

SIMULACIÓN POR DINÁMICA MOLECULAR DE LA INTERFACE DECANO/SAPONINA/AGUA

MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION OF THE DECANE/SAPONIN/WATER INTERFACE.

Ing. Samantha Samaniego Andrade ¹, Ph. D. Yosslen Aray ^{1,2,3}, Ph. D. Ricardo Paredes Villegas ²

¹Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Campus Gustavo Galindo, Km 30.5 vía Perimetral, Apartado 09-01-5863. Guayaquil-Ecuador. ²Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, (Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Campus Gustavo Galindo, Km 30.5 vía Perimetral, Apartado 09-01-5863. Guayaquil-Ecuador. ³Laboratorio de Físicoquímica Teórica de Materiales, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, Caracas 1020A, Venezuela

RESUMEN

La presente investigación utiliza Dinámica Molecular para estudiar el efecto de la saponina Dioscina, sobre la interfase de un sistema formado por agua y decano. Se ha encontrado que el valor mínimo de la tensión interfacial para el sistema decano/Dioscina/agua es 2,28 dyn/cm, tal que esta saponina podría producir una reducción de tensión interfacial decano/agua del 95,59%.

Palabras Claves: Tensión interfacial, Dioscina, Decano, Dinámica Molecular, Energía enlazante..

SUMMARY

The present investigation employs Molecular Dynamics to study the effect of saponins Dioscin, over the interface of a system formed by water and decane. It has been found that the minimum value of the interfacial tension for the system decane/dioscin /water was 2.28 dyn/cm, such that this saponin could reduce the decane/water interfacial tension in a 95.59%.

Keywords: Interfacial tension, Dioscin, decane, Molecular dynamic, Binding energy.

INTRODUCCIÓN

Las saponinas son compuestos producidos por plantas que cuentan con la característica de tener actividad superficial en soluciones acuosas, esto significa que pueden reducir la tensión interfacial de un sistema bifásico [Ozlem and Mazza (2011)]. Esta propiedad peculiar y el hecho de que provienen de fuentes naturales las hace atractivas para su utilización en la industria petrolera, como posibles tensoactivos o surfactantes que se empleen en la producción de petróleo [Zhou

et al (2011)], [Hajimohammadi *et al* (2016)]. Actualmente se utilizan surfactantes sintéticos para esta labor, pero su uso conlleva daños al medio ambiente por tratarse de productos no biodegradables.

En este manuscrito se propone estudiar la efectividad como surfactantes de la saponina dioscina, determinando si es capaz de lograr una reducción considerable de la tensión interfacial de un sistema conformado por agua y un hidrocarburo. Para esta investigación el hidrocarburo seleccionado es el decano, por tratarse de un alcano de cadena lineal sin ramificaciones; estas características facilitan la simulación gracias a que al no existir enlaces complicados se reducen en gran medida los tiempos de simulación.

Cerca de cien familias de plantas producen saponinas. La estructura molecular de estas sustancias posee un esqueleto, que puede ser de tipo triterpénico o esterooidal, denominado aglicona unido a una o más cadenas de azúcar. La sección del esqueleto es soluble en aceite mientras que los azúcares lo son en agua; esto es lo que da a las saponinas la propiedad de actuar como surfactantes [Hostettmann *et al* (1995)].

El término saponina proviene del latín “*sapo*” que quiere decir *jabón*. El nombre se originó debido a que los extractos obtenidos de plantas, al ser disueltos en agua generaban espuma y por lo tanto eran utilizados como jabones o detergentes.

Antiguamente las saponinas recibían su clasificación según atributos comunes como: capacidad hemolítica, actividad superficial, sabor amargo y toxicidad para los peces. En la actualidad, debido a las muchas excepciones encontradas, estos productos naturales son clasificados según su estructura molecular, bajo la denominación de Glicósidos Triterpénicos o Glicósidos Esteroidales [Hostettmann *et al* (1995)].

Las saponinas forman parte de una gran variedad de drogas y medicinas tradicionales de origen vegetal, provenientes principalmente de Medio Oriente. Por esta razón han provocado un creciente interés en el mundo científico por realizar su caracterización y develar sus propiedades biológicas y farmacológicas. Algunos ejemplos de plantas que producen saponinas son: saponaria o jabonaria (*Saponaria officinalis*), jabonera (*Chlorogalum pomeridianum*), quillaja (*Quillaja saponaria*), jaboncillo (*Sapindus saponaria*), nuez de jabón (*Sapindus mukurossi*) [Hostettmann *et al* (1995)].

La Dinámica Molecular es una técnica de gran utilidad por los muchos campos en los que es aplicada [Xiao *et al* (2010)]. Con ella se pueden simular fenómenos físico-químicos como son: adsorción, solubilización, catálisis, entre otros; razón por la cual se ha convertido en una de las herramientas más importantes tanto para el ámbito científico como ingenieril, por la posibilidad de diseñar u optimizar procesos gracias al conocimiento a escala molecular que se obtiene de las diferentes interacciones de la materia [Wick *et al* (2012)].

El presente trabajo se enfoca en la determinación teórica de la tensión interfacial de un sistema bifásico conformado por agua y decano una vez que se adicionan en él diferentes concentraciones de la dioscina.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para las simulaciones de esta investigación se utiliza el paquete GROMACS [Lindahl (2001)].

Modelo

Para los cálculos de tensión superficial se construyen sistemas de agua y saponina conformados por una capa de agua en el centro y una capa de Dioscina, a los lados (dos en total). La capa de agua contiene un total de 4816 moléculas mientras que el número de moléculas de saponina empleado varía en el siguiente orden: 1, 3, 8, 15, 20, 22, 24, 30, y 36 moléculas a ambos lados de la capa de agua. Sobre estos sistemas se realiza el cálculo de tensión superficial.

Para calcular la tensión interfacial de un sistema agua/decano se construye una caja de simulación que contiene una capa de agua en el centro y una capa de decano a cada lado. La fase acuosa consta de 4816 moléculas de agua mientras que cada capa del hidrocarburo está conformada por 222 moléculas de decano. El sistema construido de esta manera consta de dos interfases.

Para determinar el efecto que tienen las saponinas sobre la interfase del sistema decano/agua se adiciona una capa de cada una de estas saponinas en las interfases del sistema decano/agua construido anteriormente. El número de saponinas en cada interfase es 20, 24, 30 y 36 para la Dioscina

y 20, 25, 30 y 36 cuando se emplea Escina. Al final de la simulación se calcula la tensión interfacial de cada sistema. El modelo utilizado para el agua es SPC y el campo de fuerza es *GROMOS 53a6* [Gunsteren *et al* (2004)]

Simulaciones

Cada uno de los sistemas Dioscina/agua y Escina/agua fueron sometidos a una minimización de energía, seguido por 6 ns de simulación de Dinámica Molecular, repartidos en simulaciones de 2ns cada una utilizando el ensamble canónico o NVT (número de moléculas, volumen, y temperatura constantes).

Los sistemas decano/Dioscina/agua y decano/Escina/agua también fueron sometidos a una minimización de energía, seguida de Dinámica Molecular con ensamble NVT por 3 ns. Luego de esto la simulación se continuó, empleando el ensamble NPT (número de moléculas, presión y temperatura constantes) por 2ns, con la finalidad de ajustar las densidades de cada una de las fases a la temperatura y presión ambiente. Finalmente una simulación de 12 ns con ensamble NPT se realizó como etapa de producción. La trayectoria completa de esta última simulación se considera para el análisis de datos.

Cálculos

El valor de tensión interfacial resulta de la integral a lo largo del eje (z) de las diferencias entre la presión normal y tangencial del sistema con respecto a la interfase formada. La ecuación que se emplea para calcular esta propiedad es la siguiente:

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} [P_N(z) - P_T(z)] dz$$

P_N corresponde a la componente normal de la presión del sistema respecto a la interfase, mientras que P_T se refiere a la componente tangencial o lateral de la presión del sistema. El valor de la integral se divide por dos debido a que se forman dos interfases en cada sistema.

Otro parámetro a determinar es la Energía de Formación de la Interfase (EFI), para lo cual se recurre a la siguiente ecuación:

$$EFI = \frac{E_{Total} - (nE_{surfactante\ solo} + E_{sistema\ sin\ surfactante})}{2}$$

Dónde E_{Total} , corresponde a la energía de todo el sistema, $E_{surfactante\ solo}$ es la energía de una sola molécula de surfactante y $E_{sistema\ sin\ surfactante}$ se refiere a la energía del sistema cuando no existe surfactante en la interfase. Al igual que antes, el resul-

tado de la resta se divide por dos debido a que en el sistema se forman dos interfaces.

La ecuación necesaria para calcular la Energía de Interacción de las moléculas que conforman la interfase, también conocida como Binding Energy (BE), se presenta a continuación:

$$BE = \frac{E_{Total} - (E_{surfactante} + E_{sistema\ sin\ surfactante})}{2 * A * N} * (10)^6$$

E_{Total} es la energía del sistema compuesto por decano, agua y surfactante. $E_{surfactante}$ corresponde a la energía del conjunto de moléculas de surfactante adsorbidas en la interfase. Al final de la simulación cada grupo de moléculas se analiza por separado para obtener los valores de energía que les corresponde como grupo. $E_{sistema\ sin\ surfactante}$ se refiere a la energía del conjunto de moléculas de agua y decano, excluyendo a las moléculas de saponina, valor que se obtiene al final de la simulación. El resultado de la resta se divide entre dos veces el área interfacial (por tratarse de dos interfaces) y el número de Avogadro. El factor $(10)^6$ se utiliza para la conversión de unidades. El resultado final se expresa en (dyn/cm).

Para el cálculo de Área por molécula adsorbida en la interfase se emplea la ecuación que sigue:

$$a = \frac{L_x * L_y}{n}$$

L_x y L_y son las longitudes de la interfase a lo largo del eje (x) y (y) respectivamente. El producto de estas longitudes da el área interfacial que se divide entre el número de moléculas adsorbidas (n) para obtener el valor de área que ocupa cada molécula en la interfase.

RESULTADOS Y DISCUSION

Resultados de tensión superficial para el sistema Dioscina/agua. En la Tabla 1, se presentan los valores de tensión superficial calculados para los sistemas Dioscina/agua. El número de moléculas de Dioscina a cada lado de la capa de agua varía de 1 hasta 36. El mínimo valor de tensión superficial obtenido (59,87 dyn/cm) corresponde al sistema que cuenta con 24 moléculas de Dioscina cuando se forma una monocapa del surfactante. Este resultado comparado con el valor experimental de tensión superficial del agua (72,62 dyn/cm) Vergaftif *et al* (1983), muestra que la Dioscina produce una disminución en γ de 12,75 dyn/cm.

Resultado de tensión interfacial para el sistema agua/hidrocarburo. El sistema simulado está constituido por un volumen de agua en el centro de la caja de simulación, rodeado de dos capas de decano. El número de moléculas de agua

utilizado es 4816 y cada capa de decano está conformada por 222 del hidrocarburo. Sobre este sistema se realizó una minimización de energía, seguida de tres simulaciones de Dinámica Molecular con ensamble NPT de 2, 4, y 6 millones de pasos respectivamente. La configuración final se presenta en la Figura 1.

Tabla 1. Resultados de Tensión Superficial Teórica para los Sistemas Dioscina/agua

Moléculas en la interfase	Concentración (C) [mol/L]	Tensión Superficial (dyn/cm)
1	0,02	60,68
3	0,07	60,37
8	0,17	60,67
15	0,28	62,24
20	0,36	65,75
22	0,39	60,49
24	0,41	59,87
30	0,48	68,77
36	0,55	72,70

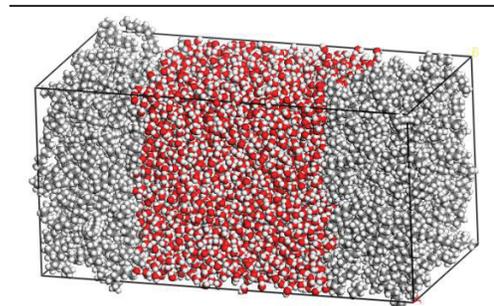


Figura 1. Configuración final del sistema decano/agua

El valor de tensión interfacial calculado al final de la simulación para este sistema es igual a 56,47 dyn/cm. Al comparar este resultado con la medida experimental reportada (51,72 dyn/cm) [Zeppieri *et al* (2001)], se obtiene un error de 9,18% por lo que se considera que la Dinámica Molecular predice con éxito la γ de la interfase agua/decano.

Resultados de tensión interfacial teórica, energía de interacción teórica y área por molécula para los sistemas decano/Dioscina/agua. Se construyen sistemas que constan de una capa de agua en el centro de la caja de simulación y dos capas de decano alrededor. La capa de agua contiene 4816 moléculas de agua y cada capa de decano

consta de 222 moléculas de este hidrocarburo. En el espacio que queda entre el volumen de decano y agua se colocan las moléculas de Dioscina arregladas de modo que la cabeza hidrofílica esté dirigida perpendicularmente hacia la capa de agua y la cola hidrofóbica se dirija hacia el decano. El número de moléculas de Dioscina en cada arreglo varía en el siguiente orden: 20, 24, 30, 36 moléculas. La Figura 2 presenta el estado inicial de uno de los sistemas construidos.

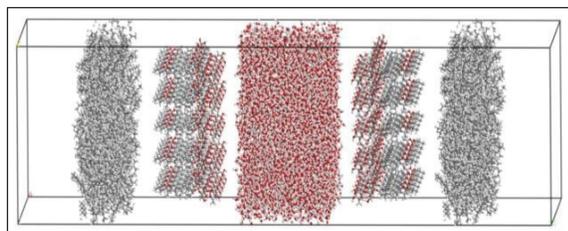


Figura 2. Sistema decano/Dioscina/agua cuando existen 24 moléculas de saponina en cada interfase

Luego de la simulación de producción la configuración final del sistema es la que se muestra a continuación.

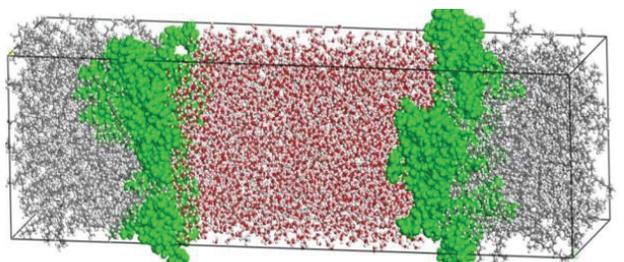


Figura 3. Configuración final del sistema decano/Dioscina/agua con 24 moléculas de saponina en cada interfase

En la Figura 3 puede verse como las moléculas de Dioscina en cada interfase actúan como anclaje entre las moléculas de agua y decano, evitando la repulsión entre estas fases. Esta es precisamente la función de un surfactante, lograr una mayor adhesión entre dos fases que antes se repelían entre ellas.

Los resultados de tensión interfacial calculados para los sistemas decano/Dioscina/agua se tabulan en la Tabla 2. La menor tensión interfacial se alcanza para el sistema que cuenta con 30 moléculas de Dioscina en la monocapa. En la Figura 4 se observa como las moléculas de Dioscina se organizan para cubrir el mayor área interfacial. La posición de

las moléculas aún se mantiene casi perpendicular a la capa de agua, que no está presente en esta figura.

Tabla 2. Resultados de tensión interfacial para los sistemas decano/Dioscina/agua

Moléculas en la interfase	Tensión Interfacial (dyn/cm)
20	45,04
24	37,29
30	2,28
36	2,70

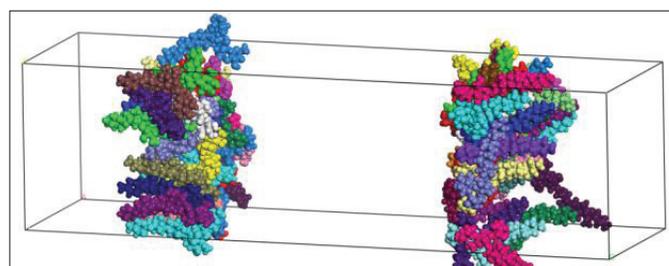


Figura 4. Configuración final de las moléculas de Dioscina en la interfase decano/agua. Monocapa formada por 30 moléculas de saponina

A continuación reportamos los resultados de Energía de Formación de la Interfase (EFI) para los sistemas decano/Dioscina/agua, seguidos de los valores calculados correspondientes a la Energía de Interacción o Binding Energy (BE).

Tabla 3. Resultados de energía de formación de la interfase para los sistemas decano/Dioscina/agua

Moléculas en la interfase	Energía Total (KJ/mol)	EFI (J) *10 ⁻¹⁷
20	-36713,50	-1,08
24	-31231,70	-1,26
30	-23186,10	-1,54
36	-15070,80	-1,81
Energía de una molécula de Dioscina (KJ/mol)		950,69
Energía del sistema decano/agua (KJ/mol)		-61656,40

Los valores negativos de EFI son un indicio de que no se debe realizar trabajo para promover la formación de la monocapa, esto quiere decir que el proceso es completamente espontáneo.

Tabla 4. Resultados de energía de interacción o Binding Energy correspondientes a los sistemas decano/Dioscina/agua

Moléculas en la interfase	Lx (nm)	Ly (nm)	Área interfacial (m ²) *10 ⁻¹⁷	BE (dyn/cm)
20	4,45	4,45	1,98	-547,81
24	4,50	4,50	2,02	-625,04
30	4,56	4,56	2,07	-742,76
36	4,62	4,62	2,13	-851,95

Los resultados presentados en la Tabla 4 indican una tendencia decreciente en los valores de binding energy pero sin llegar a un mínimo. La tensión interfacial mínima se alcanza cuando el sistema cuenta con 30 moléculas de Dioscina en la monocapa, por lo tanto se esperaría que la energía de interacción mínima corresponda a este sistema. Sin embargo, se observa que al aumentar la concentración de Dioscina, la energía de interacción continúa disminuyendo. Una explicación para esto podría ser que la energía cohesiva o de atracción entre las moléculas de saponina sea muy grande y por lo tanto supere el valor de la energía de interacción cada vez que se incremente el número de moléculas presente. En la Tabla 5 se listan los resultados de Área por molécula adsorbida en la interfase de los sistemas decano/Dioscina/agua. De acuerdo a lo reportado en la Tabla 2, la tensión interfacial mínima se alcanza para el sistema con 30 moléculas de Dioscina en la monocapa, por lo tanto el valor óptimo de área por molécula adsorbida debe ser 0,69 nm², aun cuando se obtiene un valor menor para el sistema con 36 moléculas de esta saponina en la interfase.

Tabla 5. Resultados de área por molécula adsorbida para los sistemas decano/Dioscina/agua

Moléculas en la interfase	Área interfacial (nm ²)	Área por molécula adsorbida (nm ²)
20	19,84	0,99
24	20,21	0,84
30	20,77	0,69

36	21,32	0,59
----	-------	------

Finalmente, en la Figura 5, se presentan las curvas de tensión interfacial Vs. número de moléculas adsorbidas en la interfase del sistema decano/Dioscina/.

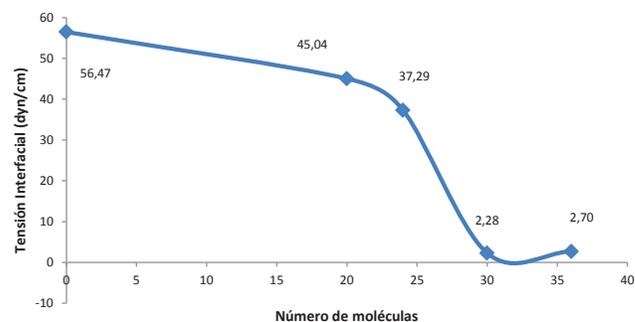


Figura 5. Curva de tensión interfacial Vs. número de moléculas adsorbidas en la interfase de los sistemas decano/Dioscina/agua

En resumen, se ha encontrado que la dioscina puede producir una disminución apreciable de la tensión superficial en la interface decano/agua, desde 56,46 dyn/cm en la interface pura hasta 2,28 dyn/cm con el surfactante. Esto corresponde a la formación de una monocapa de dioscina de 30 moléculas en la interface, cada una con área de 0,69 nm².

El resultado de tensión interfacial estimado para el sistema decano/agua es 56,47 dyn/cm. Este valor es consistente con el reportado experimentalmente (51,72 dyn/cm) [4], con un error entre ellos igual a 9,18%. Dado que el error es menor al 10% se concluye que la simulación por Dinámica Molecular reproduce efectivamente la interface del sistema formado por decano y agua.

Para el sistema Dioscina/agua se obtiene un valor de tensión superficial mínima igual a 59,87 dyn/cm, correspondiente al caso en que se cuenta con 24 moléculas de Dioscina sobre la superficie del agua.

El valor de tensión interfacial mínimo estimado para los sistemas decano/Dioscina/agua es 2,28 dyn/cm. Este resultado se obtiene cuando existen 30 moléculas de Dioscina en la monocapa. La reducción de tensión interfacial lograda por esta saponina para la interfase decano/agua es del 95,59%.

BIBLIOGRAFIA

1. Hajomohammandi R., Hosseini M., Amani H., Najafpour G. D. (2016), Production of Saponin Biosurfactant from *Glycyrrhiza glabra* as an Agent for Upgrading Heavy Crude Oil, *J. Surfact. Deterg.*, DOI 10.1007/s11743-016-1871-2.
2. Hostettmann, K. y Marston, A. (1995) *Chemistry and Pharmacology of Natural Products: Saponins*. Cambridge : Cambridge University Press.
3. Gunsteren V., Mark W. F., Villa A., Oostenbrinck C., (2004) A biomolecular force field based on the free enthalpy of hydration and solvation: The GROMOS force-field parameter sets 53A5 and 53A6, *J. Comput. Chem.* 25, 1656-1676.
4. Lindahl E., Hess B., van der Spoel D., (2001) GROMACS 5.5: A package for molecular simulation and trajectory analysis *J. Mol. Mod.*, 7, 306-317.
5. Ozlem G-U., Mazza G., (2007), Saponins: Properties, Applications and Processing *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 47, 231-258.
6. Vargaftik, N. B., Volkov, B. N., Voljak, L.D (1983) International Tables of the Surface Tension, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 12, 817-820.
7. Wick C. D., Chang T-M., Slocum J. A., Cummings O. T., (2012) Computational Investigation of the *n*-Alkane/Water Interface with Many-Body Potentials: The Effect of Chain Length and Ion Distributions, *J. Phys. Chem. C*, 116, 783-790.
8. Xiao H-Y, Zhen Z., Sun H-Q., Cao X-L., Li Z-Q., Song X-W., Cui X-H., Liu X-H.,(2010) Molecular Dynamics Simulation of Anionic Surfactant at the Water/Alkane Interface. *Acta. Phys. Chim. Sin.*, 26, 422-428.
9. Zeppieri S., Rodriguez J., Lopez Ramos S. L., (2001), Interfacial Tension of Alkane + Water Systems, *J. Chem. Data*, 46, 1086-1088.
10. Zhou W., Yang J., Lou L., Zhu L. (2011), Solubilization properties of polycyclic aromatic hydrocarbons by saponin, a plant-derived biosurfactant, *Environ. Pollut.*, 159, 1198-1204.