Interfacial Properties from Molecular Perspectives*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06600>
- Li, Y., Guo, Y., Bao, M., & Gao, X. (2011). Investigation of interfacial and structural properties of CTAB at the oil/water interface using dissipative particle dynamics simulations. *Journal of colloid and interface science*, *361*(2), 573-580.
- Li, X., Liu, D., Sun, H., & Li, X. (2022). *Effect of Oil-Displacing Agent Composition on Oil / Water Interface Stability of the Asphaltene-Rich ASP Flooding-Produced Water*. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02466>
- Li, Z., Kang, W., Yang, H., Zhou, B., Jiang, H., Liu, D., Jia, H., & Wang, J. (2022). Advances of

- supramolecular interaction systems for improved oil recovery (IOR). *Advances in Colloid and Interface Science*, 301(February), 102617. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102617>
- Lindahl, Abraham, Hess, & Spoel, van der. (2021). GROMACS Documentation. *GROMACS 2021.3 Manual*, 1–623.
- Liu, J., Zhao, Y., & Ren, S. (2015). Molecular dynamics simulation of self-aggregation of asphaltenes at an oil/water interface: Formation and destruction of the asphaltene protective film. *Energy and Fuels*, 29(2), 1233–1242. <https://doi.org/10.1021/ef5019737>
- Lobato, M. D., Gámez, F., Lago, S., & Pedrosa, J. M. (2017). The influence of the polarity of fractionated asphaltenes on their Langmuir-film properties. *Fuel*, 200, 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.059>
- Lv, G., Gao, F., Liu, G., & Yuan, S. (2017). The properties of asphaltene at the oil-water interface: A molecular dynamics simulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 515, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.066>
- Ma, J., Yang, Y., Li, X., Sui, H., & He, L. (2021a). Mechanisms on the stability and instability of water-in-oil emulsion stabilized by interfacially active asphaltenes: Role of hydrogen bonding reconstructing. *Fuel*, 297(April), 120763. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120763>
- Mahboob, A., Kalam, S., Kamal, M. S., Hussain, S. M. S., & Solling, T. (2022). EOR Perspective of microemulsions: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208(PA), 109312. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109312>
- Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., & Martínez, J. M. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of computational chemistry*, 30(13), 2157-2164.
- Massarweh, O., & Abushaikha, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: A

- review of recent advances. *Energy Reports*, 6, 3150–3178.
<https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.009>
- MDAnalysis User Guide. Calculating hydrogen bonds: the basics.
Recuperadode:<https://userguide.mdanalysis.org/stable/examples/analysis/README.html?highlight=hydrogen+bond>.
- Merino-Garcia, D., Murgich, J., & Andersen, S. I. (2004). Asphaltene self-association: Modeling and effect of fractionation with a polar solvent. *Petroleum Science and technology*, 22(7-8), 735-758.
- Mikami, Y., Liang, Y., Matsuoka, T., & Boek, E. S. (2013). *Molecular Dynamics Simulations of Asphaltenes at the Oil – Water Interface: From Nanoaggregation to Thin-Film Formation*.
- Mizuhara, J., Liang, Y., Masuda, Y., Kobayashi, K., Iwama, H., & Yonebayashi, H. (2020). Evaluation of Asphaltene Adsorption Free Energy at the Oil-Water Interface: Role of Heteroatoms. *Energy and Fuels*, 34(5), 5267–5280.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03864>
- Mohammed, I., Mahmoud, M., Al Shehri, D., El-Husseiny, A., & Alade, O. (2021). Asphaltene precipitation and deposition: A critical review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 197(August 2020), 107956. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107956>
- Mullins, O. C. (2010). *The Modified Yen Model* †. 6, 2179–2207.
<https://doi.org/10.1021/ef900975e>
- Mullins, O. C., Sabbah, H., Pomerantz, A. E., Andrews, A. B., Ruiz-morales, Y., Mostow, F., Mcfarlane, R., Goual, L., Lepkowicz, R., Cooper, T., Orbulescu, J., Leblanc, R. M., Edwards, J., & Zare, R. N. (2012). *Advances in Asphaltene Science and the Yen – Mullins Model*.
- Mullins, O., Pomerantz, A., & Zhang, Y. (2021). *SPE-206091-MS Asphaltenes : Fundamental*

Principles to Oilfield Applications Asphaltene Molecular Structure and Molecular Imaging.
1–28.

Munusamy, E., Luft, C. M., Pemberton, J. E., & Schwartz, S. D. (2018). Unraveling the Differential Aggregation of Anionic and Nonionic Monorhamnolipids at Air-Water and Oil-Water Interfaces: A Classical Molecular Dynamics Simulation Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 122(24), 6403–6416. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03037>

Negin, C., Ali, S., & Xie, Q. (2017). Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. *Petroleum*, 3(2), 197–211. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.007>

Nenningsland, A. L., Simon, S., & Sjöblom, J. (2014). Influence of Interfacial Rheological Properties on Stability of Asphaltene-Stabilized Emulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35(2), 231–243. <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.784196>

Niu, Z., Manica, R., Li, Z., He, X., Sjöblom, J., & Xu, Z. (2019a). Interfacial properties pertinent to W/O and O/W emulsion systems prepared using polyaromatic compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 575(May), 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.011>

Niu, Z., Manica, R., Li, Z., He, X., Sjöblom, J., & Xu, Z. (2019b). Interfacial properties pertinent to W/O and O/W emulsion systems prepared using polyaromatic compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 575, 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.011>

Niu, Z., Yue, T., He, X., & Manica, R. (2019). *Changing the Interface Between an Asphaltene Model Compound and Water by Addition of an EO – PO Demulsifier through Adsorption Competition or Adsorption Replacement.* <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00741>

Numin, M. S., Hassan, A., Jumbri, K., Ramli, A., & Borhan, N. (2022). Interfacial tension

- reduction mechanism by alkaline-surfactant-polymer at oil-water interface from experimental and molecular dynamics approaches. *Journal of Molecular Liquids*, 356, 119006. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119006>
- Pal, S., Mushtaq, M., Banat, F., & Al Sumaiti, A. M. (2018). Review of surfactant-assisted chemical enhanced oil recovery for carbonate reservoirs: challenges and future perspectives. *Petroleum Science*, 15(1), 77–102. <https://doi.org/10.1007/s12182-017-0198-6>
- Panchal, J. H., Kalidindi, S. R., & McDowell, D. L. (2013). Key computational modeling issues in Integrated Computational Materials Engineering. *CAD Computer Aided Design*, 45(1), 4–25. <https://doi.org/10.1016/j.cad.2012.06.006>
- Parra, J. G., Iza, P., Dominguez, H., Schott, E., & Zarate, X. (2020). Effect of Triton X-100 surfactant on the interfacial activity of ionic surfactants SDS, CTAB and SDBS at the air/water interface: A study using molecular dynamic simulations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603(July), 125284. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125284>
- Peng, B., Xiao, S., Wang, Y., Qu, Z., & Yuan, L. (2022). *On the synergistic effect of asphaltene and surfactant to reduce n -dodecane – water interfacial tension : insights from molecular dynamics simulations*. May. <https://doi.org/10.1080/08927022.2022.2072494>
- Poteau, S., Argillier, J. F., Langevin, D., Pincet, F., & Perez, E. (2005). Influence of pH on stability and dynamic properties of asphaltenes and other amphiphilic molecules at the oil-water interface. *Energy and Fuels*, 19(4), 1337–1341. <https://doi.org/10.1021/ef0497560>
- Pradilla, D., Simon, S., Sjöblom, J., Samaniuk, J., Skrzypiec, M., & Vermant, J. (2016). Sorption and Interfacial Rheology Study of Model Asphaltene Compounds. *Langmuir*, 32(12), 2900–2911. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00195>

- Qiao, P., Harbottle, D., Tchoukov, P., Masliyah, J., Sjoblom, J., Liu, Q., & Xu, Z. (2017). Fractionation of Asphaltenes in Understanding Their Role in Petroleum Emulsion Stability and Fouling. *Energy and Fuels*, 31(4), 3330–3337. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02401>
- Rahham, Y., Rane, K., & Goual, L. (2020a). Characterization of the Interfacial Material in Asphaltenes Responsible for Oil/Water Emulsion Stability. *Energy and Fuels*, 34(11), 13871–13882. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02656>
- Rahham, Y., Rane, K., & Goual, L. (2020b). Characterization of the Interfacial Material in Asphaltenes Responsible for Oil/Water Emulsion Stability. *Energy and Fuels*, 34(11), 13871–13882. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02656>
- Rahmati, M. (2021). Effects of heteroatom and aliphatic chains of asphaltene molecules on their aggregation properties in aromatics Solvents: A molecular dynamics simulation study. *Chemical Physics Letters*, 779(January), 138847. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138847>
- Ramírez, L., Moncayo-Riascos, I., Cortés, F. B., Franco, C. A., & Ribadeneira, R. (2021). Molecular dynamics study of the aggregation behavior of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules in n-heptane-toluene mixtures: Assessing the heteroatom content effect. *Energy and Fuels*, 35(4), 3119–3129. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04153>
- Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J., & Diaz, J. A. I. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86(9 SPEC. ISS.), 1216–1231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>
- Rashid, Z., Wilfred, C. D., Gnanasundaram, N., Arunagiri, A., & Murugesan, T. (2019). A comprehensive review on the recent advances on the petroleum asphaltene aggregation.

- Journal of Petroleum Science and Engineering*, 176(January), 249–268.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.01.004>
- Rapaport, D. C., & Rapaport, D. C. R. (2004). *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press.
- Razipour, M., Giri, M. S., & Majidian, N. (2021). IFT Assisted Enhancement of Asphaltene Stability in Light/Heavy Oil Using Surfactants. *Petroleum Chemistry*, 61(9), 1019–1026.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121090097>
- Razipour, M., Samipour Giri, M., & Majidian, N. (2020). Application of surfactants on asphaltene stability in heavy oil by interfacial tension approach. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 00(00), 1–13.
<https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1752332>
- RECO Cepsa Chemical for Enhanced Oil Recovery. (2022). RECODAS 185 Dialkylbenzene Sodium Sulfonate Technical Data Sheet. [Folleto]:
[https://chemicals.cepsa.com/stfls/chemicals/Ficheros/RECODAS%20185%20TDS%20Cepsa%20\(eng\).pdf](https://chemicals.cepsa.com/stfls/chemicals/Ficheros/RECODAS%20185%20TDS%20Cepsa%20(eng).pdf)
- Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2017). *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs*.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02873>
- Rowland, S. M., & Rodgers, R. P. (2018). *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03281>
- Roy, K., Kar, S., & Das, R. N. (2015). Understanding the Basics of QSAR for Applications in Pharmaceutical Sciences and Risk Assessment. In *Understanding the Basics of QSAR for*

- Applications in Pharmaceutical Sciences and Risk Assessment.*
<https://doi.org/10.1016/C2014-0-00286-9>
- Sabbah, H., Morrow, A. L., Pomerantz, A. E., & Zare, R. N. (2011). *Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture of Asphaltenes.* 1597–1604.
- Sagir, M., Mushtaq, M., Tahir, M. S., & Bilal, M. (n.d.). *Surfactants for Enhanced Oil Recovery Applications.*
- Samaniuk, J. R., Hermans, E., Verwijlen, T., Pauchard, V., & Vermant, J. (2015). Soft-Glassy Rheology of Asphaltenes at Liquid Interfaces. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36(10), 1444–1451. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1022654>
- Samui, P., Roy, S. S., & Balas, V. E. (Eds.). (2017). *Handbook of neural computation.* Academic Press
- Santos Silva, H., Alfarra, A., Vallverdu, G., Bégué, D., Bouyssiere, B., & Baraille, I. (2019). Asphaltene aggregation studied by molecular dynamics simulations: role of the molecular architecture and solvents on the supramolecular or colloidal behavior. *Petroleum Science*, 16(3), 669–684. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-0321-y>
- Scheiner, S. (1997). A Theoretical Perspective.pdf. In *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective. Topics in Physical Chemistry.*
- Schuler, B., Zhang, Y., Liu, F., Pomerantz, A. E., Andrews, A. B., Gross, L., Pauchard, V., Banerjee, S., & Mullins, O. C. (2020). Overview of asphaltene nanostructures and thermodynamic applications. *Energy and Fuels*, 34(12), 15082–15105. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00874>
- Sedghi, M., Goual, L., Welch, W., & Kubelka, J. (2013). Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics. *Journal of Physical Chemistry B*,

117(18), 5765–5776. <https://doi.org/10.1021/jp401584u>

Seng, L. Y., Al-Shaikh, M., & Hascakir, B. (2020). Intermolecular interaction between heavy crude oils and surfactants during surfactant-steam flooding process. *ACS Omega*, 5(42), 27383–27392. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00193>

Seng, L. Y., & Hascakir, B. (2020). Surfactant flooding performance for a Canadian bitumen recovery: Effect of polarity. *Society of Petroleum Engineers - SPE Canada Heavy Oil Conference 2020, CHOC 2020*. <https://doi.org/10.2118/199915-ms>

Seng, L. Y., & Hascakir, B. (2021). Role of intermolecular forces on surfactant-steam performance into heavy oil reservoirs. *SPE Journal*, 26(4), 2318–2323. <https://doi.org/10.2118/201513-PA>

Shahbazi, E., Moradzadeh, A., Khandoozi, S., & Riazi, M. (2022). Experimental investigation of the controversial effects of a cationic surfactant with brine on spontaneous imbibition of an asphaltenic crude oil. *Journal of Molecular Liquids*, 362, 119687. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119687>

Sharma, S. (Ed.). (2019). *Molecular dynamics simulation of nanocomposites using BIOVIA materials studio, lammmps and gromacs*. Elsevier

Sheng, J. (2010). *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*. Gulf Professional Publishing.

Sheng, J. J. (2015). Status of surfactant EOR technology. *Petroleum*, 1(2), 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2015.07.003>

Sheremata, J. M., Gray, M. R., Dettman, H. D., & McCaffrey, W. C. (2004). Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes. *Energy and Fuels*, 18(5), 1377–1384. <https://doi.org/10.1021/ef049936+>

- Sheu, E. Y., Tar, M. De, & Storm, D. A. (1992). *Interfacial properties of asphaltenes*. *71*, 1277–1281.
- Shi, P., Zhang, H., Lin, L., Song, C., Chen, Q., & Li, Z. (2018). Molecular dynamics simulation of four typical surfactants at oil/water interface. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *39*(9), 1258–1265. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1392319>
- Simon, Sébastien, Ruwoldt, J., & Sjöblom, J. (2020). A critical update of experimental techniques of bulk and interfacial components for fluid characterization with relevance to well fluid processing and transport. *Advances in Colloid and Interface Science*, *277*, 102120. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102120>
- Simon, Sébastien, Jestin, J., Palermo, T., & Barre, L. (2009). Relation between solution and interfacial properties of asphaltene aggregates. *Energy and Fuels*, *23*(1), 306–313. <https://doi.org/10.1021/ef800548b>
- Singh, V., Patra, S., Murugan, N. A., Toncu, D. C., & Tiwari, A. (2022). Recent trends in computational tools and data-driven modeling for advanced materials. *Materials Advances*, 4069–4087. <https://doi.org/10.1039/d2ma00067a>
- Sjöblom, J., Aske, N., Auflem, I. H., Brandal, Ø., Havre, T. E., Sæther, Ø., Westvik, A., Johnsen, E. E., & Kallevik, H. (2003). Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, *100–102*(SUPPL.), 399–473. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00066-0)
- Sjöblom, J., Simon, S., & Xu, Z. (2015). Model molecules mimicking asphaltenes. *Advances in Colloid and Interface Science*, *218*, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.01.002>
- Smith, P., Ziolek, R. M., Gazzarrini, E., Owen, D. M., & Lorenz, C. D. (2019). On the interaction

- of hyaluronic acid with synovial fluid lipid membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(19), 9845–9857. <https://doi.org/10.1039/c9cp01532a>
- Song, S., Zhang, H., Sun, L., Shi, J., Cao, X., & Yuan, S. (2018). *Molecular Dynamics Study on Aggregating Behavior of Asphaltene and Resin and Emulsified Heavy Oil Droplets with SDS*. *Molecular Dynamics Study on Aggregating Behavior of Asphaltene and Resin in Emulsified Heavy Oil Droplets with*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03258>
- Spiecker, P. M., & Kilpatrick, P. K. (2004). Interfacial rheology of petroleum asphaltenes at the oil-water interface. *Langmuir*, 20(10), 4022–4032. <https://doi.org/10.1021/la0356351>
- Standnes, D. C., & Austad, T. (2000). Wettability alteration in chalk: 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 28(3), 123-143.
- Stanford, L. A., Rodgers, R. R., Marshall, A. G., Czarnecki, J., Wu, X. A., & Taylor, S. (2007). Detailed elemental compositions of emulsion interfacial material versus parent oil for nine geographically distinct light, medium, and heavy crude oils, detected by negative- and positive-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonan. *Energy and Fuels*, 21(2), 973–981. <https://doi.org/10.1021/ef060292a>
- Subramanian, S., Simon, S., Gao, B., & Sjöblom, J. (2016). Asphaltene fractionation based on adsorption onto calcium carbonate: Part 1: Characterization of sub-fractions and QCM-measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 495, 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.02.011>
- Sun, H., Li, X., Liu, D., & Li, X. (2021). Synergetic adsorption of asphaltenes and oil displacement surfactants on the oil-water interface: Insights on stabilization mechanism of the interfacial film. *Chemical Engineering Science*, 245, 116850. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116850>

- Sun, X., Zeng, H., & Tang, T. (2021). Effect of non-ionic surfactants on the adsorption of polycyclic aromatic compounds at water/oil interface: A molecular simulation study. *Journal of Colloid and Interface Science*, *586*, 766–777. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.146>
- Sztukowski, D. M., & Yarranton, H. W. (2005). *Rheology of Asphaltene - Toluene / Water Interfaces*. *30*, 11651–11658.
- Tanaka, R., Sato, E., Hunt, J. E., Winans, R. E., Sato, S., & Takanohashi, T. (2004). Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering. *Energy and Fuels*, *18*(4), 1118–1125. <https://doi.org/10.1021/ef034082z>
- Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., in 't Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D., Shan, R., Stevens, M. J., Tranchida, J., Trott, C., & Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, *271*, 108171. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>
- Tirjoo, A., Bayati, B., Rezaei, H., & Rahmati, M. (2019a). Molecular dynamics simulation of the effect of ions in water on the asphaltene aggregation. *Journal of Molecular Liquids*, *277*, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.067>
- Tirjoo, A., Bayati, B., Rezaei, H., & Rahmati, M. (2019b). Molecular dynamics simulations of asphaltene aggregation under different conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *177*(November 2018), 392–402. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.02.041>
- Verruto, V. J., Le, R. K., & Kilpatrick, P. K. (2009). Adsorption and molecular rearrangement of amphoteric species at oil-water interfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, *113*(42), 13788–13799. <https://doi.org/10.1021/jp902923j>
- Volokitin, Y., Shuster, M., Karpan, V., Koltsov, I., Mikhaylenko, E., Bondar, M., Podberezny,

- M., Rakitin, A., Van Batenburg, D. W., Parker, A. R., de Kruijf, S., Southwick, J. G., De Reus, J., van denPol, E., van der Heyden, F. H. J., Boels, L., Wever, D. A. Z., & Brewer, M. (2018). Results of alkaline-surfactant-polymer flooding pilot at west salym field. *Society of Petroleum Engineers - SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia 2018, 2018-March*.
<https://doi.org/10.2118/190382-ms>
- Wang, Y., Cheng, T., & Zhou, G. (2022). Study on the Mechanism of Asphaltenes Reducing Oil-Water Interfacial Tension. *Chemical Research in Chinese Universities*, 38(2), 616-621.
- Wang, Z., Xu, Y., Liu, Y., Liu, X., & Rui, Z. (2020). Molecular Dynamics-Based Simulation on Chemical Flooding Produced Emulsion Formation and Stabilization: A Critical Review. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45(9), 7161–7173.
<https://doi.org/10.1007/s13369-020-04840-9>
- Xu, Y., Wang, Z., Han, X., Hong, J., & Wang, Y. (2022). Impact of sodium dodecyl benzene sulfonate concentration on the stability of the crude oil–mineral water interfacial film: A molecular dynamics simulation study. *Energy & Fuels*, 36(8), 4358-4369.
- Xu, J., Zhang, Y., Chen, H., Wang, P., Xie, Z., Yao, Y., ... & Zhang, J. (2013). Effect of surfactant headgroups on the oil/water interface: An interfacial tension measurement and simulation study. *Journal of Molecular Structure*, 1052, 50-56.
- Xue, C., Qu, G., Han, Y., Li, S., Gao, X., & Ding, W. (2016). Molecular dynamics simulations of sulfobetaine-type zwitterionic surfactant at the decane/water interface. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(10), 1480-1485.
- Yang, F., Tchoukov, P., Dettman, H., Teklebrhan, R. B., Liu, L., Dabros, T., Czarnecki, J., Masliyah, J., & Xu, Z. (2015). Asphaltene Subfractions Responsible for Stabilizing Water-in-Crude Oil Emulsions. Part 2: Molecular Representations and Molecular Dynamics

- Simulations. *Energy and Fuels*, 29(8), 4783–4794.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00657>
- Yang, Y. Q., Li, L., Wang, X., Fu, Y. Q., He, X. Q., Zhang, S. L., & Guo, J. X. (2020). A surfactant for enhanced heavy oil recovery in carbonate reservoirs in high-salinity and high-temperature conditions. *Energies*, 13(17), 4525
- Yang, Y., Headen, T. F., Zhang, J., & Hoepfner, M. P. (2021). Solvent Effects on the Structure of Petroleum Asphaltenes. *Energy & Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01851>
- Yang, Y., Ma, Z., Xia, F., & Li, X. (2020). Adsorption behavior of oil-displacing surfactant at oil/water interface: Molecular simulation and experimental. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101292.
- Yarranton, H. W., Sztukowski, D. M., & Urrutia, P. (2007). Effect of interfacial rheology on model emulsion coalescence. I. Interfacial rheology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(1), 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.071>
- Yarranton, H. W., Urrutia, P., & Sztukowski, D. M. (2007). Effect of interfacial rheology on model emulsion coalescence. II. Emulsion coalescence. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(1), 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.098>
- Yaseen, S., & Mansoori, G. A. (2018). Asphaltene aggregation due to waterflooding (A molecular dynamics study). *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 170(March), 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.043>
- Yuan, J., Elektorowicz, M., Chen, Z., Abdulmoseen, G., Vakili, M., Zhong, L., Wang, B., Zhu, J., & Wu, Y. (2019). Journal of Molecular Graphics and Modelling Simulation and computer modeling of asphaltene in different solvents on oil-water interfaces using a molecular dynamic methodology. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 93, 107450.

<https://doi.org/10.1016/j.jmngm.2019.107450>

Zhang, H., Liu, S., Wang, X., Yuan, S., & Yuan, S. (2022). Molecular dynamics study on emulsified oil droplets with nonionic surfactants. *Journal of Molecular Liquids*, 346, 117102.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117102>

Zhang, S., Zhang, L., Lu, X., Shi, C., Tang, T., Wang, X., Huang, Q., & Zeng, H. (2018). Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature. *Fuel*, 212(August 2017), 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.051>

Zhou, He, Cao, X. long, Guo, L. L., Guo, Z. Y., Liu, M., Zhang, L., Zhang, L., & Zhao, S. (2018). Studies on the interfacial dilational rheology of films containing heavy oil fractions as related to emulsifying properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 541(January), 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.032>

Zhou, Honggang. (2003). *Reversible Description of Asphaltene Colloidal Association*. 40–47.

Zhou, W., Jiang, L., Liu, X., Hu, Y., & Yan, Y. (2022). Molecular insights into the effect of anionic-nonionic and cationic surfactant mixtures on interfacial properties of oil-water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 637, 128259.

Zhou, K., & Liu, B. (2022). *Molecular Dynamics Simulation: Fundamentals and Applications*. Academic Press.

Apéndice

Apéndice A. Lista de surfactantes encontrados en bibliometría internacional.

Tabla A1.

Listado de surfactantes encontrados en bibliometría internacional.

Tipo de Surfactante	Surfactante	No. Ocurrencias
Aniónico	Sodium dodecyl sulfate	116
	Sodium dodecylbenzene sulfonate	40
	Internal olefin sulfonate	24
	Alkyl benzene sulfonate	22
	Alpha olefin sulfonate	17
	Methyl ester sulfonate	14
	Petroleum sulfonate	14
	Sodium dodecyl sulfonate	14
	Sodium lignosulfonate	14
	Alcohol alkoxy sulfate	2
	Alcohol ether carboxylate	2
	Alkyl ether carboxylate	2
	Alcohol ethoxylate sodium hydroxypropyl sulfonate	1
	Alkyl glyceryl ether sulfonate	1
	Alkyl polyoxyethylene ether sulfonate	1
	Perflouroctylsulfonate	1
Catiónico	Cetyl trimethyl ammonium bromide	34
	Dodecyl trimethyl ammonium bromide	15
	Didodecyl dimethyl ammonium bromide	5
	Dodecyl trimethyl ammonium chloride	5
	Hexadecyl trimethyl ammonium bromide	4
	1 Dodecyl 3 methyl ammonium chloride	3
	Cetyl trimethyl ammonium chloride	2
	Methyl limidazolium chloride	2

No – iónico	Octadecyl trimethyl ammonium chloride	1
	Choline chloride	1
	Triton X – 100	37
	Tergitol 15 -s -7	11
	Tween 20	7
	Alkyl polyglycosides	5
	Nonyphenol ethoxylates	3
	Span - 80	3
Anfótero	Triton X - 405	1
	Cocoamidopropyl betaine	2
	Alkyl carboxyl betaine	1
	Alkyl hydroxyl sulfobetaine	1
	Didococonut alcohol polyoxyethylene	1
	Didodecylmethyl carboxyl betaine	1
	Didodecylmethyl hydroxyl sulfobetaine	1
	Didodecyl polyoxyethylene n ether methyl carboxyl betaine	1
	Fatty amine polyoxyethylene ether diethyl disulfonate	1
	Guerbet betaine	1
Lauryl betaine	1	

Apéndice B. Características de crudo y salmueras utilizadas durante la evaluación de la eficacia de los surfactantes SDS, SDBS, CTAB y TX – 100 en reducir la tensión interfacial.

Tabla B.1

Características de las muestras de crudo

Hidrocarburo	°API	TAN [mg KOH/g]	TBN [mg KOH/g]	Saturados [%wt]	Aromáticos [%wt]	Asfaltenos [%wt]	Resinas [%wt]	Resinas/Asfaltenos
I	19.2	0.46	2.55	43.37	40	7.71	10.09	1.34
II	20	0.42	2.37	43.5	35.6	8	12.9	1.61

III	27.3	0.2	2.44	42.68	40.69	9	7.63	0.85
IV	31.9	0.18	1.13	61.42	31.95	0.56	6.07	10.84
V	32.3	0.14	2.22	43.37	40.0	7.53	10.09	1.34

Tabla B.2

Análisis elemental de la fracción de asfaltenos y resinas de cada una de las muestras de crudo.

Átomo	Crudo I		Crudo II		Crudo III		Crudo IV		Crudo V	
	Asfalteno	Resina	Asfalteno	Resina	Asfalteno	Resina	Asfalteno	Resina	Asfalteno	Resina
C	80.37	81.95	78.6	82.27	81.8	77.0	82.63	81.05	75.5	77.47
H	7.2	11	7.3	11.28	6.9	9.4	7.09	12.0	7.31	8.81
N	0.81	0.13	0.79	0.07	1.8	1.8	0.91	0.0	1.81	4.89
S	9.14	4.43	9.05	4.83	3.9	3.4	6.45	1.62	3.40	3.88
O	2.48	2.49	4.26	1.55	5.6	8.5	2.92	5.33	11.98	4.95
H/C	1.07	1.61	1.11	1.65	1.02	1.46	1.03	1.78	1.16	1.36

Tabla B.3

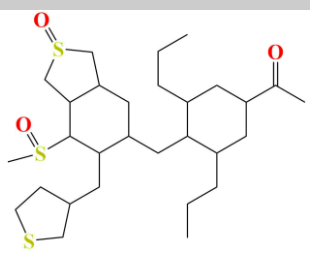
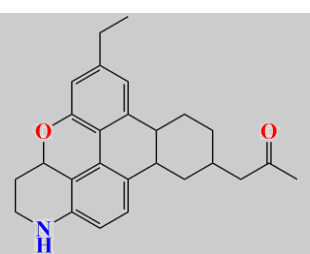
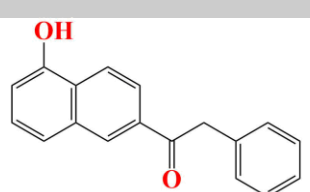
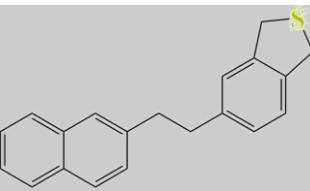
Composición de las salmueras

Fuerza iónica	Na^+ [ppm]	Cl^- [ppm]	Mg^{2+} [ppm]	Ca^{2+} [ppm]	SO_4^{2-} [ppm]	TDS [ppm]
0.1	1545	2788	200	56	375	4964
0.8	12356	22305	1600	450	3000	39711

Apéndice C. Resultados de simulaciones de caracterización a condiciones de yacimiento

En la tabla C.1 se resumen los sistemas simulados en la sección de caracterización de la actividad interfacial a condiciones de yacimiento ($T = 313.15 [K]$, $P = 59 [atm]$).

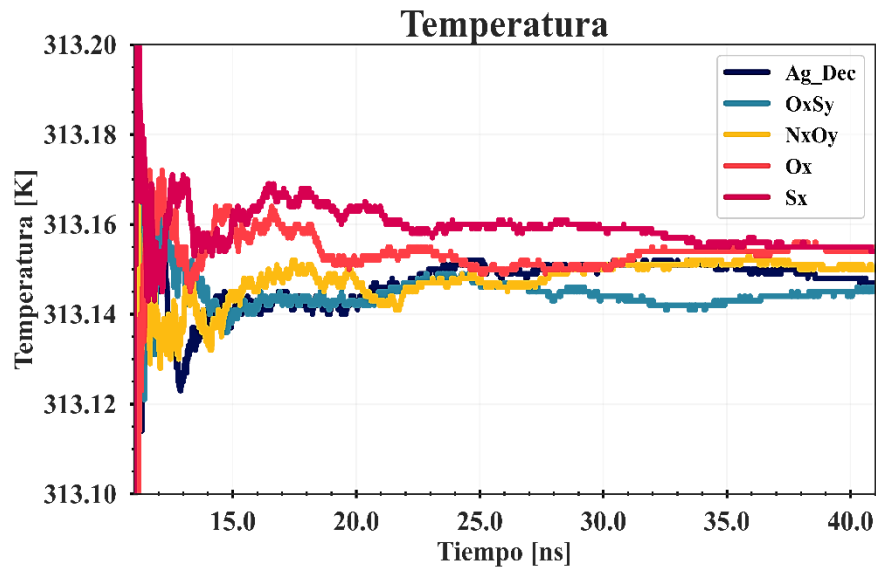
Tabla C.1 Resumen y descripción de las simulaciones realizadas durante la caracterización de asfaltenos interfacialmente activos.

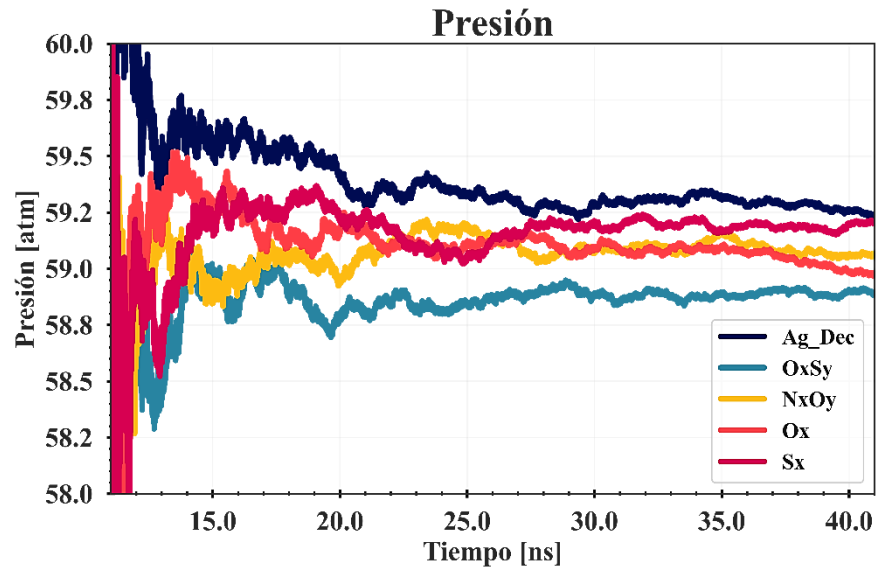
Nomenclatura	Sistema	Peso molecular [g/mol]	Formula química	Estructura
Ag_Dec O_xS_y	Agua – Decano 5 moléculas de O_xS_y	542.901	$C_{29}H_{50}O_3S_3$	
N_xO_y	5 moléculas de N_xO_y	387.514	$C_{26}H_{29}NO_2$	
O_x	5 moléculas de O_x	262.303	$C_{18}H_{14}O_2$	
S_x	5 moléculas de S_x	290.422	$C_{20}H_{18}S$	

C.1 Estabilización de los sistemas O_xS_y , N_xO_y , O_x y S_x a condiciones de yacimiento

En la figura C.1 se exhiben los resultados de temperatura y presión de yacimiento para el rango de tiempo entre 11 – 41 [ns]. Bajo las condiciones de simulación el termostato y baróstato Nose – Hoover es adecuado para alcanzar condiciones de equilibrio.

Figura C.1 Estabilización de temperatura y presión para simulaciones de prueba a condiciones ambiente.

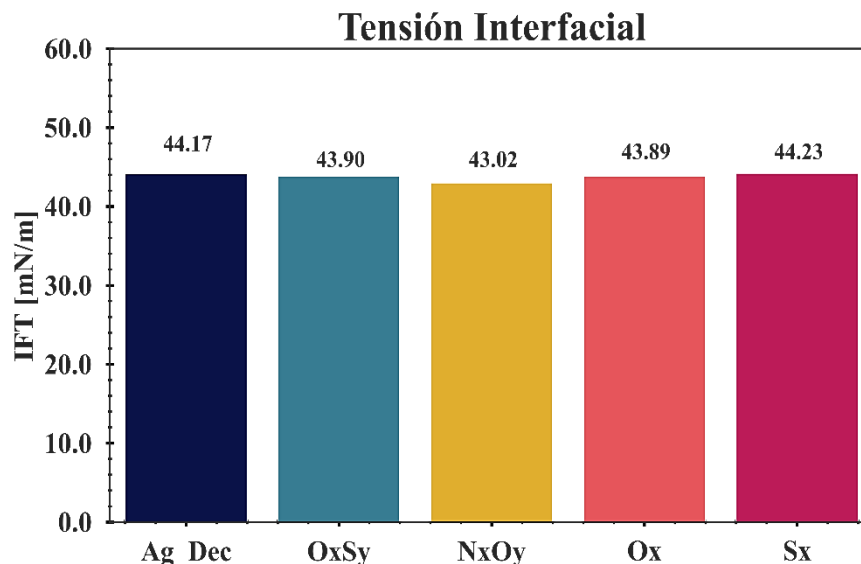




C.2 Tensión interfacial de Agua – Decano, O_xS_y , N_xO_y , O_x y S_x a condiciones de yacimiento

Pese al aumento de la presión y temperatura la tensión interfacial no varía significativamente al compararla con los resultados a condiciones ambiente. De igual manera, la concentración de asfaltenos en la interfase al parecer es insuficiente como para reducir la tensión interfacial de manera significativa al compararla con la tensión interfacial para el sistema base (agua – decano).

Figura C.2 Resultados de tensión interfacial sistemas de caracterización

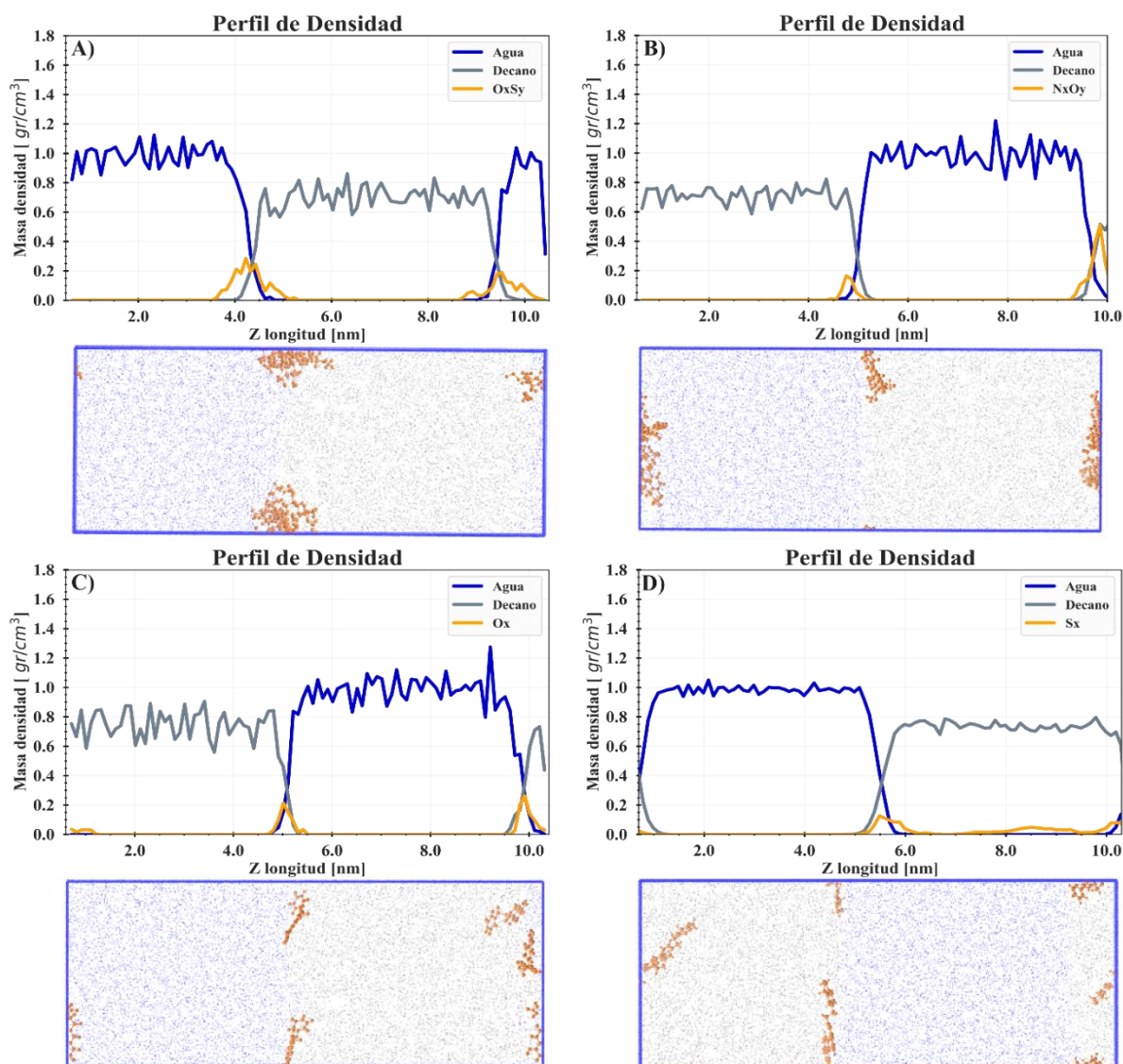


C.3 Morfología de la interfase para sistemas con asfaltenos O_xS_y , N_xO_y , O_x y S_x

C.3.1 Perfiles de densidad para asfaltenos O_xS_y , N_xO_y , O_x y S_x

En la figura C.3 se observa que las moléculas de agua y decano se trasladaron de su posición original. No obstante, el comportamiento observado no compromete la actividad interfacial de los asfaltenos ni los resultados de cada simulación. Se puede observar que los asfaltenos O_xS_y , N_xO_y y O_x migran completamente hacia la interfase, bajo diferentes estructuras de agregación. Mediante análisis visual se observa un comportamiento similar al de los asfaltenos a condiciones ambiente, caracterizándose los asfaltenos O_xS_y por al parecer presentar mayor tendencia a la agregación, seguida por los asfaltenos N_xO_y y O_x , sin embargo, esta tendencia debe de ser comprobada con la energía de interacción asfalto – asfalto. Para los asfaltenos S_x se observa que algunos de ellos se mantienen en la región *bulk* del decano.

Figura C.3 Perfiles de densidad e instantáneas para asfaltenos al final de la simulación para asfaltenos A) O_xS_y B) N_xO_y C) O_x D) S_x .

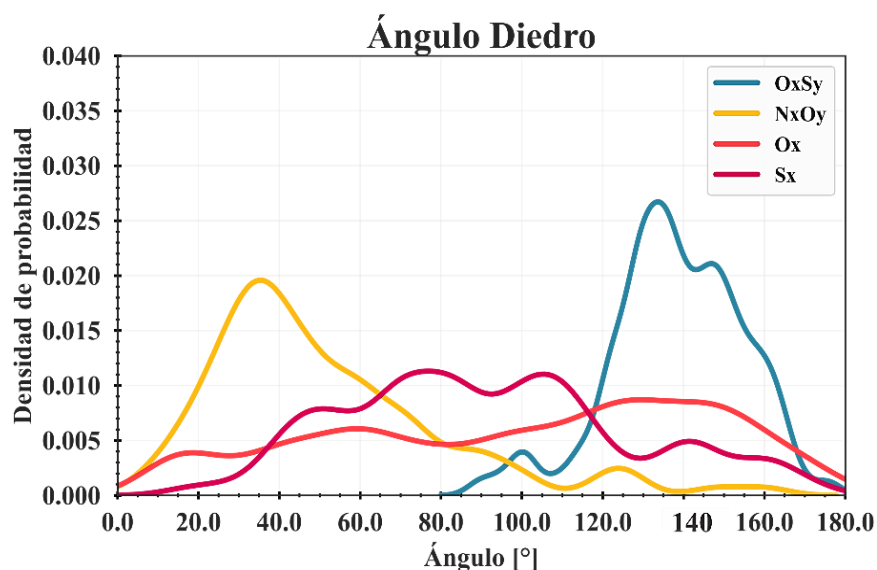


C.3.2 Orientación de los asfaltenos adsorbidos en la interfase

A condiciones de yacimiento los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y exhiben una tendencia a orientarse casi paralelos a la interfase con ángulos de 40° y 30° respectivamente. Los asfaltenos O_x no exhiben una orientación preferencial y al examinar la distribución de probabilidad de

orientación para los asfaltenos S_x aumentó la probabilidad de que estos se ubiquen perpendiculares a la interfase entre los 70° - 110° (ver figura C.4).

Figura C.4 Probabilidad de perpendicularidad de asfaltenos con respecto a interfase



C.3.3 Orientación Conformación de la interfase

En la tabla C.2 se exponen los resultados de concentración de asfaltenos en la interfase en términos de la relación área/molécula y la cobertura interfacial. Teniendo en cuenta que en las simulaciones solo se varió la presión y temperatura los cambios asociados en la relación área/molécula solo obedecen a las modificaciones en el área interfacial de la caja bajo las condiciones termodinámicas de la simulación. En este orden de ideas, no se distinguen diferencias significativas para la relación área/molécula al compararla con los resultados obtenidos a condiciones ambiente. Del mismo modo, para todas las cajas de simulación la concentración de asfaltenos en la interfase es insuficiente como para formar interfases del tipo *liquid expanded*. Bajo las concentraciones interfaciales simuladas no es posible lograr la reducción de la tensión interfacial entre el agua y el decano de manera significativa.

El aumento de la temperatura y la presión del sistema ocasiona reducción en la capacidad de los asfaltenos para reducir las interacciones entre las moléculas de agua y decano de acuerdo con los resultados de cobertura interfacial, por lo que se espera que las energías de formación interfacial a condiciones de yacimiento sean mayores en comparación con las obtenidas a condiciones ambiente

Tabla C.2 Concentración de asfaltenos en la interfase.

Tipo de asfalto	Área/molécula [$nm^2/molecula$]	Cobertura Interfacial CI [%]
O_xS_y	5.63	12.60
N_xO_y	5.96	15.89
O_x	5.51	7.97
S_x	9.13	6.86

C.4 Energías de interacción, energía de formación interfacial y número de puentes de hidrógeno de sistemas con asfaltenos O_xS_y , N_xO_y , O_x y S_x

En la tabla C.3 se exponen la energía de interacción asfalto – asfalto, asfalto – agua, energía de formación interfacial y número de puentes de hidrógeno formados entre heteroátomos de los asfaltenos y las moléculas de agua.

A condiciones de yacimiento los asfaltenos con mayor tendencia a la agregación son los: $O_xS_y > N_xO_y$, con un aumento en la tendencia a la agregación para los asfaltenos O_xS_y pasando de energías de interacción asfalto – asfalto de $-224.97 [kJ/mol]$ a $-272.01 [kJ/mol]$. El aumento de la tendencia a la agregación para asfaltenos dispersos con el aumento de la temperatura ya había sido descrito por (Yuan Yang et al., 2021). Para los asfaltenos N_xO_y , O_x y S_x los cambios

en la energía de interacción asfalto – asfalto no son significativo predominando para los últimos dos la energía de repulsión.

Con respecto a la energía de interacción asfalto – agua no hay cambios significativos para los asfaltenos N_xO_y y O_x , mientras que para los asfaltenos O_xS_y y S_x se distingue una reducción en las interacciones con las moléculas de agua.

No se observan cambios en la formación de puentes de hidrógeno, manteniendo la misma tendencia y si existe un aumento en la energía de formación interfacial para todas las cajas de simulación.

Tabla C.3 Resultados de energías de interacción, energías de formación interfacial y número de puentes de hidrógeno.

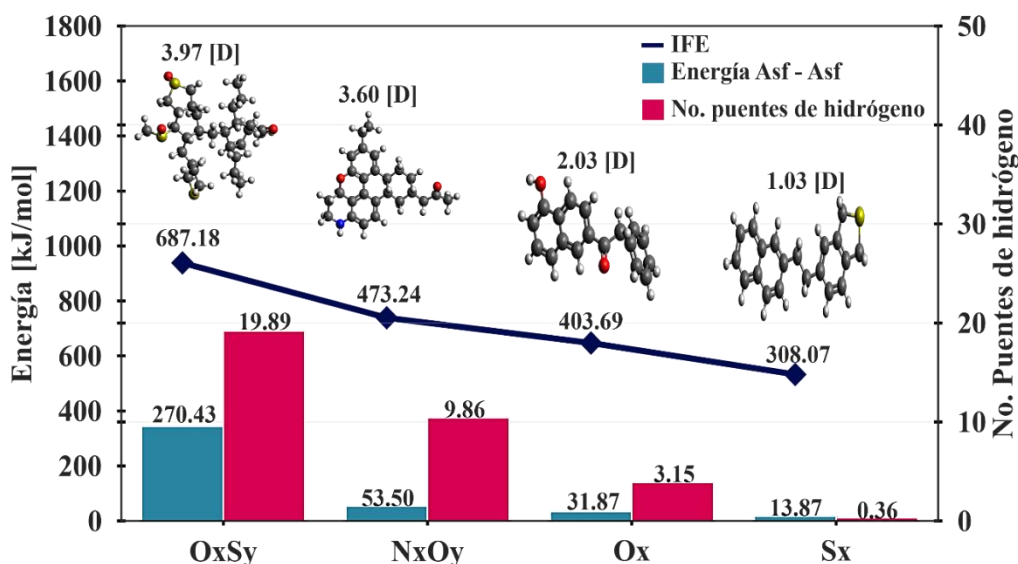
Sistema	Asf – Asf [kJ/mol]	Asf – Agua [kJ/mol]	IFE [kJ/mol]	Puentes de hidrógeno
O_xS_y	-272.01	-270.43	-687.18	19.89
N_xO_y	-22.52	-53.50	-473.24	9.86
O_x	4.99	-31.87	-403.69	3.15
S_x	6.33	-13.87	-308.07	0.36

Nota. Los términos utilizados en esta tabla hacen referencia a Asf -Asf: energía de interacción entre asfaltenos. Asf – Agua: energía de interacción entre asfaltenos y el agua. IFE: Energía de formación interfacial.

Al examinar los resultados presentados en la figura C.5 se destaca que con el aumento de la temperatura y presión los asfaltenos O_xS_y siguen siendo aquellos con menor IFE, mayor energía de interacción asfalto – agua y mayor cantidad de puentes de hidrógeno formados con las moléculas de agua, seguidos por los asfaltenos N_xO_y , O_x y S_x . Del mismo modo, como ocurre con los resultados a condiciones ambiente no se encuentra una relación entre la IFE y la cobertura interfacial para los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y , lo cual podría obedecer a tendencia a la agregación

superior de los asfaltenos O_xS_y permitiendo mayor espacio disponible para que las moléculas de agua y decano interactúan y por lo tanto una menor cobertura interfacial que las interfases con asfaltenos N_xO_y pese a un menor valor de energía de formación interfacial.

Figura C.5 Relación entre la polaridad de los asfaltenos con la energía de formación interfacial, número de puentes de hidrogeno y energía de interacción asfalteno – agua.



Nota. Se presenta la energía de interacción asfalteno – asfalteno y energía de formación interfacial en valor absoluto.

A condiciones de yacimiento se observa con valores de IFE/área de la misma tendencia 24.40, 16.91, 14.64, 11.24 $[kJ/mol * nm^2]$ para los sistemas O_xS_y , N_xO_y , O_x y S_x

En la figura C.6 se presentan los resultados para la distancia probable entre los heteroátomos de los asfaltenos y las moléculas de agua. Al comparar los resultados obtenidos a condiciones ambiente no se evidencian diferencias considerables en la incidencia de los heteroátomos al contribuir a la probabilidad para la formación de puentes de hidrógeno con el agua.

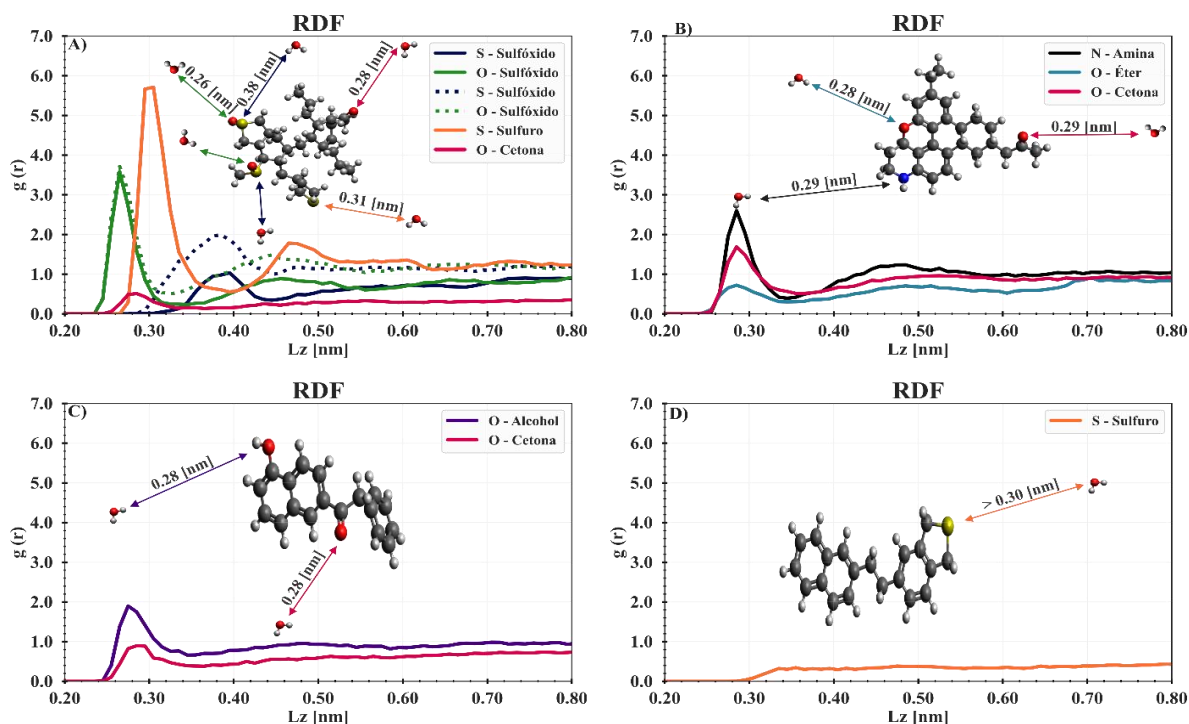
Para el asfalteno O_xS_y se aprecia que el azufre del grupo sulfuro y los oxígenos de los grupos sulfóxido y cetona contribuyen a la formación de los puentes de hidrógeno encontrándose a 0.31 [nm], 0.28 [nm] y 0.26 [nm] respectivamente.

Para el asfalteno N_xO_y el oxígeno del grupo éter se encuentra a 0.28 [nm] y a una menor probabilidad en comparación al oxígeno de la cetona y al nitrógeno del grupo amina, los cuales se encuentran a 0.29 [nm] de las moléculas de agua.

Los oxígenos del grupo alcohol y el grupo cetona de los asfaltenos O_x se encuentran a una distancia de aproximadamente 0.28 [nm], sin embargo, la probabilidad de que se encuentren a esta distancia es pequeña.

El único heteroátomo presente en el asfaltenos S_x se encuentran a una distancia superior a los 0.3 [nm] por lo que se podría inferir que solo una fracción mínima de estos contribuye a la formación de los puentes de hidrógeno, lo cual es congruente con los resultados presentados de número de puentes de hidrógeno formados.

Figura C.6 Distancia probable entre heteroátomos de los asfaltenos y moléculas de agua A) O_xS_y
 B) N_xO_y C) O_x D) S_x



Apéndice D. Resultados de simulaciones de estabilidad interfacial a condiciones de yacimiento

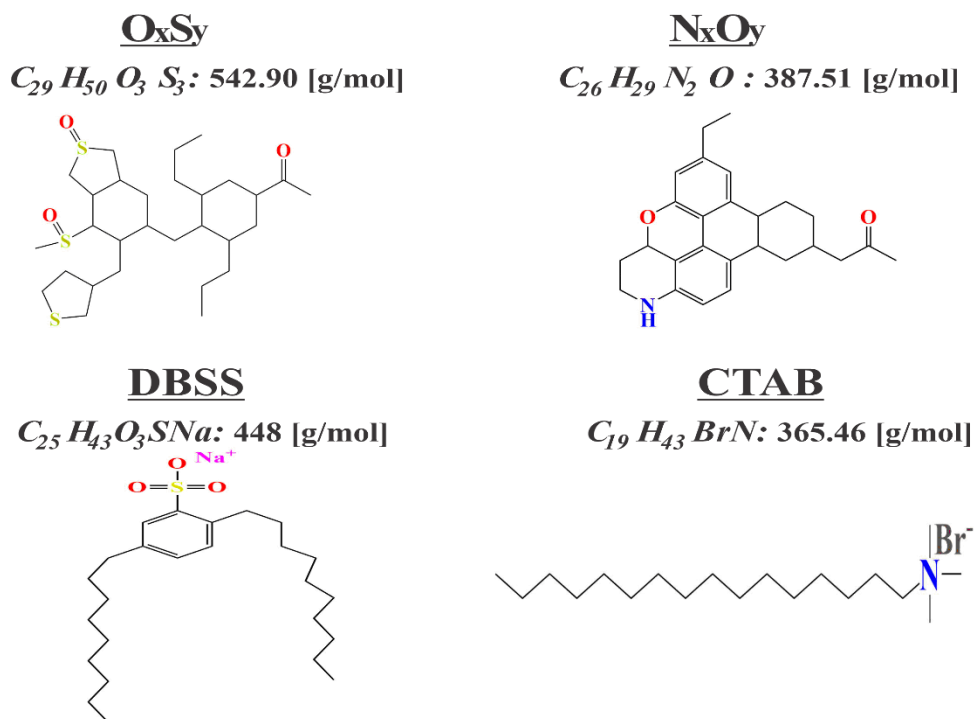
En la tabla D.1 se enlistan las simulaciones realizadas con la finalidad de estudiar el efecto que tienen los surfactantes en la estabilidad interfacial de los asfaltenos y en la figura D.1 se presenta la estructura molecular de cada una de estas moléculas interfacialmente activas con su peso molecular y fórmula química con la finalidad de facilitar la interpretación de los resultados.

Tabla D.1 Resumen y descripción de las simulaciones de evaluación de estabilidad interfacial

Nomenclatura	Asfalteno	Surfactante
Ag_Dec	Agua – Decano	
O_xS_y	10 moléculas de O_xS_y	-
N_xO_y	10 moléculas de N_xO_y	-

DBSS	-	6 moléculas de DBSS
CTAB	-	6 moléculas de CTAB
$O_xS_y - DBSS$	10 moléculas de O_xS_y	6 moléculas de DBSS
$O_xS_y - CTAB$	10 moléculas de O_xS_y	6 moléculas de CTAB
$N_xO_y - DBSS$	10 moléculas de N_xO_y	6 moléculas de DBSS
$N_xO_y - CTAB$	10 moléculas de N_xO_y	6 moléculas de CTAB

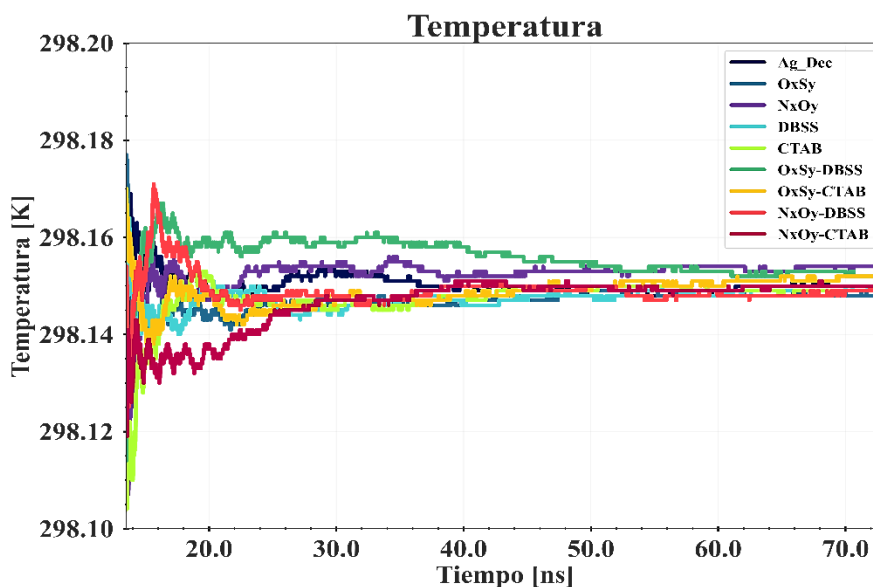
Figura D.1 Moléculas interfacialmente activas simuladas. O_xS_y , N_xO_y (asfaltenos) y DBSS, CTAB (surfactantes).



D.1 Estabilización de los sistemas

En la figura D.2 y D.3 se presentan los resultados de temperatura y presión para todas las simulaciones en el rango de tiempo entre 13 – 73 [ns] a condiciones ambiente y de yacimiento. Bajo las condiciones de simulación el termostato y baróstato Nose – Hoover es adecuado para alcanzar condiciones de equilibrio.

Figura D.2 Estabilización de temperatura y presión para simulaciones de prueba a condiciones ambiente.



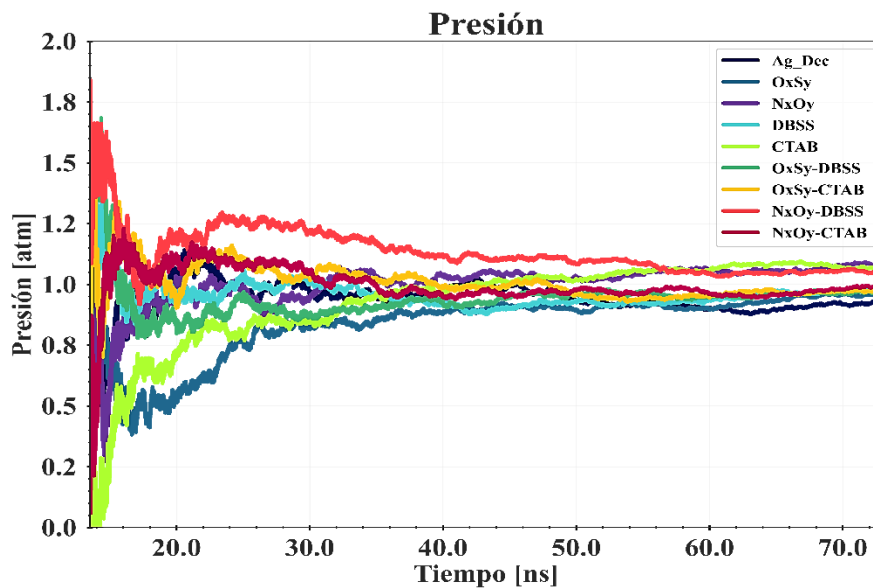
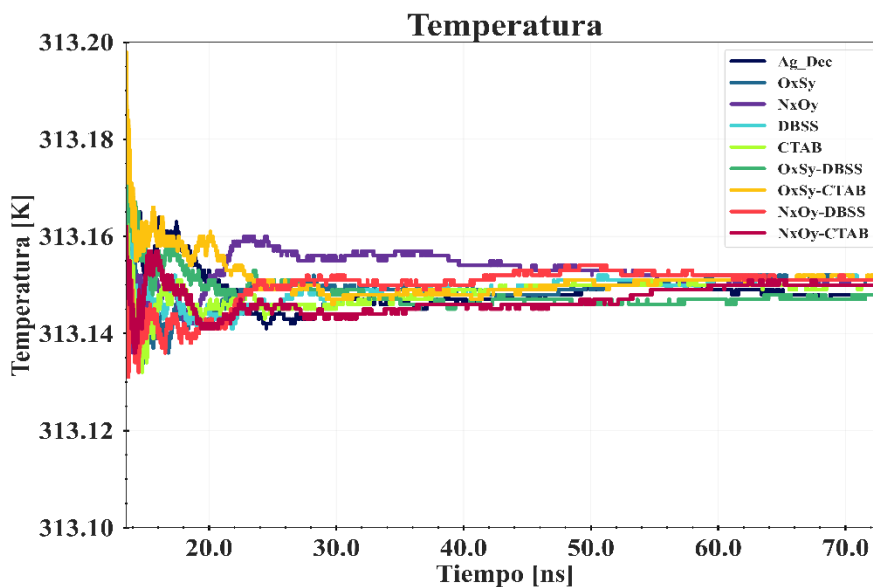
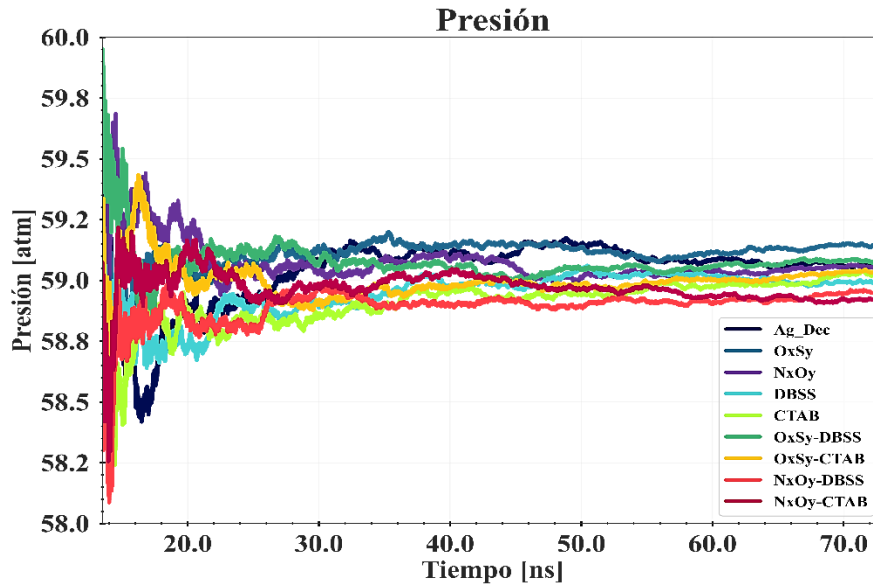


Figura D.3 Estabilización de temperatura y presión para simulaciones de prueba a condiciones de yacimiento.

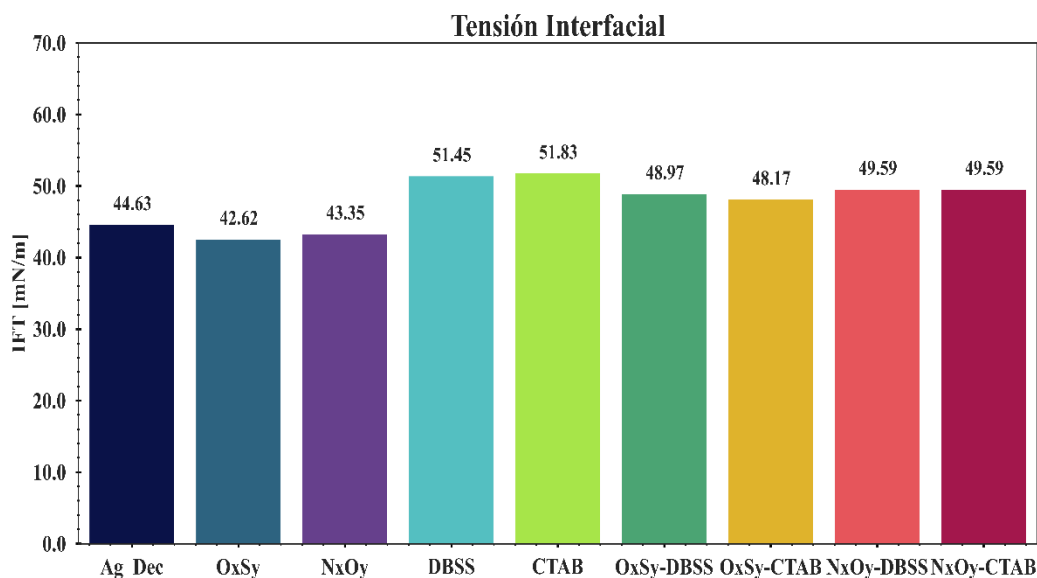




D.2 Tensión interfacial de sistemas asfalteno – surfactante

En la figura D.4 se presentan los resultados de tensión interfacial. Se resalta que a condiciones de yacimiento la tensión interfacial de todas las cajas de simulación es inferior en comparación a las simulaciones a condiciones de yacimiento. De igual manera, el aumento de la cantidad de asfaltenos aún es insuficiente como para detectar modificaciones considerables de la tensión interfacial con respecto a la simulación agua – decano.

Del mismo modo como ocurre en las simulaciones a condiciones ambiente la adición de surfactantes causa un aumento en la tensión interfacial entre aproximadamente un 16 [%] y un 11 [%].

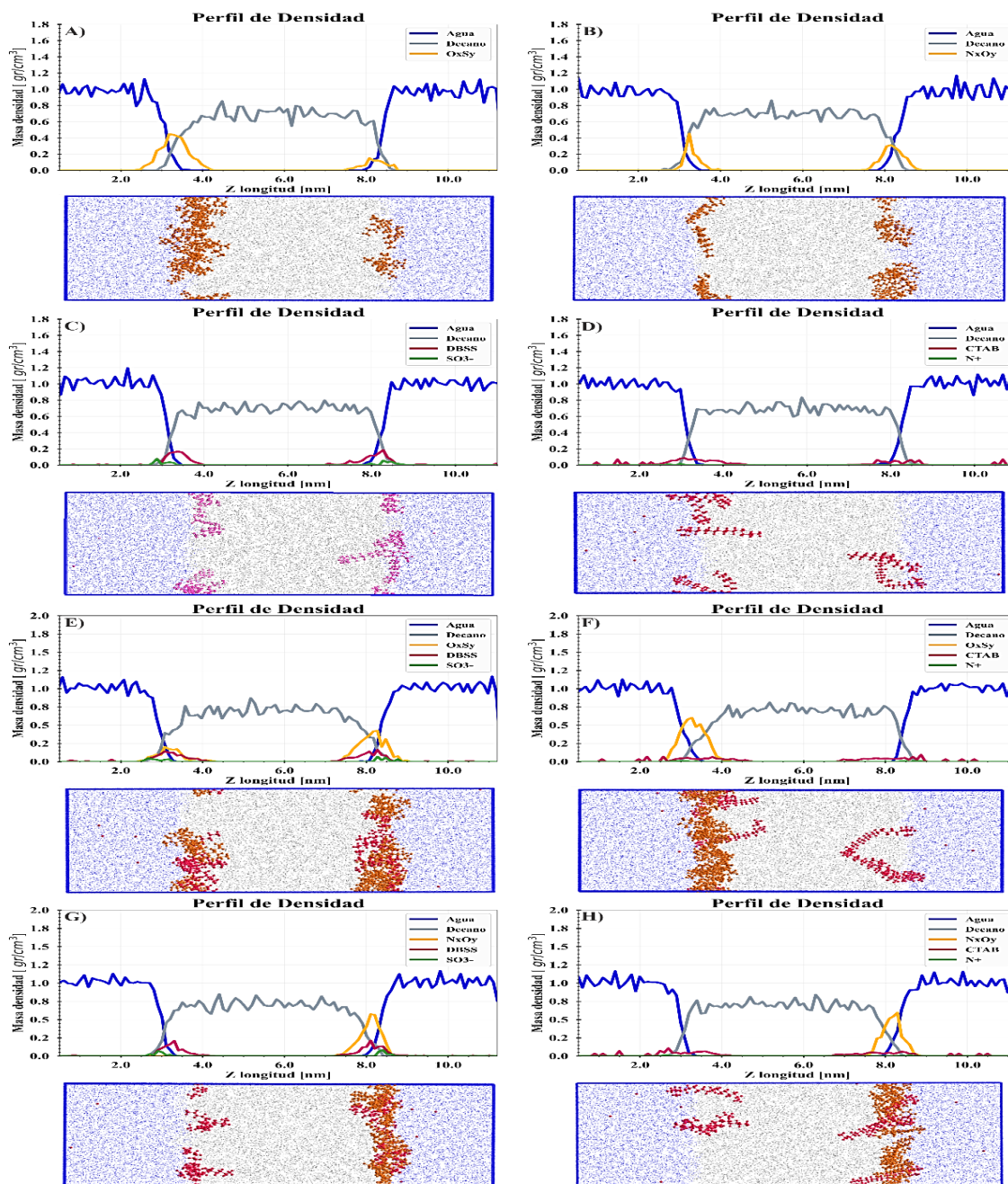
Figura D.4 Resultados de tensión interfacial.

D.3 Morfología de la interfase

D.3.1 Perfiles de densidad

Los perfiles de densidad mostrados en la figura D.5 presentan la ubicación espacial con respecto al eje z tras finalizar los 73 [ns]. En cada una de las cajas de simulación se observa como los asfaltenos migran a las interfases de manera aleatoria sin exhibir la formación de agregados definidos. Al examinar la migración de los surfactantes hacia las interfases se distingue el típico comportamiento de estos, sumergiendo la cabeza polar hacia la fase agua y la cadena alifática en la fase decano.

Figura D.5 Perfiles de densidad y snapshots para A) O_xS_y , B) N_xO_y , C) DBSS, D) CTAB, E) O_xS_y -DBSS, F) O_xS_y -CTAB, G) N_xO_y -DBSS, H) N_xO_y -CTAB.

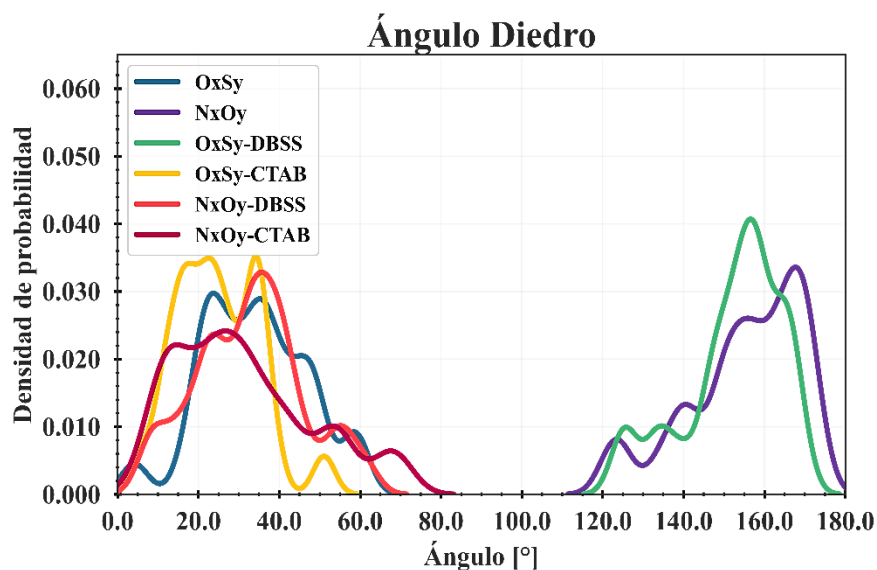


D.3.2 Orientación de los asfaltenos en la interfase

En la figura D.6 se presentan los resultados de ángulo de inclinación. Para el asfalteno O_xS_y se distinguen dos picos entre los 20° y los 40° . Al adicionar el surfactante DBSS se observa un pico máximo a 155° aproximadamente y en presencia del surfactante CTAB la incidencia de los picos a 20° y 40° es aumentada.

Para el asfalteno N_xO_y se distingue pico máximo cercano a los 180° indicando mayor probabilidad de que este asfalteno se oriente completamente paralelo, y picos más pequeños a los 155° , 140° y 122° . En presencia del surfactante DBSS se distingue un pico a 40° y un pico inferior a 70° . Y en presencia del surfactante CTAB los asfaltenos N_xO_y manifiestan una preferencia por formar ángulos entre los $10^\circ - 30^\circ$ con respecto al plano interfacial. En general la presencia de surfactantes parece no afectar la preferencia de los asfaltenos simulados por orientarse con sus núcleos poliaromáticos paralelos con respecto a la interfase agua – decano.

Figura D.6 Probabilidad de perpendicularidad de asfaltenos con respecto a la interfase.



D.3.3 Conformación de la interfase

Las relaciones área/molécula en la tabla D.2 indican que la concentración de moléculas en la interfase es aún insuficiente como para que se observen en cada una de las cajas de simulaciones reducción significativas de la tensión interfacial. De acuerdo con simulaciones de Dinámica Molecular una concentración óptima se pueden encontrar en el orden de $1.43 - 0.32$

$[nm^2/molecula]$ (J. Jia et al., 202; J. Ma et al., 2019), sin embargo, esto depende de la naturaleza química de las moléculas interfacialmente activas.

Como parámetro la cobertura interfacial permite describir la homogeneidad de la capa formada por las moléculas interfacialmente activas. El aumento de la cantidad de moléculas de asfaltenos O_xS_y y N_xO_y aumenta la cobertura interfacial y por lo tanto la homogeneidad de la interfase. La cobertura interfacial de las interfases con surfactantes DBSS y CTAB es de 13.08 [wt%] y 4.91 [wt%]. A diferencia de las simulaciones ambiente todos los sistemas interfaciales compuestos por asfaltenos y surfactantes exhiben un aumento de la cobertura interfacial, a excepción del sistema $N_xO_y - CTAB$ en el que el aumento de la cobertura interfacial es pequeño en comparación con el de la caja de simulación N_xO_y .

Tabla D.2 Concentración de asfaltenos en la interfase.

Tipo de asfalto	Área/molécula $[nm^2/molecula]$	Cobertura Interfacial CI [%]
O_xS_y	3.88	26.42
N_xO_y	3.83	29.30
DBSS	6.30	13.08
CTAB	6.32	4.91
$O_xS_y - DBSS$	2.42	41.46
$O_xS_y - CTAB$	2.97	33.19
$N_xO_y - DBSS$	2.39	37.94
$N_xO_y - CTAB$	2.39	30.84

D.4 Energías de formación interfacial, actividad interfacial y agregación de asfaltenos

D.4.1 Energía de formación interfacial

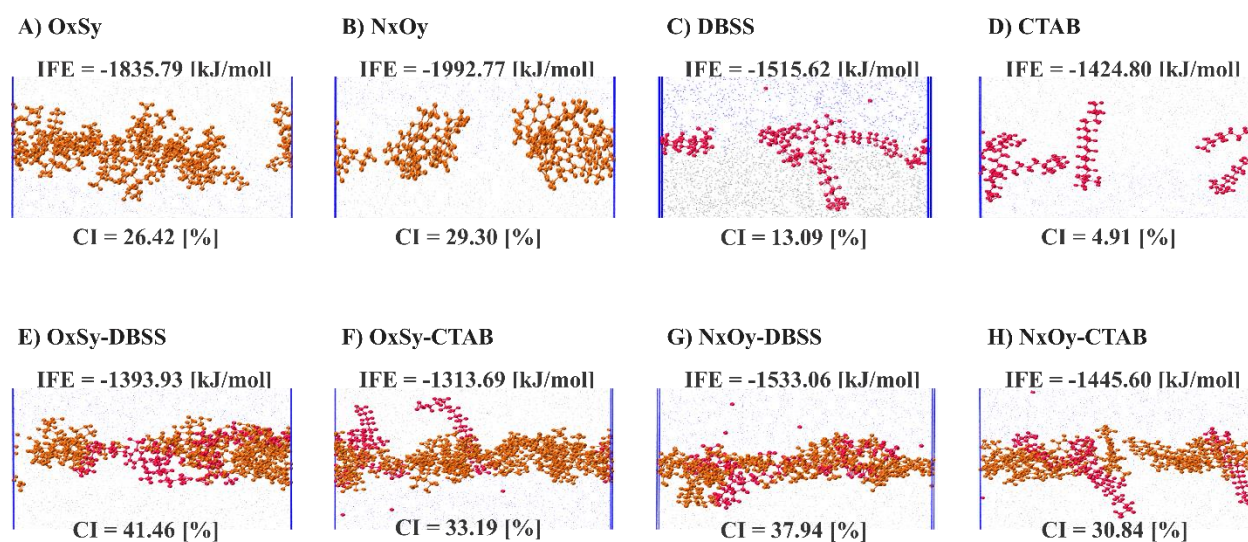
(Shi et al., 2018) explican que la presencia de moléculas interfacialmente activas limitando las interacciones entre moléculas de agua y aceite disminuye la energía del sistema, lo cual se refleja en una energía de formación interfacial negativa y en la estabilidad de la interfase. Al

examinar los valores de energía de formación interfacial en la figura E.6 se evidencia que a condiciones de yacimiento es más complejo para los asfaltenos y surfactantes formar interfases más estables.

Para interfases formadas por especies interfacialmente activas de una sola naturaleza (ya sea asfaltenos surfactantes) se evidencia una relación entre el aumento de la cobertura interfacial y la disminución de la energía de formación interfacial (ver figura D.7 A y B para asfaltenos, y figura D.7 C y D para surfactantes), en congruencia con los resultados presentados por (J. Jia et al., 2022) quienes indican que existe una relación directa entre el aumento de la cobertura interfacial y la estabilidad de la interfase. Sin embargo, para interfases mixtas no es posible establecer una relación directa entre la energía de formación interfacial y la cobertura interfacial.

Adicionalmente, se evidencia que la contribución por molécula a la energía de formación interfacial es superior para los surfactantes (DBSS y CTAB) que para los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y de acuerdo con los resultados presentados en la tabla D.3.

Figura D.7 Relación entre la energía de formación interfacial y la cobertura interfacial.



Nota. En naranja se distinguen las moléculas de asfalteno y en rojo las moléculas de surfactante.

La IFE normalizada para las cajas de simulación O_xS_y , N_xO_y , DBSS, CTAB, O_xS_y – DBSS, O_xS_y – CTAB, N_xO_y – DBSS, N_xO_y – CTAB es de 47.27, 52.00, 40.07, 37.57, 35.99, 34.05, 40.01 37.78 $\left[\frac{kJ}{mol * nm^2} \right]$

Tabla D.3 Contribución a la energía de formación interfacial por molécula en la caja de simulación

Sistema	IFE $\left[\frac{kJ}{mol} \right]$
O_xS_y	-153.58
N_xO_y	-199.28
DBSS	-252.60
CTAB	-237.47

D.4.2 Agregación e interacción asfalto – agua

En la tabla D.4 se presentan los resultados de energías de interacción asfalto – asfalto, asfalto – agua y los puentes de hidrógeno.

En comparación con las simulaciones de caracterización, el aumento de la concentración de asfaltos incrementó la cantidad de puentes de hidrógeno formados entre los heteroátomos de los asfaltos O_xS_y y N_xO_y , sorpresivamente las energías de interacción para los asfaltos O_xS_y aumentaron. Mientras que para los asfaltos N_xO_y las energías de interacción disminuyeron indicando mayor propensión a la agregación e interacción con el agua, lo que podría explicar por qué el valor absoluto de la energía de formación interfacial es mayor para los asfaltos N_xO_y .

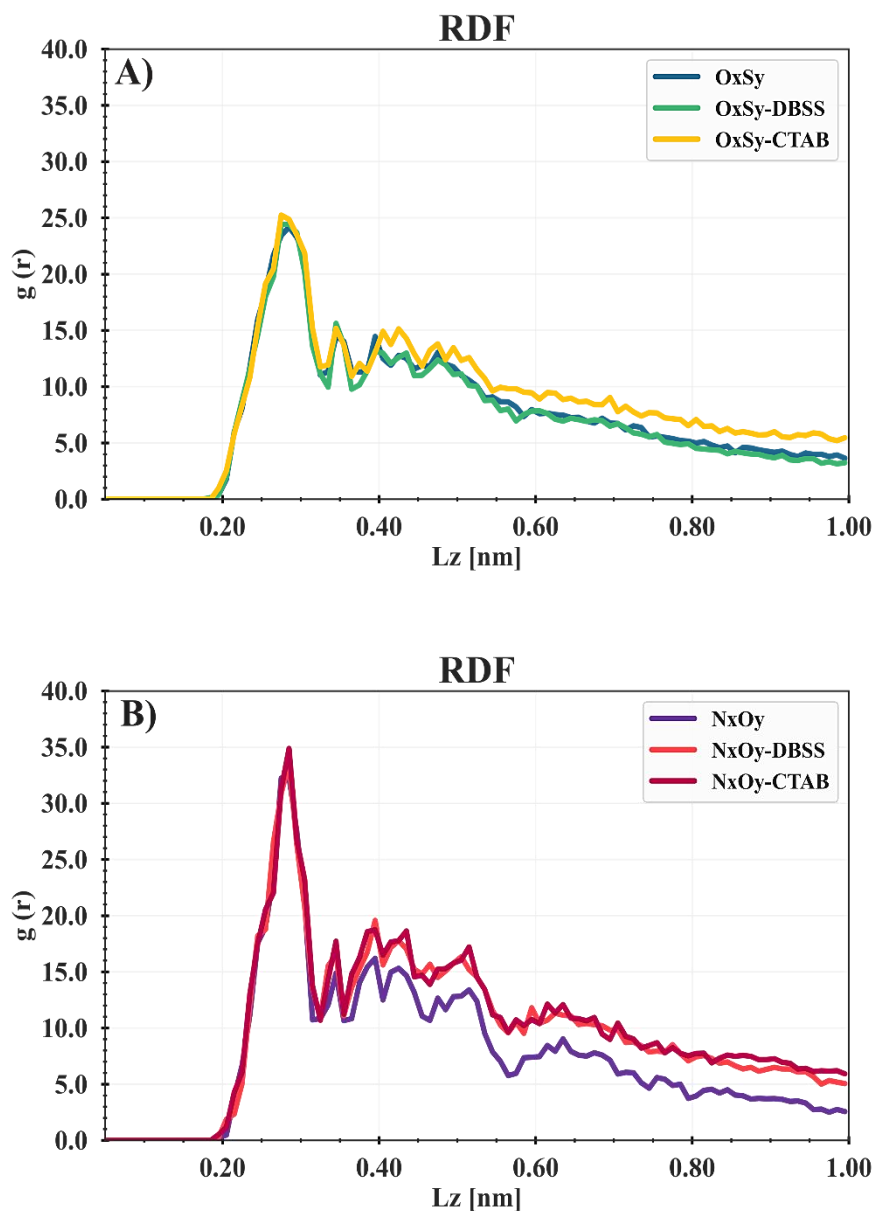
Para los asfaltos simulados si bien la adición de los surfactantes DBSS y CTAB aumenta la energía de formación interfacial, no se evidencia una tendencia clara en la modificación de las energías de interacción asfalto – asfalto, asfalto – agua, pero se observa un pequeño decremento en la cantidad de puentes de hidrógeno.

Tabla D.4 Resultados de energías de interacción y número de puentes de hidrógeno.

Sistema	Asf – Asf [kJ/mol]	Asf – Agua [kJ/mol]	No. Puentes de hidrógeno
O_xS_y	-114.05	-166.54	43.32
$O_xS_y - DBSS$	-109.45	-177.55	42.68
$O_xS_y - CTAB$	-118.79	-171.13	40.73
N_xO_y	-27.50	-118.38	20.52
$N_xO_y - DBSS$	-35.82	-105.47	19.40
$N_xO_y - CTAB$	-37.73	-103.38	18.26

Nota. Los términos utilizados en esta tabla hacen referencia a Asf -Asf: energía de interacción entre asfaltenos. Asf – Agua: energía de interacción entre asfaltenos y el agua.

En la figura D.8 se presentan la RDF para los asfaltenos en cada caja de simulación. Para los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y se distingue un pico máximo a una distancia de aproximadamente 0.275 [nm] por lo que el mecanismo de agregación principal no sería el apilamiento entre núcleos poliaromáticos y podría obedecer a la presencia de otras interacciones como los puentes de hidrógeno entre asfaltenos. También se distingue que la presencia de surfactantes no repercute en la agregación de los asfaltenos.

Figura D.8 RDF para asfaltenos agregados A) O_xS_y B) N_xO_y .

En la figura D.9 se presentan las curvas de función de distribución radial para las interacciones entre los heteroátomos de los asfaltenos y las moléculas de agua.

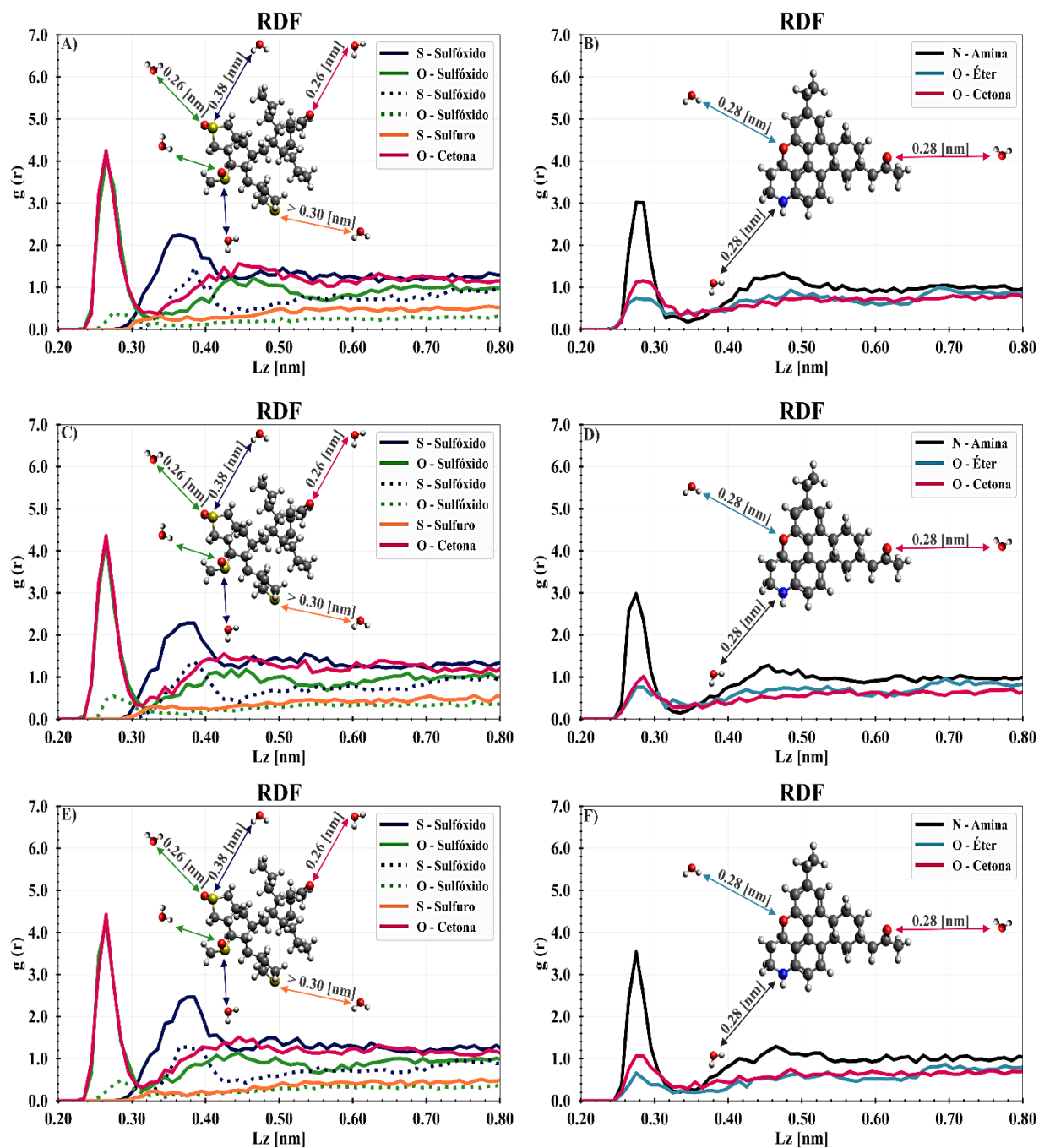
De igual manera que las simulaciones a condiciones ambiente, el aumento del número de asfaltenos en la caja de simulación conlleva a modificaciones en las curvas. Para los asfaltenos

O_xS_y (ver figura D.9.A) se observa que el fuerte pico asociado a las interacciones entre el grupo sulfuro y el agua disminuyo, a cambio del aumento en el pico relacionado con las interacciones del oxígeno del grupo cetona con las moléculas de agua. Por su parte, para el asfalteno N_xO_y (ver figur D.9. B) el aumento de la concentración incrementó la probabilidad de las interacciones entre el grupo amina y las moléculas de agua.

Los surfactantes *DBSS* y *CTAB* con los asfaltenos O_xS_y (ver figura D.9. A, C, E) parecen no modificar la incidencia o la probabilidad de las interacciones de sus heteroátomos constituyentes con las moléculas de agua, lo que justifica la cantidad de puentes de hidrógeno formados en cada simulación.

En el caso de las interacciones entre los surfactantes *DBSS* y *CTAB* con los asfaltenos N_xO_y (ver figura D.9. B, D, F) no se distinguen cambios significativos en la incidencia de los picos de RDF.

Figura D.9 Distancia probable entre heteroátomos de los asfaltenos A) O_xS_y , B) N_xO_y , C) $O_xS_y - DBSS$, D) $N_xO_y - DBSS$, E) $O_xS_y - CTAB$, F) $N_xO_y - CTAB$



D.4.3 Energías de interacción de los surfactantes

En la tabla D.5 se presentan los resultados de energía de interacción surfactante – surfactante y surfactante – decano.

Para ambos surfactantes, se observa como la presencia de asfaltenos O_xS_y y N_xO_y en la interfase reduce las interacciones con el decano de acuerdo con el aumento en la energía de interacción surfactante – decano.

Para el DBSS la presencia de los asfaltenos O_xS_y disminuye la energía surfactante – surfactante alcanzando valores negativos y favoreciendo la agregación de los surfactantes, mientras que la presencia de asfaltenos N_xO_y aumenta la energía de interacción surfactante – surfactante.

Para el CTAB los asfaltenos O_xS_y y N_xO_y aumentan la energía de interacción surfactante – surfactante.

Tabla D.5 Energías de interacción surfactante – surfactante, surfactante – decano y energía de formación interfacial

Sistema	Surf - Surf [kJ/mol]	Surf – Decano [kJ/mol]	IFE [kJ/mol]
O_xS_y	-	-	-1835.79
N_xO_y	-	-	-1992.77
DBSS	17.62	-49.51	-1515.62
$O_xS_y - DBSS$	-3.44	-42.92	-1393.93
$N_xO_y - DBSS$	24.97	-43.03	-1533.06
CTAB	36.39	-41.58	-1424.80
$O_xS_y - CTAB$	38.31	-39.51	-1313.69
$N_xO_y - CTAB$	54.61	-40.27	-1445.60

Nota. Los términos utilizados en esta tabla hacen referencia a Surf -Surf: energía de interacción entre surfactantes. Surf – Decano: energía de interacción entre surfactantes y decano.