

# SIMULACIÓN MONTECARLO DE UNA MEZCLA DE AGUA, PETRÓLEO Y SURFACTANTE

S. MANGIONI, S. CASAL

*Dpto. de Física, Fac. Cs. Exts. y Nat. - Universidad Nacional de Mar del Plata  
Funes 3350 - (7600) Mar del Plata  
Buenos Aires - ARGENTINA*

C. BORZI

*Comisión Nacional de Energía Atómica, IFLySIB.*

## Resumen

Se realizaron Simulaciones Montecarlo de una mezcla de Agua (A)-petróleo (P)-surfactante (S) (red plana de hasta 400 x 200 sitios), en las que se consideró a las moléculas de A, P y S como esferas del mismo tamaño. La energía de interacción S-A(o P) depende de la orientación de las moléculas S con respecto a las moléculas de A (o P). Se propusieron 8 orientaciones posibles para las moléculas S, considerando la interacción con simetría axial. Para las interacciones A-A, P-P y S-S, se consideró simetría esférica. La dependencia de la energía de interacción con la distancia entre moléculas ( $r$ ) fue tomada como proporcional a: *cte.* $(R/r)^6$ , donde R es el radio medio molecular. Los cálculos se realizaron con una aproximación a primeros vecinos. Como resultado se obtuvieron perfiles de densidad, energía interfacial en función de la concentración de S y diagramas de fase típicos de las Microemulsiones.

## Abstract

It was realized Montecarlo Simulations of a mixing of water (A) - petroleum (P) - surfactant (S) (plane net of 400 x 200 spaces), where the molecules of A, P and S were considered as spheres of the equal size. The energy of interaction S-A (or P) depends on the orientation of the S molecules with respect to the A (or P) molecules. It was proposed 8 possible orientations for the S molecules, considering the interactions, it was considered spherical symmetry. The dependence of the energy of interaction with the distance between ( $r$ ) molecules was taken as proportional to: *(R/r)<sup>6</sup> cte.*, where R is the molecular middle radius. The calculations were realized with an approximation to the next neighbors. As result it was obtained profiles of density, interfacial energy in function of the concentration of S and typical diagrams of phase of the Microemulsions.

## INTRODUCCIÓN:

Hasta la fecha se han publicado numerosos trabajos sobre Microemulsiones<sup>1-17</sup>, los que han contribuido a ampliar el conocimiento en el tema. Una técnica poco explotada para su estudio es la Simulación de Montecarlo, que ofrece la ventaja de poder vincular los parámetros de interacción molecular con datos

de índole macroscópica, como por ejemplo, diagramas de fases, tensiones interfaciales, etc.

Para explicar sucintamente la Física del problema consideremos al petróleo como una mezcla de hidrocarburos saturados cuyos detalles (distribución de longitudes de cadena, abundancia de radicales específicos, etc.) dependen de cada yacimiento particular. En tren

de modelarlo, lo imaginaremos como un compuesto no-polar polidisperso. Esa no-polaridad impide la disolución espontánea en el agua, cuyas moléculas tienen un momento dipolar bien definido. En la literatura están de moda los términos hidrofílico e hidrofóbico, y el petróleo es altamente hidrofóbico. En presencia de "ambifílicos" o "surfactantes" (SDS, Tritón, hidrocarburos sulfonados, etc.) cuyas moléculas están compuestas por una parte polar (cabeza) y otra no-polar (cola), la miscibilidad del sistema aumenta al punto de lograrse, en condiciones controladas, una fase traslúcida y homogénea (hasta una resolución de 500 Å) que contiene volúmenes similares de aguas e hidrocarburos con trazas del surfactante. Esta fase es lo que se llama Microemulsión y tiene las propiedades fantásticas deseadas para la recuperación asistida de petróleo: tensiones superficiales del orden de 0.001 dyn/cm con las otras fases coexistentes y viscosidades del orden de las décimas de  $\text{cp}^{1 \rightarrow 4}$ .

### TENSIÓN INTERFACIAL - IDENTIFICACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN MOLECULAR

En primer lugar se realizaron Simulaciones de Montecarlo de un sistema simple (un componente) con el fin de probar y estudiar métodos de cálculo de la energía interfacial ( $\gamma$ ) ya propuestos en la bibliografía<sup>20-23</sup>. Se propuso calcular:

$$\gamma = \frac{1}{A} \left( \sum_{i=j} \frac{x_{ij}^2 - z_{ij}^2}{r_{ij}} U'(r_{ij}) \right)$$

Donde  $r_{ij}$  es la distancia entre la partícula  $i$  y la  $j$ ,  $U'(r_{ij})$  es la derivada del potencial de interacción entre partículas con respecto a  $r_{ij}$ , la suma se hace considerando todas las interacciones posibles de a pares de partículas y la inhomogeneidad es en la dirección de  $z$ . La red utilizada fue plana de hasta 400x200 sitios. Se consideraron moléculas esféricas y la energía de interacción también con simetría esférica. La dependencia de la energía de interacción con la distancia entre moléculas fue considerada como proporcional a:  $H(R/r_{ij})^6$ , donde  $R$  es el radio medio molecular; pero, dado que se hizo una aproximación a primeros vecinos, lo relevante en

esta expresión es el valor de  $H$ . Se utilizó como parámetro de control  $hkt = -H/(kT)$ , donde  $k$  es la cte. de Boltzman y  $T$  la temperatura. Para separar las fases se aplicaron simultáneamente dos tipos de campos externos, uno de masa, muy débil ( $10^{-2}H/k$ ), y, otro de superficie mucho más fuerte (sólo actúa en la zona ubicada hasta tres sitios por encima de la base).

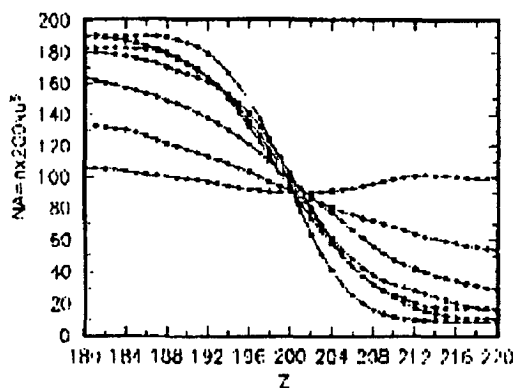


Fig. 1: Perfil de densidad media, de la especie A, para  $hkt=2, 1.96, 1.9, 1.85, 1.8, 1.75, 1.7$ . Se observa el ensanchamiento del perfil a medida que  $hkt$  disminuye.

Aquí se presentan los resultados para una red de 400x200 sitios, con 40000 partículas y 40000 espacios vacíos, y promedios calculados tomando una muestra cada 20000 cambios aceptados (el equilibrio es alcanzado antes de los 20 millones de pasos, número a partir del cual se comienzan a hacer los promedios). En la Fig. 1 se muestran los perfiles de densidad  $N_A(z)$  para distintas temperaturas ( $H=588K$  y  $R=3 \text{ Å}$ ), en la Fig 2 el diagrama de Fases  $T-N_A$  correspondiente y en la Fig. 3 la tensión interfacial  $\gamma$  en función de  $T$ . Todos los promedios se calcularon para más de 4500 muestras, número a partir del cual los valores medios hallados se estabilizaron en un valor aproximadamente constante. Se observa que las formas encontradas para estas curvas son las habituales, en particular para  $T=300^\circ K$ ,  $\gamma=73 \text{ dyn/cm}$ , valor esperado si las moléculas interactuantes son de agua.

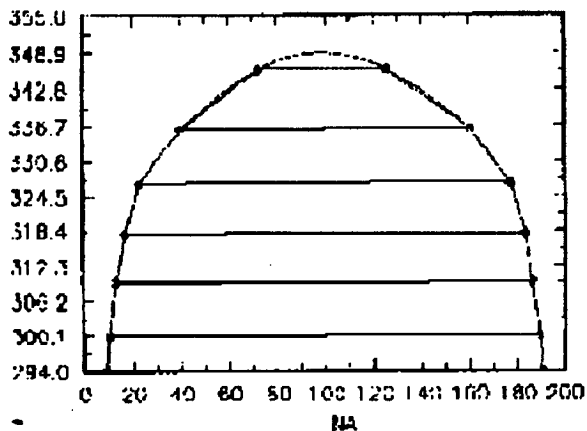


Fig. 2: Diagrama de fases T-NA.

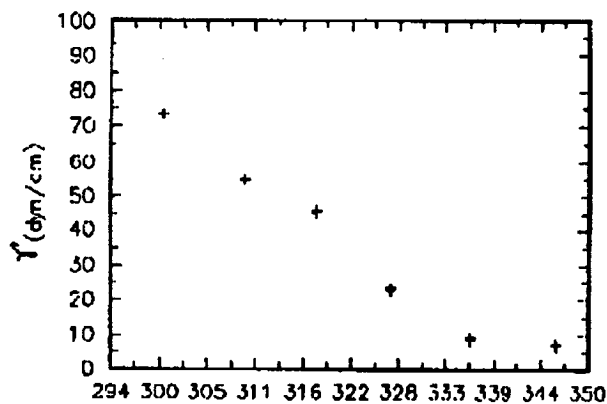


Fig. 3: Tensión interfacial  $\gamma$  (dyn/cm) en función de la temperatura ( $^{\circ}K$ ).

Posteriormente se realizaron Simulaciones de Montecarlo de un sistema compuesto por dos especies (A y P), en este caso se tienen tres parámetros de interacción  $H_{AA}$ ,  $H_{PP}$  y  $H_{AP}$ . Se define  $H_{AA}=H$ ,  $H_{PP}=\Gamma.H$  y  $H_{AP}=\alpha.H$ , correspondiendo a potenciales atractivos cuando estos son mayores que cero. En este caso, el campo externo de superficie propuesto para separar las fases afecta a ambas especies, las partículas de la especie A ubicadas a una distancia de la base menor o igual que tres sitios son atraídas por la misma, y las de la especie P que se encuentran a una distancia menor o igual que tres sitios del techo son atraídas hacia este último (también en este caso se complementó el campo externo con uno de masa del orden de  $10^{-2}H/k$ ). Se realizaron varias simulaciones, que permitieron identificar a uno de los muchos pares de parámetros  $H_{PP}$  y  $H_{AP}$  consistentes en una tensión interfacial  $\gamma_{AP}=50$  dyn/cm, así, se encontró para  $hkt=1.9$ ,  $\Gamma=0.5$  y  $\alpha=0.24$ . Cabe

remarcar que los resultados obtenidos para esta mezcla binaria son cualitativamente similares al caso anterior de un fluido puro en equilibrio con su vapor, como era de esperarse.

### MEZCLA TERNARIA de AGUA PETRÓLEO Y SURFACTANTE

Luego, se realizaron Simulaciones de Montecarlo de una mezcla de agua(A)-petróleo(P)-surfactante(S) en una red plana de  $200 \times 50$  sitios; en las que se consideró a las moléculas A, P y S como esferas del mismo tamaño. La energía de interacción S-A(o P) depende de la orientación de las moléculas S con respecto a las moléculas A(o P) depende de la orientación de las moléculas S con respecto a las moléculas A(o P) (se propusieron 8 orientaciones distintas posibles para las moléculas S, ver Fig 4).

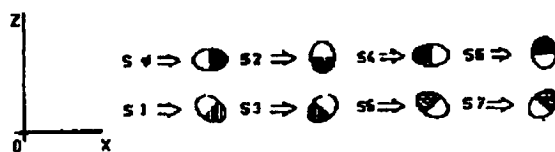


Fig. 4: Orientaciones posibles propuestas para las moléculas de Surfactante. El eje Z señala la dirección en que se produce la inhomogeneidad.

En esta etapa se consideró simetría axial en las interacciones A-S y P-S ( $A-S \rightarrow \beta.H.\cos\theta$ ,  $P-S \rightarrow -\beta.H.\cos\theta$ ; donde  $\theta$  es el ángulo que señala la orientación entre la molécula de surfactante (S) y, la de agua (A) o la de petróleo (P); y  $\beta.H$  representa al parámetro de interacción), mientras que, para las interacciones A-A, P-P y S-S, se consideró simetría esférica. Esta simetría es compatible, dentro de las hipótesis del modelo, para los casos A-A y P-P pero no para S-S. Este detalle será modificado en los próximos reajustes del programa, por ahora consideramos un parámetro de interacción S-S mucho menor que los otros ( $H_{SS} = \delta.H$ ). Al igual que antes, la dependencia con  $r_{ij}$  fue considerada como proporcional a:  $H.(R/r_{ij})^6$ . También se hizo una aproximación a primeros vecinos. Se realizó una primer serie de simulaciones con un número total de  $N=10000$

partículas y:  $hkt=1.9$ ,  $\Gamma=0.5$ ,  $\alpha=0.24$ ,  $\beta=0.7$  y  $\delta=0$ ; variando el número de moléculas de surfactante  $N_S$  y dejando la proporción agua-petróleo cte. ( $\phi_A = N_A/(N_A+N_P)$ ,  $\phi_P = 1 - \phi_A$ ) en  $\phi_P=0.6$  y luego en  $\phi_P=0.36$  y  $0.52$ . En la Fig. 5 se presentan siete de los perfiles de densidad  $N_S(z)$ , de la especie S, con  $\phi_P=0.6$ , y  $N_S=40, 90, 140, 200, 300, 500$  y  $700$ . Como se observa, para  $N_S=300$ , se obtiene un pto. triple, y recién para  $N_S=700$  se obtiene una fase homogénea (o sea, una mezcla total del agua con el petróleo).

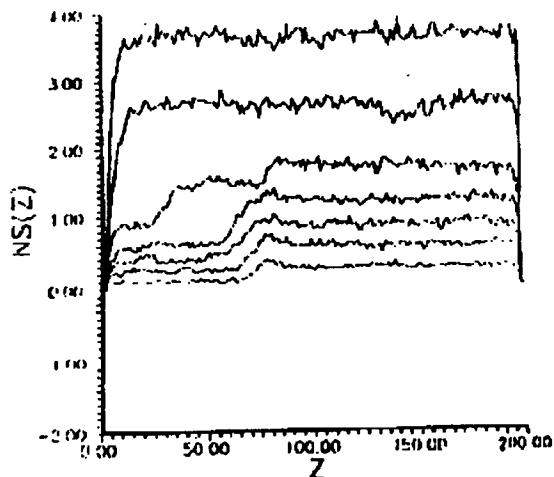


Fig. 5: Perfil de densidad de la especie S para  $hkt=1.9$ ,  $\Gamma=0.5$ ,  $\alpha=0.24$ ,  $\beta=0.7$ ,  $\delta=0$ ,  $\phi_P=0.6$  y  $N_S=40, 90, 100, 140, 200, 300, 500$  y  $700$ . El perfil que presenta tres fases (punto triple) corresponde a  $N_S=300$ . Se observa que a medida que aumenta  $N_S$  el perfil se hace más homogéneo ( $N_S$  aumenta de abajo hacia arriba).

En la Fig. 6 se presenta el diagrama de fases obtenido con esta serie. Como se observa, éste es típico de las mezclas de A, P y S; con bajas concentraciones de surfactante, se obtiene la tercera fase llamada microemulsión, donde en la mezcla coexisten cantidades similares de agua y petróleo.

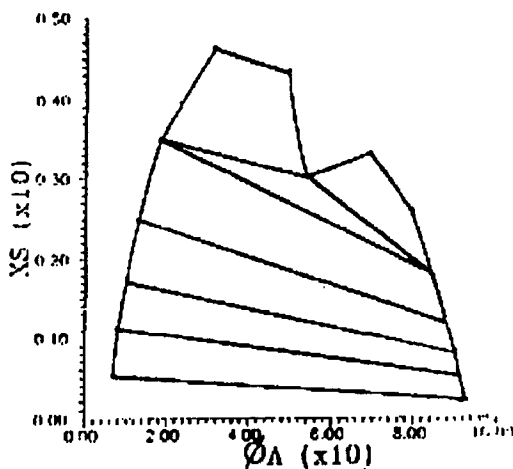


Fig. 6: Diagrama de fases correspondiente a la primer serie ( $hkt=1.9$ ,  $\Gamma=0.5$ ,  $\alpha=0.24$ ,  $\beta=0.7$ ,  $\delta=0$ ). En el eje vertical se representa la concentración  $X_S$  del surfactante multiplicada por 10 y en el eje horizontal  $\phi_A=N_A/(N_A+N_P)$ , también multiplicado por 10. Como se observa, el diagrama es típico de las mezclas de A, P y S; con bajas concentraciones de surfactante, se obtiene la tercera fase llamada microemulsión, donde en la mezcla coexisten cantidades similares de agua y petróleo.

En la Fig. 7 se muestra la curva de  $\gamma$  en función de  $N_S$  con  $\phi_P=0.6$  obtenida para esta primer serie; como se observa, la tensión interfacial disminuye muy rápidamente con el incremento de la concentración de surfactante, ésta se hace menor que el error de cálculo ya antes de alcanzarse el pto. triple (error aproximado: 5 dyn/cm, estimado a partir de las fluctuaciones de los valores obtenidos para  $\gamma$ ). Se realizó una segunda serie, para la que se propuso:  $hkt=1.9$ ,  $\Gamma=0.65$ ,  $\alpha=0.2$ ,  $\beta=0.7$ ,  $\delta=0$  y  $\phi_P=0.6$  ( $N_S=100, 200, 300, 400, 500, 520, 540, 560, 570, 580, 700$  y  $800$ ),  $\phi_P=0.5$  ( $N_S=630, 1075, 1100, 1200, 1300$  y  $1350$ ),  $\phi_P=0.38$  ( $N_S=520, 540, 560$  y  $580$ ) y  $\phi_P=0.84$  ( $N_S=740, 760, 780$  y  $800$ ). Como se evidencia en el diagrama de fases correspondiente mostrado en la Fig. 8, para este caso no aparece un punto triple.

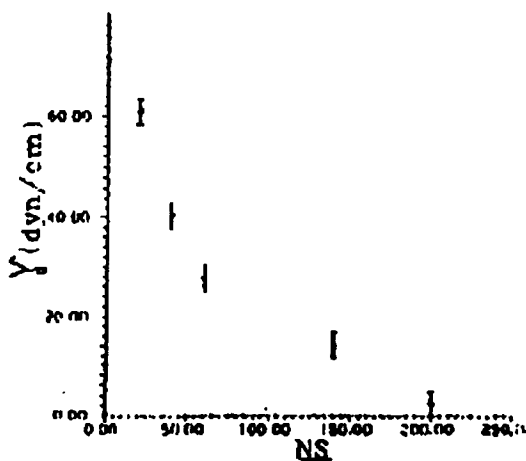


Fig. 7: Tensión interfacial ( $\gamma$ ) en función de  $N_s$ .  $T=300^\circ\text{K}$ ,  $R=3\text{\AA}$ ,  $hkt=1.9$ ,  $\Gamma=0.5$ ,  $\alpha=0.24$ ,  $\beta=0.7$ ,  $\delta=0$ ,  $\phi_p=0.6$ . Como se observa,  $\gamma$  disminuye muy rápidamente con el incremento de la concentración de surfactante.

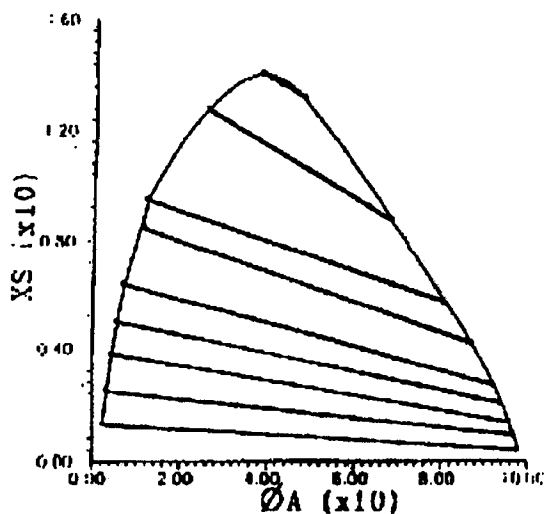


Fig. 8: Diagrama de fases correspondiente a la segunda serie ( $hkt=1.9$ ,  $\Gamma=0.5$ ,  $\alpha=0.24$ ,  $\beta=0.7$ ,  $\delta=0$ ). En el eje vertical se representa la concentración  $X_s$  del surfactante multiplicada por 10 y en el eje horizontal  $\phi_A=N_A/(N_A+N_P)$ , también multiplicado por 10. Como se observa, la diferencia con el diagrama de la Fig.6 es que aquí no hay punto triple, el diagrama es típico de las mezclas de A, P y S que presentan sólo coexistencia de dos fases.

## CONCLUSIONES

Con este trabajo se ha mostrado, que con el estudio de Microemulsiones por medio de la técnica de Montecarlo; se pueden obtener diagramas de fases similares a los publicados en la bibliografía obtenidos con técnicas alternativas; así como también calcular las tensiones interfaciales entre las fases coexistentes con resultados satisfactorios. El

beneficio adicional que ofrece esta técnica, es que se pueden vincular los diagramas de fases y tensiones interfaciales, directamente a los parámetros con que se caracteriza la interacción entre las especies que componen la mezcla. De esta forma, se puede observar el efecto que los distintos modelos de interacción entre partículas producen en las propiedades macroscópicas de la mezcla ternaria de agua, petróleo y surfactante. La idea global, que nos motiva, es vincular los parámetros de interacción molecular asociados a los distintos modelos propuestos, con las propiedades más buscadas para la microemulsión (energía interfacial y viscosidad muy bajas). Así, para cada tipo de molécula de petróleo, se podrán determinar las características necesarias del Surfactante que favorezca la microemulsificación.

## REFERENCIAS:

- (1) P.G. De Gennes and C. Taupin; J. Phys. Chem., **86** (1982), p.1294.
- (2) P.D.I. Fletcher and D. I. Horsup; J. Chem. Soc. Faraday Trans, **88**,(1992), p.855.
- (3) M. Dvolaitzky; J. Chem. Phys., **69**,(1978),p.3279.
- (4) A. Pouchelon et al; Chem. Phys. Lett.,**76**,(1980),p.277.
- (5) B. Widom; J. Chem. Phys., **81**(1984).
- (6) C. Borzi, R. Lipowsky, and B. Widom, Microemulsion Systems, H.L. Rosano, M. Clause; Copyright (1987).
- (7) P. Balbuena, C. Borzi, and B. Widom, Phase Equilibria In A Model Microemulsion;; Physica 138A, North-Holland, Amsterdam, (1986), p.55
- (8) C. Borzi; J. Chem. Phys. **82**,(1985).
- (9) C. Borzi, R. Lipowsky and B. Widom; J. Chem. Soc., Faraday Trans . 2, **82** (1986), p.
- (10) B. Widom; J. Chem. Phys. **84** (1986), p. 6943
- (11) M. Schick and Wei-Heng Shih; Physical Review B, **34** (1986), p. 1797
- (12) B. Widom, Phase Transitions in Surfactant Solutions and in Their Interfaces; **3**, Langmuir, (1987), p. 12
- (13) K. A. Dawson, M. D. Lipkin, and B. Widom; J. Chem. Phys. **88**, (1988), p. 5149
- (14) M. M. Telo da Gama and K. E. Gubbins; Adsorption And Orientation Of Amphiphilic Molecules At A Liquid-Liquid Interface; International Journal of Thermophysics (submitted).

- (15) M. M. Telo da Gama and J. H. Thurtell; Faraday Symp. Chem. Soc., 20, (1985), p. 0.
- (16) M. M. Telo da Gama; Mol Phys., 52, (1984), p. 585.
- (17) D. Stauffer, J. S. Ho, and M. Sahimi; J. Chem. Phys. 94 (1991).
- (18) B. Widom; J. Chem. Phys., 43 (1965), p. 3892.
- (19) J. W. Cahn and J. E. Hilliard; J. Chem. Phys., 28, (1958), p. 258.
- (20) G. A. Chapela, G. Saville and J. S. Rowlinson; Faradays Disc. Chem. Soc. 59, (1975), p. 22.
- (21) G. A. Chapela, G. Saville, S. M. Thomson and J. S. Rowlinson; J. Chem. Soc. Faradays Trans. II 73, (1977), p. 1133.
- (22) J. Miyazaki and J. A., J. Chem. Phys., 64, (1976).
- (23) J. K. Lee, J.H. Barker and G. M. Pound; J. Chem. Phys., 60, (1974).