



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN**

**Estudio Teórico-Experimental de la Formación de  
Agregados en Disolución Acuosa del Dodecil Sulfato de  
Sodio**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**Q u í m i c o**

**P R E S E N T A**

**Didier Nivón Ramírez**

**ASESOR: M.C. Luis Ignacio Reyes García**

**COASESOR: Dr. Raúl Oviedo Roa**

**Cuautitlán Izcalli, Edo. de México 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA  
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis**

**Estudio Teórico-Experimental de la Formación de Agregados en Disolución Acuosa del Dodecil Sulfato de Sodio**

Que presenta el pasante: **Didier Nivón Ramírez**  
Con número de cuenta: **309222897** para obtener el Título de la carrera: **Licenciatura en Química**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 28 de mayo de 2019.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dr. Rodolfo Gómez Balderas	
<b>VOCAL</b>	Dr. Ricardo Baltazar Ayala	
<b>SECRETARIO</b>	M.C. Luis Ignacio Reyes García	
<b>1er. SUPLENTE</b>	Dra. María del Rosario Moya Hernández	
<b>2do. SUPLENTE</b>	Dra. Berenice Gómez Zaleta	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/javg

## **AGRADECIMIENTOS**

La culminación de este trabajo ha sido producto de un apoyo constante recibido a lo largo de todo este proceso, le agradezco principalmente a mi madre Amada Ramírez y a mi padre Didier Nivón, los cuales en su paciencia y amor han estado conmigo durante todo este camino, proporcionándome los consejos y valores para terminar la carrera y así concluir este ciclo con este trabajo.

Le agradezco a todos mis amigos y compañeros que a lo largo de la carrera me ofrecieron su amistad y los consejos para continuar y seguir con el deseo de terminarla (por fin), a mi novia Andrea por la paciencia y el apoyo durante mis tiempos de estrés y a nuestras pláticas, las cuales, me condujeron a ser mejor persona.

Este trabajo no pudo haberse realizado sin el apoyo y las correcciones de mis sinodales, les estaré agradecido siempre.

Agradezco a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por todo el apoyo y enseñanza que me proporcionó a través de los profesores a lo largo de la carrera, con el fin de convertirme en una persona que pueda desarrollar mi profesión de químico.

*“Conviértete en el adulto que necesitabas cuando eras niño”*

Cuautitlán Izcalli Edo. México 2019

## **RECONOCIMIENTOS**

Se reconoce y agradece el apoyo otorgado por el Instituto Mexicano del Petróleo

Se agradece al Dr. José Manuel Martínez Magadán por el apoyo a través de CONACYT en el Sistema Nacional de Investigadores por la beca otorgada como ayudante de investigador, bajo el convenio SNI 16659.

Se reconoce el apoyo otorgado con tiempo de cómputo a la DGTIC a través del proyecto LANDCAD-UNAM-DGTIC-058.

Se agradece al proyecto PIAPI 1846 de la FES Cuautitlán UNAM.

Se agradece a la DGAPA por el apoyo indirecto a través del proyecto PAPIIT-IN218118.

Los resultados de este trabajo de tesis se presentaron en modalidad cartel científico en los siguientes eventos académicos:

- 49° congreso Nacional de Química, Mérida, Yucatán, México 2014. “Termodinámica de la micelización de Dodecil Sulfato de Sodio por Titulación Calorimétrica Isotérmica” cartel No. FISQ-E7-C.
- XVII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, Monterrey, Nuevo León, México, 2018. “Simulación DPD de la Formación de Agregados en Soluciones Acuosas de Dodecil Sulfato de Sodio” cartel No. 154.
- 5° congreso de Ciencia, Educación y Tecnología FES-Cuautitlán UNAM, Cuautitlán Izcalli, Edo. México, México 2019. “Formación de Agregados en Disolución Acuosa de Dodecil Sulfato de Sodio” cartel No. CQ30.

# ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	9
1.1	Surfactantes y sus Propiedades	9
1.2	Aplicaciones de los Surfactantes	11
1.3	Concentración Micelar Crítica	12
1.4	Factores que influyen en la CMC	14
1.5	Técnicas para Determinar la CMC	15
2	ANTECEDENTES	16
2.1	Calorimetría	16
2.2	Titulación Calorimétrica Isotérmica	19
2.3	Termodinámica de Mezclas Poliméricas	23
2.4	Dinámica de Partículas Disipativas	31
3	OBJETIVOS	38
3.1	Objetivo General	38
3.2	Objetivos Particulares	38
4	METODOLOGÍA	39
4.1	Titulación Calorimétrica Isotérmica	39
4.2	Simulación DPD	41
5	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	44
5.1	Resultados Experimentales	44
5.2	Resultados Teóricos	63
6	CONCLUSIONES	71
7	APÉNDICE	72
8	REFERENCIAS	100

## Lista de Figuras

**Figura 1.** Arreglo molecular de un surfactante y su distribución en una interfase de una disolución compuesta de dos líquidos inmiscibles.

**Figura 2.** Esquema de un pozo petrolero en donde se utiliza una mezcla de surfactantes.

**Figura 3.** Estructuras propuestas para el arreglo de las micelas.

**Figura 4.** Diagrama de fases para la formación de micelas en función de la temperatura para el SDS.

**Figura 5.** Comportamiento de curvas para la medición del proceso de micelización para algunas propiedades.

**Figura 6.** (a) Calorímetro a base de hielo (1780), (b) Calorímetro diferencial de barrido (1962), (c) Calorímetro de titulación isotérmica (1998), (d) Microcalorímetro automatizado de tipo ITC (2015).

**Figura 7.** Componentes internos de una celda Muestra en un calorímetro adiabático.

**Figura 8.** Componentes de un ITC.

**Figura 9.** Potenciograma y termograma obtenidos de una titulación ITC.

**Figura 10.** (a) Aplicación de la calorimetría ITC en el estudio de interacciones metal-ligante, (b) Aplicación de la calorimetría ITC en el estudio de interacciones DNA-Proteína, figura tomada de Malvern Instruments Limited ®.

**Figura 11.** Tabajos realizados por Olesen y colaboradores a través de la técnica ITC para el surfactante Taurocolato de Sodio .

**Figura 12.** Representación del medio continuo de solvatación COSMO y la cavidad que se forma para la molécula.

**Figura 13.** Representación de un polímero en disolución acuosa a través de la teoría de mallas.

**Figura 14.** Esquema de una celda de simulación DPD.

**Figura 15.** Supercelda obtenida a través del software Materials Studio.

**Figura 16.** (a) Supercelda de simulación en función de la concentración con balines de agua y SDS, (b) sin balines de agua visualizados.

**Figura 17.** Ajuste del parámetro de interacción a través del exceso de dos especies  $a_{ij} - a_{ii}$  con el parámetro termodinámico de Flory-Huggins  $\chi_{ij}$ .

**Figura 18.** Acomodo de parámetros de interacción  $a_{ij}$  en el software para crear el "forcefield".

**Figura 19.** Microcalorímetro isotérmico tipo VP-ITC.

**Figura 20.** Fragmentación de la molécula de SDS.

**Figura 21.** Diagrama de flujo de la metodología requerida para realizar una simulación DPD.

**Figura 22.** Estudio estadístico del número de monómeros por agregado y su frecuencia.

**Figura 23.** Características del ajuste matemático propuesto.

**Figura 24.** Potenciogramas (lado izquierdo) y termogramas (lado derecho) del proceso de micelización del SDS mediante la técnica ITC a las temperaturas de 308.15 y 303.15 K.

**Figura 25.** Potenciograma (lado izquierdo) y termograma (lado derecho) del proceso de micelización del SDS mediante la técnica ITC a la temperatura de 298.15 K

**Figura 26.** Potenciogramas (lado izquierdo) y termogramas (lado derecho) del proceso de micelización del SDS mediante la técnica ITC para las temperaturas de 288.15 y 293.15 K.

**Figura 27.** Obtención del valor de CMC para el termograma de 298.15 K utilizando un ajuste lineal.

**Figura 28.** Gráfico de valores obtenidos de CMC para las distintas temperaturas de trabajo, comparándolos con los valores reportados en la literatura, haciendo el respectivo ajuste de curva.

**Figura 29.** Experimento muestra de una mezcla entre especies de diferente polaridad.

**Figura 30.** Arreglo de las micelas de SDS en función del solvente (a) solventes polares, (b) solventes no polares.

**Figura 31.** Estados del sistema para la simulación de SDS en disolución acuosa a la concentración 8.2 mM con su gráfico estadístico de número de monómeros por agregado, para cada una de las temperaturas de trabajo.

## Lista de Tablas

**Tabla 1.** Especificaciones de un calorímetro Isotérmico.

**Tabla 2.** Detalles computacionales para llevar a cabo las simulaciones DPD.

**Tabla 3.** Valores de CMC obtenidos mediante la técnica ITC a las temperaturas de trabajo.

**Tabla 4.** Valores de CMC obtenidos mediante la técnica ITC a 298.15 K.

**Tabla 5.** Valores de CMC más próximos a los reportados.

**Tabla 6.** Valores calculados de energía de micelización a las distintas temperaturas de trabajo, comparando resultados con los reportados en la literatura.

**Tabla 7.** Valores calculados de entalpía de micelización utilizando el método gráfico ( $\Delta\bar{H}_{mic}^{graf}$ ) y la relación de Gibbs-Helmholtz ( $\Delta\bar{H}_{mic}^{G-H}$ ) a las distintas temperaturas de trabajo, comparando resultados con los reportados en la literatura.

**Tabla 8.** Valores calculados de entropía de micelización a las distintas temperaturas de trabajo, comparando resultados con los reportados en la literatura.

**Tabla 9.** Valores de las constantes de micelización calculadas para las distintas temperaturas de trabajo.

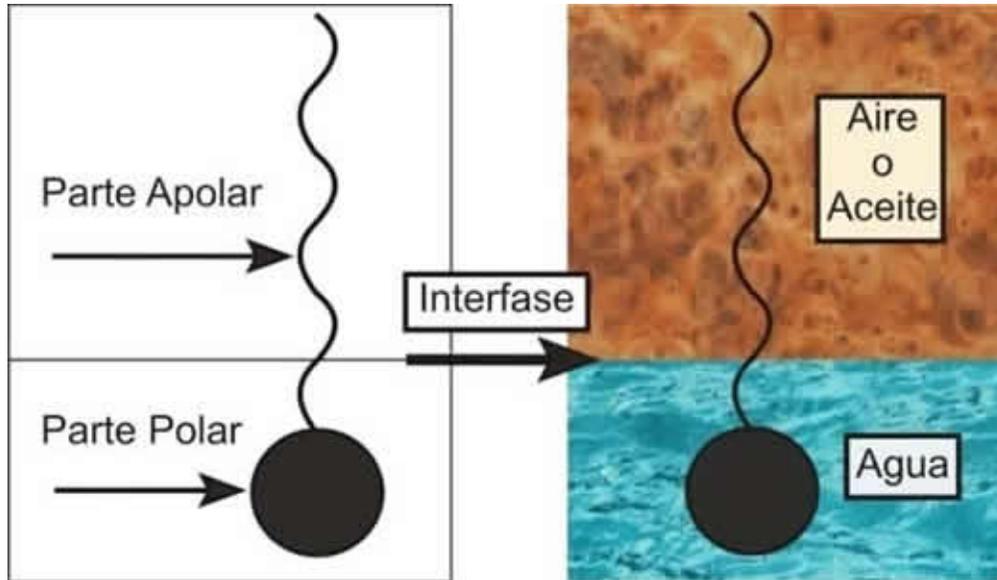
**Tabla 10.** Número de monómeros libres y por agregado del SDS para las distintas temperaturas de trabajo.

# 1. INTRODUCCIÓN

Con el aumento en la población a nivel mundial y la demanda de productos que faciliten el bienestar común, las industrias de producción principalmente farmacéuticas y petroleras, han tenido que optar por la investigación de nuevos materiales o sustancias que faciliten los procesos de extracción, preparación o síntesis de sus productos, haciendo de esta disciplina algo fundamental para el crecimiento de una industria, lo cual se ve reflejado en el crecimiento de un país. En México uno de los temas más importantes a tratar es la optimización en la producción de petróleo, para ello se propone el estudio de surfactantes como un método químico que facilite la extracción del crudo en el yacimiento, este tema ha llevado a los investigadores a realizar distintos trabajos de investigación experimentales o computacionales que permitan encontrar el surfactante óptimo para resolver el problema en cuestión. En este trabajo de tesis estudiaremos al surfactante Dodecil Sulfato de Sodio y su comportamiento en disolución acuosa a través de la técnica de Titulación Calorimétrica Isotérmica (ITC) permitiéndonos determinar un fenómeno muy conocido en los surfactantes (concentración micelar crítica) el cual hablaremos más adelante, al mismo tiempo se llevará a cabo un estudio teórico-computacional utilizando la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD) unida a la teoría de polímeros de Flory-Huggins, permitiéndonos conocer el fenómeno de agregación que estas moléculas presentan en el sistema como función de la temperatura.

## 1.1 Surfactantes y sus Propiedades

Un surfactante o tensoactivo, es un compuesto químico que tienen la capacidad de alterar la interfase que se forma entre una mezcla de componentes con diferentes polaridades como puede ser el agua-aire o el agua-aceite. La molécula de un surfactante está compuesta por un grupo funcional afín a disolventes polares de carácter hidrofílico y una cadena hidrocarbonada afín a disolventes no polares, que confiere la naturaleza hidrofóbica. Estos dos grupos químicos unidos a la molécula de tensoactivo, le confieren al surfactante su naturaleza anfifílica [1], la distribución de un tensoactivo sobre una interfase se muestra en la Fig. 1.



**Figura 1.** Arreglo molecular de un surfactante y su distribución en una interfase de una disolución compuesta de dos líquidos inmiscibles.

Los tensoactivos pueden clasificarse por sus sustituyentes en 4 grupos [2]:

- **Aniónicos:** surfactantes compuestos por un grupo hidrofílico que presenta una carga negativa, por ejemplo: carboxilatos, sulfonatos, o compuestos sulfato. Generalmente, estos grupos hidrofílicos, se encuentran unidos a través de un enlace iónico a un catión metálico; un ejemplo de este tipo de surfactante es el dodecil sulfato de sodio (SDS, por sus siglas en inglés).
- **Catiónicos:** surfactantes que presentan en su grupo hidrofílico una carga positiva. Un ejemplo es el dodecil trimetil amonio, que tiene carga positiva alrededor del nitrógeno.
- **No iónicos:** en este tipo de surfactantes, la estructura molecular no contiene iones que puedan disociarse en la disolución, por lo que la carga de la estructura molecular no se modifica. Como ejemplo tenemos a los azúcares y óxidos de polietileno.
- **Anfotéricos:** esta clase de surfactantes contienen en su estructura dos o más grupos funcionales, los cuales pueden tener carga positiva o negativa. Generalmente la carga de este tipo de surfactantes dependerá del pH donde se encuentre, tenemos como ejemplo las sultáinas y betaínas.

## 1.2 Aplicaciones de los Surfactantes

Debido a las características químicas que tienen los surfactantes han surgido distintas aplicaciones para estos compuestos, uno de los principales usos son como agentes de limpieza, incluso se ha demostrado que la manera más efectiva para evitar el crecimiento de microorganismos es realizando desinfecciones periódicas con surfactantes iónicos. Con ese mismo propósito de limpieza, en la industria lechera se utilizan surfactantes no iónicos en tuberías y dispensadores para evitar el crecimiento de microorganismos que puedan descomponer la leche, una de las razones por las que se utilizan surfactantes no iónicos, es debido a que el calcio proveniente de la leche, puede intercambiar el contraión de los surfactantes iónicos inhibiendo la acción de limpieza [2].

Un ejemplo menos conocido en la aplicación de los surfactantes es en la industria de los herbicidas, estos compuestos se utilizan como humectadores o adherentes en aplicaciones fungicidas; también se usan en el desarrollo de emulsificantes para conservar insecticidas en disolución y facilitar así su aplicación con atomizadores [3]. Por otro lado en la industria del maquillaje y cremas, los surfactantes permiten un acondicionamiento variado y agradable de cremas, emulsiones, suspensiones, polvos solubles o dispersables, entre otros [2].

Otra área de gran relevancia corresponde al uso de surfactantes como un método de remoción y transporte del petróleo en los pozos de producción [4]. Como se muestra en la Fig. 2 el método de extracción consiste en la inyección de una mezcla de surfactantes al yacimiento, como consecuencia de la mezcla entre el crudo y los surfactantes, la viscosidad del petróleo disminuye facilitando su desplazamiento y posible extracción. Esta metodología de recolección de crudo se conoce como Recuperación Mejorada de Hidrocarburos (RMH) [5], la cual pretende recuperar hasta un 70% del crudo remanente en un yacimiento explotado, donde normalmente los procesos de recuperación convencionales recuperan solo 30% del petróleo.

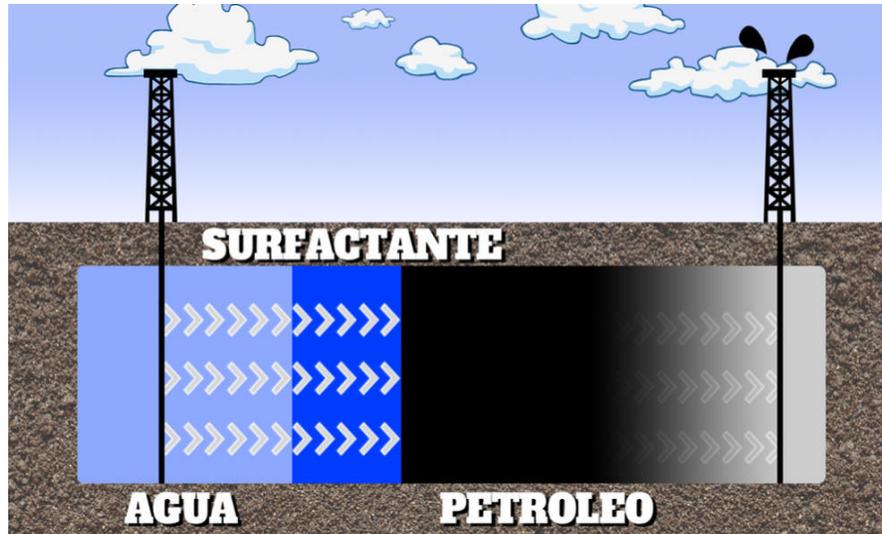


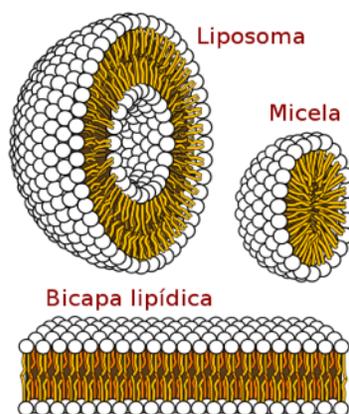
Figura 2. Esquema de un pozo petrolero en donde se utiliza una mezcla de surfactantes.

### 1.3 Concentración Micelar Crítica

Un fenómeno muy importante que ocurre con los surfactantes disueltos en un medio, es la disposición geométrica que estas moléculas adoptan como función de la concentración, tenemos por ejemplo el comportamiento de las moléculas de surfactante a bajas concentraciones, en esta situación se favorece la distribución e las moléculas a lo largo y ancho de la interfase entre los dos disolventes formando un arreglo conocido como monocapa. Una vez formada la monocapa, si se sigue agregando más moléculas de surfactante, las moléculas de tensoactivo empiezan a conglomerarse en el seno de la disolución formando agregados conocidos como micelas. El arreglo micelar dependerá del disolvente donde se encuentre inmerso el surfactante, por ejemplo en una interfase agua-aire las cadenas hidrocarbonadas de carácter hidrofóbico conforman el núcleo de la micela, mientras que los grupos polares de carácter hidrofílico se localizan en el medio polar (agua). Desde luego, las moléculas de surfactante libre y las micelas presentan un equilibrio dinámico, donde la concentración a la cual inicia la formación espontánea de micelas se le conoce como concentración micelar crítica (CMC) [6, 7].

Al estudio de la formación de micelas y la geometría que éstas adoptan en presencia de diferentes disolventes y rangos de concentración se le conoce como teoría micelar ( $tm$ ), la  $tm$  se encuentra en desarrollo todavía, debido a que se desconoce el arreglo geométrico exacto que las micelas pueden adoptar en disolución. Sin embargo, se ha propuesto que la forma micelar podría ser esférica en medio acuoso, donde los grupos hidrofílicos se

encuentren expuestos hacia el disolvente [6]. A pesar de lo mencionado anteriormente existe una variedad considerable de arreglos geométricos para las micelas, esto se sabe por la interpretación de los resultados obtenidos a través de la técnica de rayos X, en la Fig. 3 se observan algunas propuestas de estructuras para las micelas.

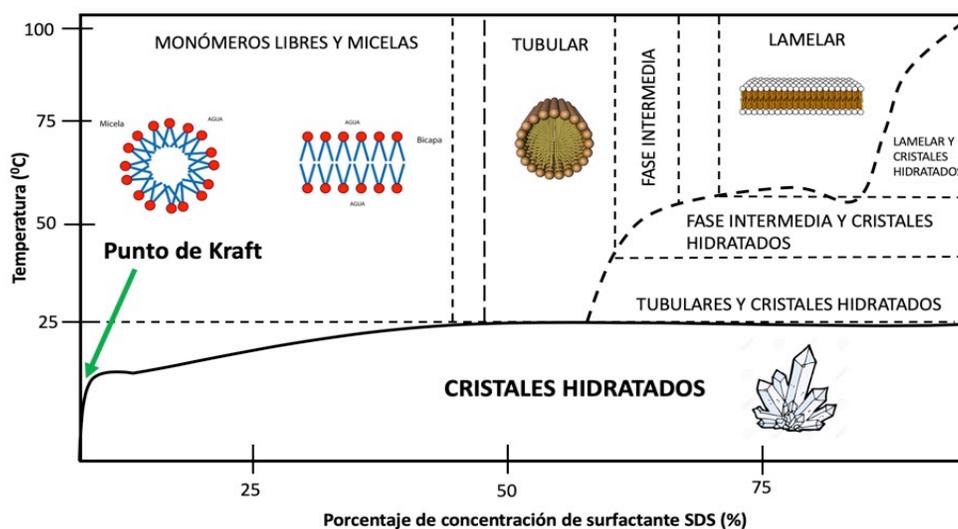


**Figura 3.** Estructuras propuestas para el arreglo de las micelas, figura tomada de [2].

El equilibrio químico que existe entre las moléculas de surfactante libres y las micelas está determinado por las fuerzas de atracción que existen entre las cadenas hidrocarbonadas las cuales al ser de carácter no polar, expulsan de sus alrededores a las moléculas de agua, favoreciendo que dichas cadenas se encuentren entre sí; dando como resultado la formación de micelas [8, 9]. Este equilibrio se modula por la concentración del tensoactivo, ya que a bajas concentraciones se favorece la dispersión de las moléculas en todo el disolvente, mientras que a altas concentraciones (por arriba de la CMC) se favorece que la mayoría de las moléculas formen micelas. Es importante resaltar que aunque el equilibrio de formación de micelas está en constante cambio, una vez alcanzado el valor de la CMC el número de moléculas sin agregarse en el sistema permanecerá constante [10].

El estudio de los surfactantes y la teoría micelar, ha tomado fuerza en los últimos años, dando como resultado la creación de diagramas de fase que describan el comportamiento del surfactante a determinados valores de concentración y temperatura. Como ejemplo de este tipo de diagramas, tenemos el diagrama fases para el SDS (Fig. 4), donde podemos observar algunas disposiciones geométricas que el surfactante puede adoptar a ciertos valores de concentración, como se observa en el diagrama, a concentraciones bajas el surfactante presenta arreglos sencillos como las micelas, sin embargo, conforme la

concentración de surfactante aumenta, las estructuras supramoleculares prevalecen. Algo que también es muy importante de estos diagramas es el Punto de Kraft, el cual se define como un valor de temperatura frontera en el que por debajo de él existen cristales hidratados del surfactante y por encima de él existen micelas y moléculas libres, siendo para el SDS de 9 °C [11].



**Figura 4.** Diagrama de fases para la formación de micelas en función de la temperatura para el SDS, imagen tomada de [12].

## 1.4 Factores que influyen en la CMC

### Temperatura

El comportamiento que presentan los surfactantes respecto al aumento gradual de la temperatura, es el incremento en el grado de hidratación de los grupos hidrofílicos. Este fenómeno propicia que dichos grupos al estar mayormente solvatados, puedan encontrarse entre ellos favoreciendo la micelización. Sin embargo, de manera simultánea las moléculas de agua que rodean al grupo hidrofóbico se ven desplazadas por repulsión electrostática debido al aumento en el grado de hidratación, como consecuencia el proceso de micelización se ve afectado [13]. Dado que el aumento de la temperatura produce efectos que se contraponen, el resultado neto para llevar a cabo el proceso de micelización dependerá de la magnitud relativa de dichos fenómenos, generalmente cuando se estudia la formación de micelas, con el fin de que esta contraposición de efectos no influya en los

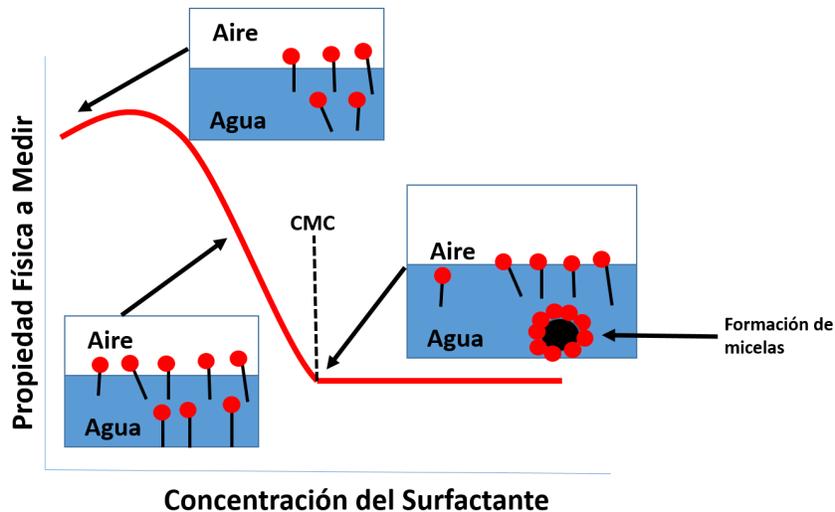
valores calculados para la CMC, el estudio se lleva a cabo a temperaturas previamente seleccionadas.

## **Efecto de iones en la solución**

La formación de micelas en disolución se debe a a las interacciones de tipo electrostático que existen entre las moléculas de surfactante con el disolvente, entonces si en el sistema a estudiar existen electrolitos disueltos, estos propiciarán una mayor interacción entre los grupos hidrofílicos del surfactante favoreciendo con esto el proceso de micelización. De manera general y especialmente para surfactantes iónicos, se puede decir que la presencia de electrolitos en la disolución tiende a disminuir el valor de la CMC [2, 14].

## **1.5 Técnicas para Determinar la CMC**

El estudio de la micelización se lleva a cabo principalmente para una serie de valores de concentración de surfactante, donde la variable a medir corresponde a una propiedad física del sistema, por ejemplo, la conductividad eléctrica, la tensión superficial, la presión osmótica, la densidad, el índice de refracción o la conducción de calor, entre algunas otras [3]. Como se observa en la Fig. 5, al inicio de la experimentación la concentración de surfactante en el sistema es pequeña permitiendo que los monómeros se encuentren suspendidos en el sistema, conforme se sigue agregando surfactante los monómeros adoptan un arreglo que permite formar la monocapa en la interfase, sin embargo, al seguir agregando más surfactante, los monómeros en el sistema han saturado la monocapa y como consecuencia de esta saturación, las moléculas comienzan a conglomerarse en el seno de la disolución formando micelas, esto se ve reflejado por un cambio abrupto en la tendencia de medición indicando con esto el valor de la CMC.



**Figura 5.** Comportamiento de curvas para la medición del proceso de micelización para algunas propiedades, imagen obtenida de [3].

Dado que la CMC es un parámetro importante en el estudio de surfactantes se han desarrollado muchos métodos experimentales para su determinación (más de 20, según la literatura). No obstante, muchos de estos métodos son difíciles de implementar debido a que el equipo es altamente costoso y de difícil disponibilidad o la cantidad de muestra requerida para realizar el análisis es muy alta. En la actualidad y con el avance de la tecnología existen técnicas experimentales que nos permiten obtener valores muy confiables de la CMC, a través de la medición del calor del proceso, ya sea absorbido en el sistema o liberado durante el estudio, esta técnica experimental se le conoce como Titulación Calorimétrica Isotérmica.

## 2. ANTECEDENTES

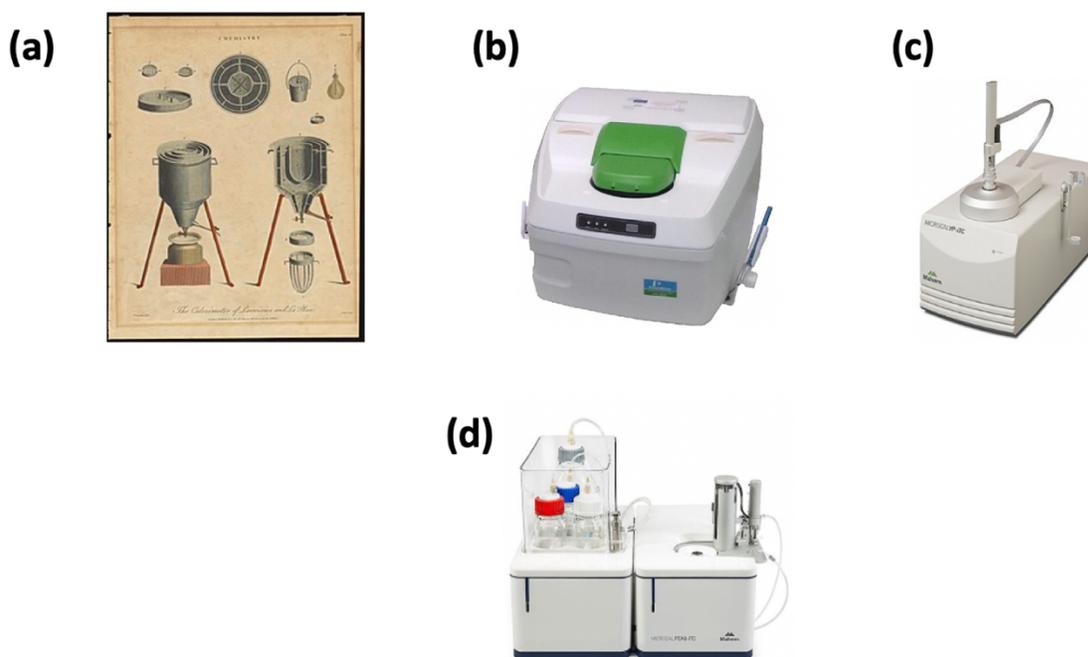
### 2.1 Calorimetría

La calorimetría es una técnica que entra dentro del análisis térmico, la Confederación para el Análisis Térmico y Calorimétrico (ICTAC, por sus siglas en inglés) lo define como el estudio de la relación que existe entre una muestra y su temperatura, a medida que la muestra se calienta o enfría en función de alguna reacción o interacción.

El criterio base que utiliza la ICTAC para definir a los diferentes tipos de calorímetro se fundamenta en el intercambio de calor que existe entre el sistema y el termostato, a partir de esto dos familias de calorímetros surgen, los cuales son [15]:

- Calorímetro Adiabático: En este tipo de calorímetros, el objetivo es evitar cualquier intercambio de calor entre el sistema y los alrededores.
- Calorímetro Diatérmico: En este tipo de calorímetros, a diferencia del anterior se favorece el intercambio de calor entre el sistema y el termostato.

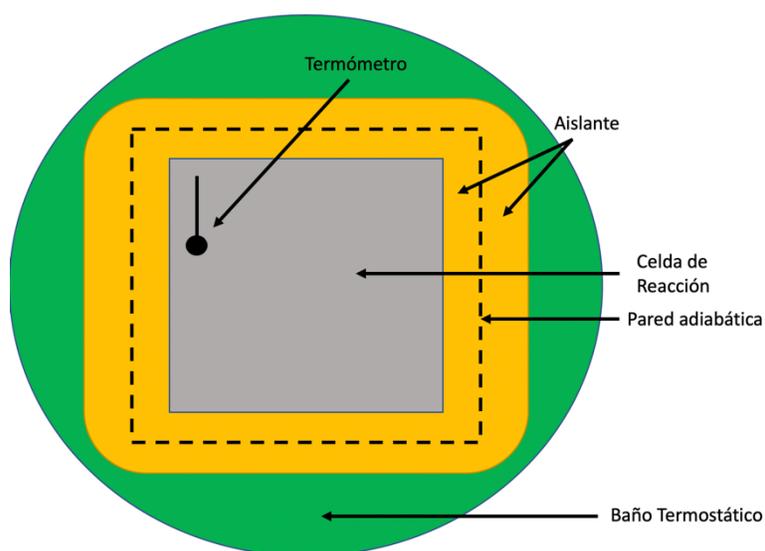
La medición del calor transferido se lleva a cabo cuando la energía de un sistema puede modificarse debido a un efecto de trabajo o reacción química. El análisis de la energía involucrada en los procesos o reacciones químicas, puede arrojar información acerca del sistema y sus modificaciones [14]. Con el desarrollo de componentes electrónicos más sensibles, los instrumentos que miden el calor procedente de una reacción o interacción se han ido actualizando a lo largo de los años hasta llegar a microcalorímetros (Fig. 6), los cuales tienen la capacidad de registrar energías del orden de los nanoWatts.



**Figura 6.** (a) Calorímetro a base de hielo (1780), (b) Calorímetro diferencial de barrido (1962), (c) Calorímetro de titulación isotérmica (1998), (d) Microcalorímetro automatizado de tipo ITC (2015).

En este trabajo se requiere medir el calor transferido del proceso de formación de micelas para el SDS, por lo que utilizaremos un calorímetro adiabático, este tipo de calorímetro tienen 2 celdas gemelas, en una de estas celdas se mide la interacción o reacción a estudiar y en la otra se agrega una sustancia que sirve como referencia [15].

En este tipo de calorímetros la celda de reacción o también llamada celda muestra está separada de los alrededores por medio de un baño termostático con algún tipo de aislante al vacío, como se muestra en la Fig. 7.



**Figura 7.** Componentes internos de una celda Muestra en un calorímetro adiabático.

la técnica de la calorimetría se fundamenta en la regla conocida como “*regla de igualdad de calores intercambiados*”, la cual indica que si tenemos un sistema adiabático, la cantidad de calor que recibe una parte del sistema es igual a la cantidad de calor recibida [16].

## 2.2 Titulación Calorimétrica Isotérmica

La titulación calorimétrica isotérmica o ITC es una técnica analítica en sistemas donde la temperatura es controlada y permanece constante. Este tipo de instrumentos se han desarrollado y comercializado por diferentes industrias o centros de investigación como: Thermometric, Earlier, LKB Produkter, Bromma, Microcal, etc.

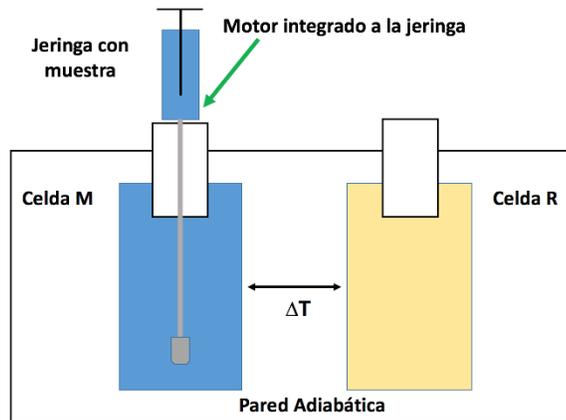
Los calorímetros de tipo ITC, están diseñados para detectar procesos térmicos tanto exotérmicos como endotérmicos. El funcionamiento está basado en el principio de flujo de calor, como este calor se mide directamente a presión constante, se tiene directamente el cambio en la entalpía del proceso. Dependiendo el sistema a estudiar, esta técnica nos proporciona el perfil termodinámico utilizando el ajuste matemático correspondiente [15]. En la Tabla 1 se muestra de manera general algunas especificaciones técnicas del calorímetro ITC que se utilizó en este trabajo.

Especificación	Valor
Tiempo mínimo de respuesta	15 s
Rango de temperatura en la que opera	275.15 a 353.15 K
Peso	9 kg
Diferencia térmica entre celdas	0.0001 K

**Tabla 1.** Especificaciones de un calorímetro isotérmico.

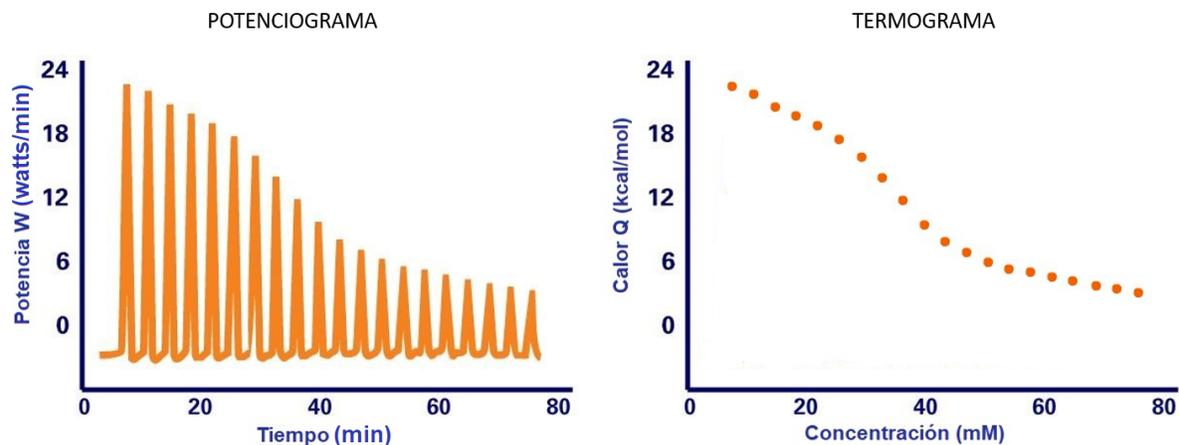
### Componentes y fundamento del calorímetro ITC.

Como se muestra en la Fig. 8 los componentes más importantes para este tipo de calorímetro son [17]: una celda de referencia (etiquetada como R), una celda que contiene la muestra que se desea estudiar (etiquetada como M) y una jeringa que contiene el titulante que se adiciona a la celda muestra, donde ocurre la reacción. La aguja de la jeringa cuenta con una paleta de agitación accionada mediante un motor interno que permite el mezclado adecuado de los reactivos. El sistema de celdas se encuentra aislado adiabáticamente del entorno para asegurar que el calor registrado sea solamente el involucrado en el proceso a estudiar.



**Figura 8.** Componentes de un ITC.

Para iniciar la titulación calorimétrica, es indispensable que las celdas M y R se encuentren en equilibrio térmico a la temperatura de trabajo seleccionada, la cual se establece a través del software de manejo del equipo. Esta condición de igualdad de temperaturas entre las celdas corresponde a la línea base de los registros calorimétricos del experimento. Durante la titulación, el calor ( $Q$ ) requerido o liberado por efecto de la reacción, o del fenómeno bajo estudio, produce un desequilibrio térmico entre las celdas M y R. Para restaurar la condición isotérmica después de cada adición del titulante, el equipo aplica una potencia eléctrica ( $W$ ) a la celda M, que se registra como función del tiempo hasta regresar a la línea base; a este registro se le conoce como potenciograma (Fig. 9).



**Figura 9.** Potenciograma y termograma obtenidos de una titulación ITC.

Mediante la siguiente ecuación es posible obtener el calor involucrado en el proceso, por cada adición [17]:

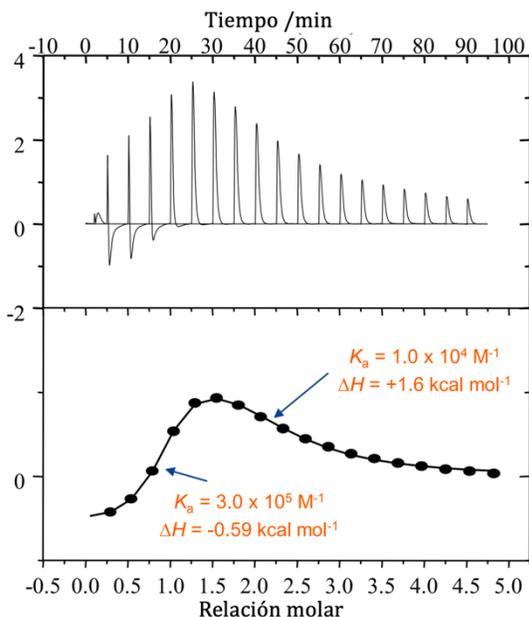
$$Q = \int_{t_1}^{t_2} W dt \quad (1)$$

Donde  $Q$  corresponde al calor administrado,  $t_1$  y  $t_2$  corresponde al intervalo de tiempo en el cual se esta llevando a cabo la interacción o reacción y  $W$  la potencia electrica suministrada por el instrumento. Con los valores obtenidos, el software realiza un gráfico de  $Q$  en función de la concentración del titulante en la celda M, obteniendo el termograma correspondiente (Fig. 9). Es importante resaltar que en esta clase de calorímetro la cantidad de titulante que se adiciona de la jeringa hacia la celda M es del orden de 5 a 10  $\mu\text{L}$  [18].

## Aplicaciones y usos del Calorímetro ITC

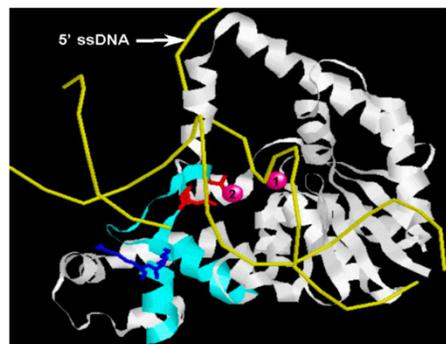
Hoy en día la técnica calorimétrica se ha establecido como una metodología experimental muy útil al momento de realizar experimentos, esto es por los beneficios que este método ofrece, por ejemplo cantidades pequeñas para el análisis, determinación de interacciones con gran precisión, las cuales hacen posible el estudio por calorimetría de algunas interacciones importantes, como: la interacción que existe entre las proteínas con algunas enzimas, la complejación de proteínas con metales (Fig. 10a), el estudio de surfactantes como el SDS en disolución y su fenomeno de agregación o la termodinámica detrás del plegamiento de los ácidos nucleicos en el área de la genética (Fig. 10b) entre otras [19, 20, 21].

(a)

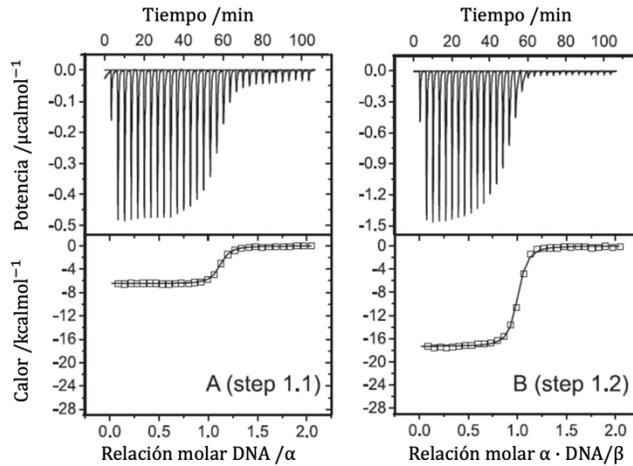


## Interacción Metal-DNA

Se muestra el calor de unión entre el metal manganeso (Mn) con una sección del DNA

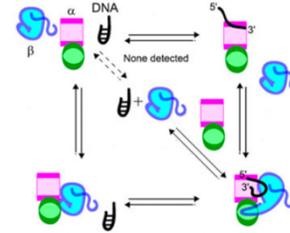


(b)



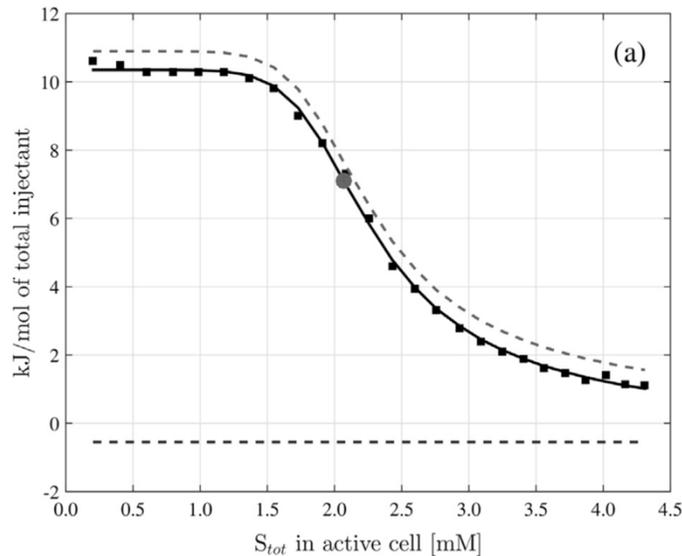
### Interacción de Proteínas-DNA

Se muestra el calor de interacción entre una proteína con el  $\alpha$ -DNA



**Figura 10.** (a) Aplicación de la calorimetría ITC en el estudio de interacciones metal-ligante, (b) Aplicación de la calorimetría ITC en el estudio de interacciones DNA-Proteína, figura tomada y traducida de Malvern Instruments Limited®.

Con respecto al estudio de surfactantes y su comportamiento en disolución acuosa, tenemos como antecedente el trabajo elaborado por Niels Olesen y colaboradores [22], los cuales calcularon el valor de la CMC para surfactante Taurocolato de Sodio (Fig. 11).



**Figura 11.** Trabajos realizados por Olesen y colaboradores a través de la técnica ITC para el surfactante Taurocolato de Sodio, imagen tomada de [22].

En este trabajo se estudió al surfactante iónico Dodecil Sulfato de Sodio en disolución acuosa, esto con la posible aplicación en la industria petrolera, el trabajo de tesis se

compone de dos partes una experimental (ITC) y una sección de estudio teórico del proceso de micelización con el propósito de abundar en el estudio de formación de micelas, su agregación y tamaño como función de la temperatura.

## 2.3 Termodinámica de Mezclas Poliméricas

El éxito en la modelación de los surfactantes en disolución depende principalmente de una descripción eficiente de sus propiedades termodinámicas, así como del comportamiento en fase de los componentes de la disolución. Debido a la dificultad inherente de representar la disolución, se requieren modelos termodinámicos que describan el proceso y sean útiles como herramientas para la investigación; por ello, en este capítulo abordaremos el estudio de surfactantes través de su comportamiento de agregación de tipo polimérico, utilizando una teoría que describa la termodinámica de disoluciones y la mezcla de polimeros en disolución [23].

### TEORÍA DE MEZCLADO

De la teoría de disoluciones, sabemos que el comportamiento que tiene un surfactante en mezcla a temperatura y presión constantes se encuentra descrito por la energía de Gibbs de mezclado ( $\Delta G_{\text{mezclado}}$ ) como se muestra:

$$\Delta G_{\text{mezclado}} = \Delta H_{\text{mezclado}} - T\Delta S_{\text{mezclado}} \quad (2)$$

donde  $\Delta H_{\text{mezclado}}$  es la entalpía de mezclado y  $T\Delta S_{\text{mezclado}}$  es el producto entre el cambio de entropía de mezclado y la temperatura. En particular, se sabe que el valor de la energía de Gibbs ( $\Delta G_{\text{mezclado}}$ ) es negativa, ya que el proceso de dilución ocurre de manera espontánea. Con el propósito de describir el sistema de estudio partiremos de una disolución ideal, la cual se rige por la ley de Raoult [24], esta ley nos dice que la presión de vapor del componente A en la mezcla denotada como  $P_A$ , es igual a la fracción mol del componente A en la mezcla ( $X_A$ ), multiplicada por la presión de vapor del componente A en su estado puro ( $P_A^\circ$ ), matemáticamente se describe de la siguiente manera:

$$P_A = X_A P_A^\circ \quad (3)$$

El problema de las soluciones como el Dodecil Sulfato de Sodio en disolución acuosa, es que su comportamiento no obedece a la ley de Raoult, esto se debe principalmente a la alta

masa molar del surfactante y a las interacciones que existen entre éste y el disolvente [25]. Las disoluciones líquidas con frecuencia se abordan a través de propiedades que miden sus desviaciones, no desde el comportamiento de gas ideal sino de su comportamiento de disolución ideal.

## PROPIEDADES DE EXCESO

Estas desviaciones a la ley de Raoult ocurren principalmente en la fase líquida, donde se ha observado que las interacciones entre las moléculas son más cercanas y ocurren con mayor intensidad. Generalmente estas desviaciones se pueden describir mediante propiedades de exceso las cuales se definen como la diferencia entre el valor real de una propiedad de una disolución y el valor como disolución ideal con las mismas condiciones en ambas mediciones [26]. Para conocer las propiedades y obtención de estos coeficientes, empezaremos el estudio partiendo de la ecuación que describe la energía de Gibbs ( $\Delta G^{\text{ideal}}$ ) para una solución ideal:

$$\Delta G^{\text{ideal}} = RT \ln X_i f_i \quad (4)$$

donde R corresponde a la constante de los gases,  $X_i$  a la fracción mol del componente  $i$  y  $f_i$  es la fugacidad de la especie. La propiedad de exceso de una disolución real ( $\Delta G^{\text{real}}$ ) se define como:

$$\Delta G^{\text{real}} = RT \ln \hat{f}_i \quad (5)$$

Con el propósito de conocer la diferencia energética entre el modelo real y el modelo ideal calculamos la energía de Gibbs de exceso  $\Delta G^{\text{exceso}}$  de la siguiente manera:

$$\Delta G^{\text{exceso}} = \Delta G^{\text{real}} - \Delta G^{\text{ideal}} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{X_i f_i} \quad (6)$$

donde  $\hat{f}_i$  corresponde a la fugacidad real, ahora definimos el Coeficiente de Actividad  $\gamma_i$  como [27]:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{X_i f_i} \quad (7)$$

Sustituyendo la Ec. 7 en la Ec. 6 nos queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\Delta G^{\text{exceso}} &= RT \ln \gamma_i \\ \Delta G^{\text{real}} - \Delta G^{\text{ideal}} &= RT \ln \gamma_i\end{aligned}\quad (8)$$

Si ponemos la Ec. 8 en términos de potenciales químicos ( $\mu_i$ ) tenemos la siguiente expresión:

$$\ln(\gamma_{ij}) = \frac{\mu_i - \mu_i^{\text{puro}}}{RT}$$

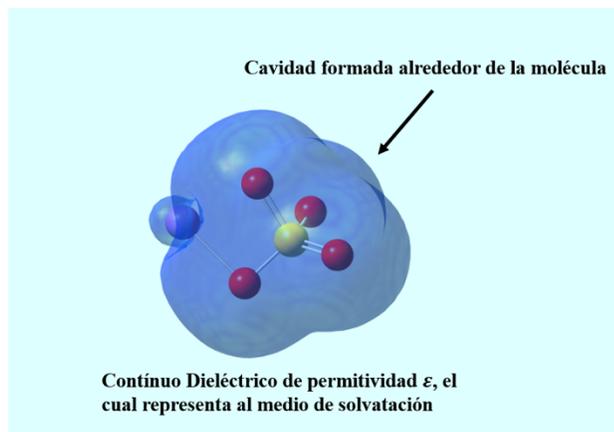
Para una mezcla binaria la Ec. 9 nos queda de la siguiente forma:

$$\ln(X_i \gamma_{ij}) = \frac{\mu_{ij} - \mu_i^{\text{puro}}}{RT}\quad (9)$$

La Ec. 9, nos permite determinar los coeficientes de actividad en función de la diferencia energética entre el modelo ideal y el modelo real.

#### OBTENCIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Con el objetivo de estudiar de forma teórica el proceso de micelización del SDS, necesitamos obtener los coeficientes de actividad de la mezcla utilizando la química computacional esto es, realizando la optimización de la molécula a estudiar a través de un software conocido como TURBOMOLE [28], utilizando a lo largo de la optimización, un medio de solvatación conocido como COSMO (Conductor like-Screening Model, por sus siglas en inglés), el cual consiste en acomodar la molécula en una cavidad dentro de un continuo dieléctrico ( $\epsilon$ ) que representa al disolvente [29], un ejemplo de ello se muestra en la Fig. 12.



**Figura 12.** Representación del medio continuo de solvatación COSMO y la cavidad que se forma para la molécula.

El funcionamiento del modelo COSMO consiste en que por cada segmento de la cavidad denotado por  $s$ , existe una densidad de carga proyectada (SCD, por sus siglas en inglés) denotada por  $\sigma_s$ , la cual es de valor constante [30], a su vez cada valor de densidad de carga produce una carga proyectada ( $q_s$ ) a través de la siguiente expresión:

$$q_s = A_s \sigma_s \quad (10)$$

donde  $A_s$ , representa el área de cada segmento. Para tener una carga proyectada  $q_s$  ajustada a disolventes ideales [29], es necesario un factor de escalamiento  $f(\epsilon)$ , el cual se define como:

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 0.5} \quad (11)$$

donde el valor  $\epsilon$  corresponde a la constante dieléctrica del disolvente, con este factor la Ec. 11 nos queda de la siguiente forma [29]:

$$q_s^* = f(\epsilon) q_s \quad (12)$$

Cuando se realizan cálculos con disolventes de constante dieléctrica alta por ejemplo el agua, la desviación que existe entre la aproximación COSMO y la solución exacta es muy baja, de aproximadamente 1%, sin embargo para disolvente no polares ( $\epsilon = 2$ ) la desviación con respecto al valor real es de casi el 10% [31]. La importancia de esta aproximación, es que el software durante los ciclos de optimización de geometría va proporcionando sobre el área de la molécula a estudiar las densidades de carga ( $\sigma_s$ ) que describen el carácter electrostático de la molécula [32].

Las densidades de carga obtenidas por cada molécula a estudiar mediante la optimización en TURBOMOLE, nos permiten determinar los coeficientes de actividad de una mezcla, esto se hace utilizando el software COSMOthermX [33], el cual hace interaccionar dichas densidades en función de la fracción mol de las especies a mezclar. El puente que existe entre la interacción de las densidades de carga ( $\sigma_s$ ) con el cálculo de las propiedades termodinámicas para una mezcla de componentes, como puede ser el coeficiente de actividad ( $\gamma_i$ ), es la derivación de Klamt [31], la cual calcula el pseudopotencial químico de mezcla denotado por  $\mu_i^{pseudo}$ . Según Ben-Naim [34] para un sistema macroscópico el pseudopotencial de mezcla es proporcional al potencial químico de mezcla, así la Ec. 9 para el cálculo del coeficiente de actividad es proporcional a la siguiente ecuación:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{(\mu_{ij}^{pseudo} - \mu_i^{Puro})}{RT} \quad (13)$$

## PARÁMETROS DE INTERACCIÓN Y TEORÍA DE FLORY-HUGGINS

Con el propósito de describir numéricamente el grado de repulsión de tipo electrostático que existe entre dos especies mezcladas, haremos uso de la teoría de Flory-Huggins (FH) la cual nos indica que al estudiar disoluciones donde el soluto tiene una mayor masa molecular con respecto al disolvente (como lo es un surfactante en medio acuoso), la diferencia que existe entre el potencial químico de la mezcla  $\mu_{ij}$  y el potencial químico para una especie en su estado puro  $\mu_i^{puro}$  [35] está dado por:

$$\mu_{ij} - \mu_i^{Puro} = RT \left[ \ln(1 - \phi_j) + \left(1 - \frac{1}{r_{ij}}\right) \phi_j + \chi_{ij} \phi_j^2 \right] \quad (14)$$

donde el valor  $\chi_{ij}$  corresponde al parámetro de interacción de FH entre un soluto y un disolvente, el valor  $\phi_j$  corresponde a la fracción volumen del soluto en la mezcla y el valor  $r_{ij}$  es la relación de volumen ( $V_j/V_i$ ) que existe entre el soluto y el disolvente [35]. Para calcular el valor del parámetro  $\chi_{ij}$ , partiremos de expresar la fracción mol ( $X_i$ ) de la Ec. 9 en términos de la fracción volumen del soluto ( $\phi_j$ ) quedando la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{1 - \phi_j}{1 - \left(1 - \frac{1}{r_{ij}}\right)\phi_j}\right) + \ln(\gamma_{ij}) = \frac{\mu_{ij} - \mu_i^{\text{puro}}}{RT} \quad (15)$$

Si juntamos la Ec. 14 y 15 y despejamos el parámetro  $\chi_{ij}$  obtenemos la siguiente expresión:

$$\chi_{ij} = \frac{\ln(\gamma_{ij}) - \ln\left[1 - \left(1 - \frac{1}{r_{ij}}\right)\phi_j\right] - \left(1 - \frac{1}{r_{ij}}\right)\phi_j}{\phi_j^2} \quad (16)$$

la Ec. 16, corresponde al parámetro de interacción de Flory-Huggins ( $\chi_{ij}$ ) el cual podría definirse como un valor numérico adimensional que mide la fuerza de repulsión que existe entre las moléculas que participan en la disolución, esto en función de la fracción volumen del soluto y la relación de volúmenes entre las especies que participan. Para conocer el valor de máxima repulsión que puede tener este parámetro, modificaremos el sistema de tal forma que las moléculas del disolvente puedan sentir la máxima repulsión por parte de las moléculas del soluto, es decir manejar el sistema a dilución infinita ( $\phi_j \rightarrow 1$ ) [36], aplicando dilución infinita a la Ec. 16 nos queda de la siguiente manera:

$$\lim_{\phi_j \rightarrow 1} \chi_{ij} \equiv \chi_{ij}^{\infty} = \ln(\gamma_{ij}^{\infty}) + \ln(r_{ij}) - \left(1 - \frac{1}{r_{ij}}\right) \quad (17)$$

Es importante resaltar, que el parámetro de repulsión en la teoría de FH no considera la interacción entre dos componentes iguales, por lo que el valor de  $\chi_{ii}$  tendrá un valor de cero en mezclas de un solo componente [35].

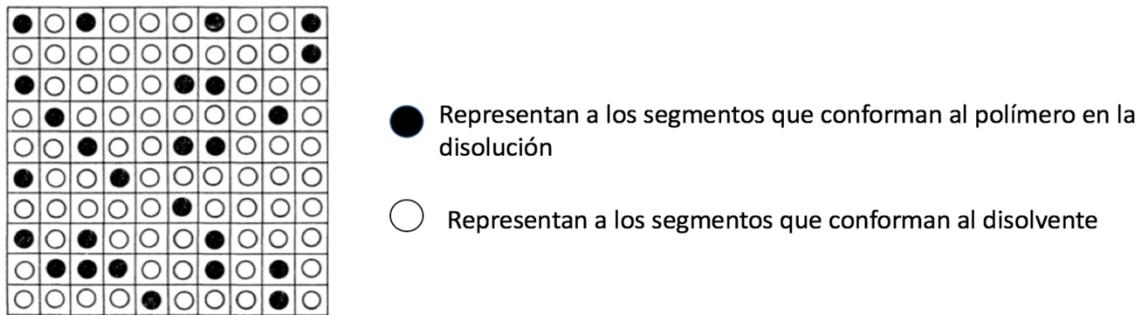
## PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DERIVADAS DE LA TEORÍA DE FH

La Teoría de FH se fundamenta a través de la teoría de mallas y la termodinámica estadística para dar una respuesta al acomodo de las moléculas en el sistema y es a partir de estas herramientas, que se pueden generar relaciones matemáticas para determinar las propiedades termodinámicas de mezclado entre las especies [37], como ejemplo de estas propiedades termodinámicas Flory se basó en el modelo de interacción propuesto por Vaan Lar, el cual indica que el calor de mezclado solo se encuentra definido por la energía de

contacto entre las especies [25, 26], obteniendo con ello la relación matemática que define a la entalpía de mezclado  $\Delta H_{\text{mezclado}}$  como se muestra:

$$\Delta H_{\text{mezclado}} = k_B T \chi_{ij} n_i \phi_j \quad (18)$$

con respecto al cálculo de la entropía de mezclado  $\Delta S_{\text{mezclado}}$ , la teoría se apoya a través del modelo de malla (Fig. 13) [25], el cual nos sirve como representación de un surfactante y su distribución aleatoria en la disolución.



**Figura 13.** Representación de un polímero en disolución acuosa a través de la teoría de mallas.

El modelo de mallas trabaja bajo las siguientes condiciones:

- El sistema está representado por un modelo de malla o red tridimensional.
- Cada sitio en la malla tiene un valor igual al volumen del disolvente.
- La molécula del polímero se compone de  $m$  moléculas o segmentos, cada uno definido a partir de los volúmenes de la molécula de polímero  $V_p$  y de la molécula del disolvente  $V_d$  como sigue :  $m = V_p/V_d$ .
- Cada segmento tiene un número  $z$  de sitios vecinos disponibles ( a  $z$  se le llama número de coordinación).
- Las interacciones moleculares de contacto entre las especies no contribuyen al cambio de la entropía de mezclado  $\Delta S_{\text{mezclado}}$ , pero sí a la entalpía de mezclado  $\Delta H_{\text{mezclado}}$ .

Para entender la entropía de mezclado  $\Delta S_{\text{mezclado}}$ , procedemos a calcular de manera estadística el acomodo que pueden adoptar las moléculas de soluto a lo largo del modelo de mallas, utilizando la siguiente expresión:

$$\Omega = \frac{n_0!}{n_i! n_j!} \quad (19)$$

El valor  $\Omega$  corresponde a los posibles acomodos que puede adoptar el soluto en la disolución, este valor se encuentra estrechamente relacionado con la relación de Boltzmann [25] mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta S_{\text{mezclado}} = k_B \ln \Omega \quad (20)$$

donde el valor  $k_B$  corresponde a la constante de Boltzmann ( $1.380662 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ), esta ecuación es muy importante pues nos indica que la distribución de las partículas en un microestado, el cual se encuentra asociado a un estado macroscópico en particular, se relaciona con la entropía del sistema [25, 37], mediante un tratamiento matemático la Ec. 20 se convierte en :

$$\Delta S_{\text{mezclado}} = -k [N_i \ln \phi_i + N_j \ln \phi_j] \quad (21)$$

donde el valor  $\phi_i$  y  $\phi_j$  corresponden a las fracciones volumen del disolvente y soluto respectivamente y los valores  $N_i$  y  $N_j$  corresponde al número de moles del disolvente y soluto, las fracciones volumen del disolvente y soluto se definen de la siguiente manera:

$$\phi_i = \frac{V_i}{V_i + mV_j} \quad \phi_j = \frac{mV_j}{V_i + mV_j} \quad (22)$$

finalmente el valor de la energía de mezclado  $\Delta G_{\text{mezclado}}$  representa a la suma de los dos términos: uno estadístico y el otro energético, dando como resultado la siguiente ecuación [37]:

$$\Delta G_{\text{mezclado}} = kT [N_i \ln \phi_i + N_j \ln \phi_j + \chi_{ij} n_i \phi_j] \quad (23)$$

Es importante resaltar que éstas propiedades termodinámicas descritas por la teoría de FH, describen solo al proceso de mezclado de las especies en la disolución y no al proceso de micelización, por lo que requeriremos de herramientas computacionales adicionales para describir los fenómenos de agregación de surfactantes.

## 2.4 Dinámica de Partículas Disipativas

El modelado computacional de moléculas combina métodos que cubren un gran rango de tamaño y cantidad de partículas, comenzando desde la escala subatómica a través de la Mecánica Cuántica, pasando por la mecánica molecular y terminando en la nanoescala para estructuras más grandes como los polímeros y heterocíclicos, entre otros.

Los surfactantes en disolución, presentan distintas fases en el equilibrio monómero/micela, del cual ya se habló anteriormente, debido a esa característica, las técnicas comunes como el Método Monte Carlo, el campo auto consistente o incluso la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) no son capaces de describir el fenómeno correctamente [38].

La Dinámica de Partículas Disipativas (DPD) es un marco teórico computacional empleado en la escala mesoscópica que ha demostrado ser una herramienta útil al momento de representar el comportamiento de esta clase de moléculas en disolución siendo el puente entre el estudio electrónico y el comportamiento mesoscópico que tienen las moléculas al interactuar entre ellas [38]. Esta técnica computacional utiliza como unidad básica, una serie de átomos conglomerados llamada balín, la cual se obtiene a través de un procedimiento de fragmentación conocido como grano grueso, es fundamental asumir que todos los tipos de balines que se describen en el sistema son del mismo volumen, para calcular el volumen del balín ( $V_{\text{balín}}$ ) utilizamos la siguiente ecuación:

$$V_{\text{balín}} = \frac{V_{\text{molécula}}}{\lambda} \quad (24)$$

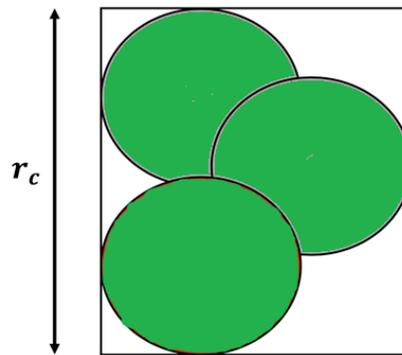
donde el valor  $\lambda$  es el número de fragmentos en los que se desea dividir la molécula soluto y  $V_{\text{molécula}}$  representa el volumen de la molécula, obtenido mediante la optimización con TURBOMOLE [32]. Para construir el balín que representa al disolvente, debemos conocer el número de moléculas de disolvente que representan a un balín ( $N_{\text{número de moléculas por balín de dis}}$ ) utilizando la siguiente ecuación:

$$N_{\text{número de moléculas por balín de disolvente}} = \frac{V_{\text{balín}}}{V_{\text{dis}}} \quad (25)$$

donde  $V_{dis}$  representa el volumen de una molécula de disolvente. La simulación DPD se realiza a partir de una supercelda de simulación cúbica construida por un número arbitrario de celdas de longitud conocida como radio de corte denotada por  $r_c$ , para calcular el valor  $r_c$  requerimos la siguiente ecuación:

$$r_c = \sqrt[3]{\rho V_{balín}} \quad (26)$$

donde  $\rho$  corresponde a la "densidad DPD", la cual se define como el número de balines que existen dentro de una celda, el ejemplo de una celda se muestra en la Fig. 14.

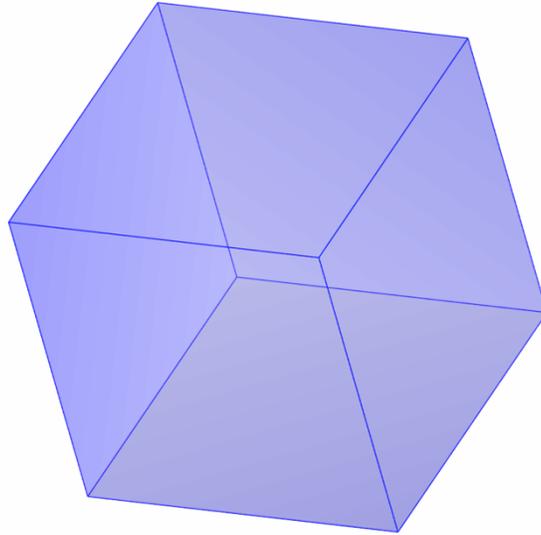


**Figura 14.** Esquema de una celda de simulación DPD.

Generalmente, el valor  $\rho$  es adimensional y los softwares que hacen este tipo de cálculos ya traen consigo algunos valores predeterminados, el software con el que trabajaremos (Materials Studio), trae de manera predeterminada el valor de  $\rho = 3$ , por lo que trabajaremos con ese número. Para construir la supercelda de simulación es necesario calcular su longitud denotada por  $\mathcal{L}_{supercelda}$ , la cual se calcula con la siguiente ecuación:

$$\mathcal{L}_{supercelda} = r_c \times n_{celdas} \quad (27)$$

donde  $n_{celdas}$  es el número arbitrario de celdas con las que se desea construir la supercelda, escribiendo el valor de  $\mathcal{L}_{supercelda}$  en el software obtenemos la supercelda de simulación que se muestra en la Fig. 15.



**Figura 15.** Supercelda obtenida a través del software Materials Studio.

Para llenar la supercelda de simulación debemos partir de una concentración propuesta, realizando la conversión de número de moles del disolvente ( $n_i$ ) a moléculas ( $N_i$ ) utilizando la siguiente ecuación:

$$N_i = n_i \times 6.023 \times 10^{23} \quad (28)$$

Con el número de moléculas del disolvente calculadas, procedemos a calcular el número de balines del disolvente ( $N_i^b$ ) utilizando la siguiente expresión:

$$N_i^b = \frac{N_i}{N_{\text{número de moléculas por balín de dis}}} \quad (29)$$

Para calcular el volumen que ocupan los balines del disolvente ( $V_i^b$ ), utilizaremos el valor  $V_{\text{balín}}$  obtenido en la Ec. 24 como se muestra:

$$V_i^b = N_i^b \times V_{\text{balín}} \quad (30)$$

De la misma forma que para el disolvente, calculamos el volumen que ocupa el soluto  $j$  a partir de las siguientes ecuaciones:

$$N_j = n_j \times 6.023 \times 10^{23} \quad (31)$$

$$N_j^b = \lambda N_j \quad (32)$$

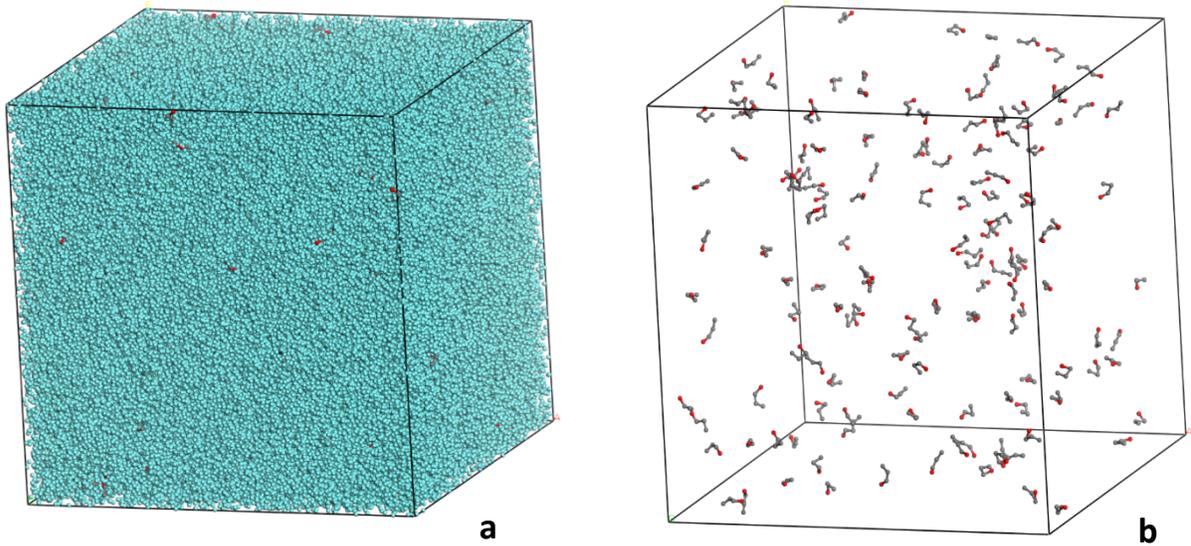
$$V_j^b = N_j^b \times V_{\text{balín}} \quad (33)$$

con los volúmenes de los balines del soluto y el disolvente calculados en función de la concentración propuesta, procedemos obtener las fracciones volumen  $\Phi_i^b$  y  $\Phi_j^b$  de la siguiente manera:

$$\Phi_i^b = \frac{V_i^b}{V_i^b + V_j^b} \quad (34)$$

$$\Phi_j^b = 1 - \Phi_i^b \quad (35)$$

Las fracciones volumen de las mesomoléculas ( $\Phi_i^b$  y  $\Phi_j^b$ ) y la densidad DPD ( $\rho$ ) se insertan en el software obteniendo la supercelda de simulación a la concentración deseada, como se muestra en la Fig. 16.

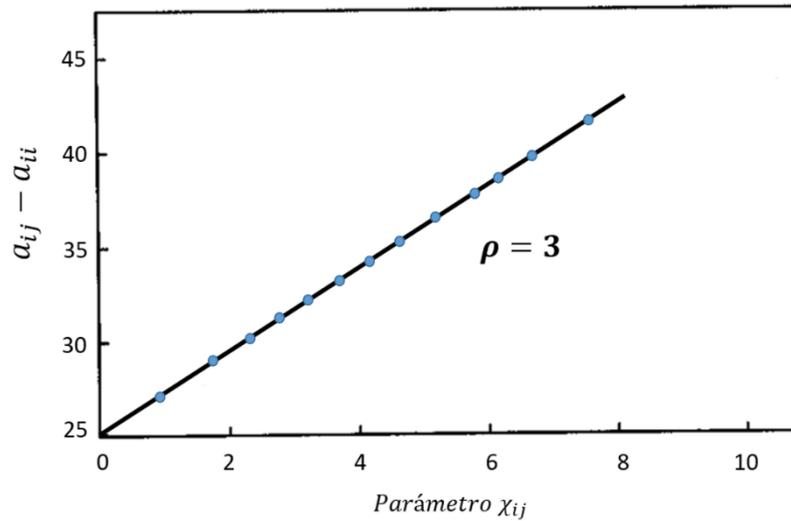


**Figura 16.** (a) Supercelda de simulación en función de la concentración con balines de agua y SDS, (b) sin balines de agua visualizados.

Sobre cada balín de la supercelda actúan 3 fuerzas principales, las cuales dependerán de la posición ( $r_{ij}$ ) y la velocidad ( $v_{ij}$ ) de estos. La primera fuerza es de tipo conservativa y se denota con  $F_{ij}^C$ , esta fuerza actúa a lo largo de los balines y su composición matemática es la siguiente:

$$\mathbf{F}_{ij}^c = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \hat{\mathbf{r}}_{ij} & (r_{ij} < 1) \\ 0 & (r_{ij} \geq 1) \end{cases} \quad (36)$$

El valor  $a_{ij}$  presente en la Ec. 36, representa un parámetro de máxima repulsión que existe entre dos balines, este valor se encuentra estrechamente relacionado con el parámetro de interacción  $\chi_{ij}$  de FH, para corroborar esto Groot y Warren [38], realizaron estudios de muestreo de tipo Monte Carlo, en donde se graficó el exceso de repulsión que hay entre dos especies distintas menos el valor de dos especies iguales ( $a_{ij} - a_{ii}$ ) con el parámetro de repulsión de FH ( $\chi_{ij}$ ), para una densidad DPD  $\rho = 3$  (Fig. 17).



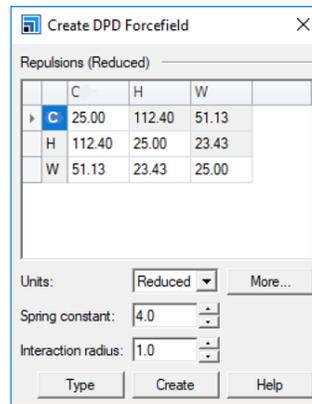
**Figura 17.** Ajuste del parámetro de interacción a través del exceso de dos especies  $a_{ij} - a_{ii}$  con el parámetro termodinámico de Flory-Huggins  $\chi_{ij}$  [38].

Como resultado del ajuste de los puntos, se llegó a la siguiente relación entre el parámetro  $a_{ij}$  y el parámetro  $\chi_{ij}$  [38]:

$$a_{ij} = 25 + 3.5\chi_{ij} \quad (\rho = 3) \quad (37)$$

La Ec. 37 se caracteriza por ser el puente entre los valores calculados cuánticamente ( $\chi_{ij}$  y  $\gamma_{ij}$ ) y el parámetro de interacción  $a_{ij}$  relacionado con la dinámica molecular DPD, siendo el valor 25 como de mínima repulsión, el cual indica que la interacción es entre dos especies con características químicas iguales o cercanas ( $\chi_{ij} \approx 0$ ), esta ecuación es importante pues indica que las características químicas de los fragmentos moleculares representados por

balines, permanecerán a lo largo de la simulación [38, 39]. Estos valores de repulsión sirven para crear el campo de fuerza (*forcefield*) como se muestra en la Fig. 18.



**Figura 18.** Acomodo de parámetros de interacción  $a_{ij}$  en el software para crear el “*forcefield*”.

Siguiendo con las fuerzas que componen a la simulación DPD, tenemos una fuerza, de tipo disipativa denotada como  $F_{ij}^D$  y una tercera fuerza de tipo aleatoria denotada como  $F_{ij}^A$ , las cuales se encuentran relacionadas con el ensamble que tiene el sistema con la temperatura, es decir, estas fuerzas funcionan como un termostato [40]. Dentro de la mesomolécula construida los enlaces son representados por resortes, los cuales contienen una fuerza de resorte denotada como  $F_{ij}^R$ , la ecuación que la describe esta fuerza es la siguiente:

$$F_{ij}^R = -\frac{\partial U^s}{\partial r_i} \quad (38)$$

donde el valor  $U^s$  corresponde al potencial de enlace, el cual contiene una constante de enlace definida por:

$$4 \frac{k_B T}{r_c^2}$$

Finalmente, este tipo de dinámica contiene un algoritmo de tipo Verlet modificado que describe las posiciones ( $\mathbf{r}_i$ ), velocidades ( $\mathbf{v}_i$ ), fuerzas ( $\mathbf{f}_i$ ) y nuevas velocidades ( $\tilde{\mathbf{v}}_i$ ) en caso de que la fuerza fuera independiente de la velocidad, todo esto para un intervalo de tiempo denotado como  $\Delta t$  como se muestra[38]:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \mathbf{f}_i(t)$$

$$\tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t \mathbf{f}_i(t)$$

$$\mathbf{f}_i(t + \Delta t) = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}(t + \Delta t), \tilde{\mathbf{v}}(t + \Delta t))$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t (\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t))$$

## IMPORTANCIA DE LA DINÁMICA DPD

La relevancia que tiene la dinámica tipo DPD con respecto a los demás tipos de dinámica molecular que existen, es en el método construcción de balines (grano grueso) para representar moléculas, este tipo de construcción reduce el grado de libertad de las moléculas, lo cual tiene como consecuencia una disminución del costo computacional, además a diferencia de una simulación molecular común, la Dinámica tipo DPD nos permite realizar simulaciones partiendo de un campo de fuerza (*forcefield*) construido por serie de parámetros obtenidos a partir de cálculos cuánticos, lo cual indica que la química detrás de cada balón permanece constante al momento de realizar la simulación.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo General

- Determinar experimentalmente la concentración micelar crítica del dodecil sulfato de sodio en disolución acuosa calculando las propiedades termodinámicas de la formación de agregados además de un estudio teórico de la formación de agregados mediante la metodología de dinámica de partículas disipativas.

#### 3.2 Objetivos Particulares

- Estudiar experimentalmente el proceso de micelización en disoluciones acuosas de dodecil sulfato de sodio mediante la técnica de Titulación Calorimétrica Isotérmica a las temperaturas de 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 y 308.15 K
- Emplear la técnica ITC para determinar los parámetros termodinámicos que caracterizan a la micelización del SDS, tales como la concentración micelar crítica (CMC), la energía de micelización de Gibbs ( $\Delta G_{mic}$ ), la entalpía de la micelización ( $\Delta H_{mic}$ ) y la entropía de micelización ( $\Delta S_{mic}$ ) comparando estos valores con los reportados en la literatura.
- Realizar simulaciones de dinámica de partículas disipativas (DPD) a las temperaturas 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 y 308.15 K para el SDS en disolución acuosa como función de la concentración del surfactante y determinar el número ( $n$ ) de monómeros por agregado.

## 4. METODOLOGÍA

El estudio de la formación de micelas para el dodecil sulfato de sodio, se llevó a cabo mediante dos metodologías, una de tipo experimental mediante la técnica de Titulación Calorimétrica Isotérmica y la segunda mediante un estudio teórico utilizando como herramienta computacional la Dinámica de Partículas Disipativas, la metodología de cada técnica se muestra a continuación:

### Titulación Calorimétrica Isotérmica

Para el estudio experimental del proceso de micelización del SDS, se utilizó un titulador calorimétrico isotérmico de la marca General Electric® modelo MicroCal VP-ITC (Fig. 19), en donde ambas celdas (R y M) cuentan con una capacidad de 1.4 mL, con una jeringa de titulación de 284.77  $\mu\text{L}$  y un motor de agitación integrado a la jeringa que tiene la capacidad de 200 a 600 rpm, las demás especificaciones las podemos encontrar en el capítulo 2.2.



**Figura 19.** Microcalorímetro isotérmico tipo VP-ITC [41].

Con el propósito de estudiar el proceso de micelización del SDS se prepararon una serie de disoluciones a 100 mM, la razón de esta concentración es asegurar que sobrepase el valor de la CMC al realizar la titulación calorimétrica. Los pasos que se llevaron a cabo para realizar los experimentos se muestran a continuación:

## Estudio Experimental de la formación de micelas para el SDS

1. Encender el calorímetro ITC y establecer en el software la temperatura de trabajo.
2. Pesar en la balanza analítica la cantidad necesaria para preparar una disolución de 50 mL a la concentración 100 mM de SDS a partir del siguiente cálculo:

$$\frac{100 \text{ mmol de SDS}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol de SDS}}{1000 \text{ mmol de SDS}} \cdot \frac{288.372 \text{ g de SDS}}{1 \text{ mol de SDS}} \cdot \frac{1 \text{ L disolución}}{1000 \text{ mL disolución}} \cdot \frac{50 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} = 1.4419 \text{ g de SDS}$$

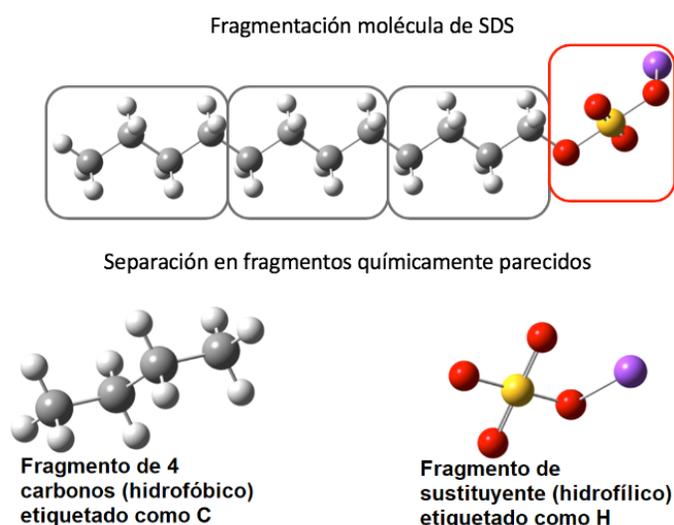
3. Llenar una piseta con agua desionizada y desgasificarla a partir de burbujeo con nitrógeno durante 15 min.
4. Utilizar una cantidad del agua del paso 3 para realizar el aforo de la masa pesada en el paso 2 en un matraz aforado de 50 mL.
5. Verter 3 mL de la disolución preparada en el paso 4, sobre una celda de plástico y colocar en un termostato, esto con el propósito de que la disolución llegue a la temperatura de trabajo.
6. Con lo que resta del agua del paso 3, realizar el lavado de la celda muestra, la celda de referencia y la jeringa de titulación utilizando el método de vacío que genera el termostato.
7. Utilizando una jeringa provista por la instrumentación del ITC, tomar la muestra aclimatada del paso 5 y llenar la jeringa de titulación, posteriormente purgar la jeringa de titulación para que no queden burbujas dentro.
8. Llenar la celda de referencia con agua y cerrar, llenar la celda muestra con agua e insertar la jeringa con la disolución descrita en el paso 7.
9. Establecer en el software el número de inyecciones, la concentración de la disolución de la jeringa, la concentración de la celda muestra en caso de que exista y las revoluciones por minuto a la cual será llevado a cabo el experimento.

La titulación ITC consistió en una serie de 50 inyecciones de 5  $\mu\text{L}$  de una disolución 100mM de SDS (Sigma Aldrich al 99%) sobre una celda M llena de agua (1.4 mL) con una agitación constante de 329 rpm, donde la duración de suministro por cada inyección fue de 10 segundos, además, el tiempo que comprende a la inyección suministrada, el registro de calor de la interacción y el retorno a la condición isotérmica entre las celdas M y R fue de 300 segundos, indicando que cada experimento tuvo una duración aproximada de 4 horas y media. El tiempo que transcurre antes de la primera inyección fue de 60 segundos, con

un *reference power* de  $3 \mu\text{cal s}^{-1}$ . Esta metodología se repitió por triplicado para las temperaturas 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 y 308.15 K.

## 4.1 Simulación DPD

Para estudiar el comportamiento de agregación para el SDS a diferentes temperaturas, utilizaremos el modelo de grano grueso descrito anteriormente, fragmentando la molécula en función de sus características químicas, es decir la cadena hidrocarbonada de 12 carbonos, la cual tiene un carácter hidrofóbico fue fragmentada en 3 secciones de 4 carbonos cada una, etiquetando cada fragmento como C (*Chain*) y al sustituyente sulfato y su contra ion como H (*Head*) la fragmentación se muestra en la Fig. 20.



**Figura 20.** Fragmentación de la molécula de SDS

Una vez definido el tipo de fragmentación que se aplicó a la molécula de SDS, en la Fig. 21 se muestra el diagrama de flujo a seguir para realizar la simulación DPD. Las simulaciones se corrieron a un tiempo de 50 ns, en donde solo se guardaron estados del sistema cada 3000 pasos, esto se realizó a las temperaturas de 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 y 308.15 K debido a que fueron las mismas temperaturas de trabajo durante la metodología experimental.

**Figura 21.** Diagrama de flujo de la metodología requerida para realizar una simulación DPD.

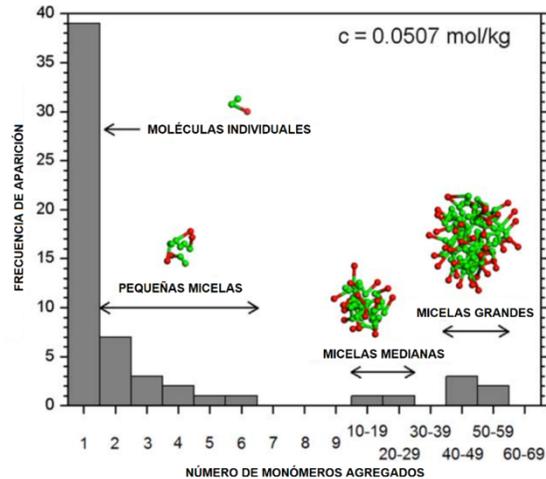
Los valores utilizados para el estudio teórico se muestran en la Tabla 2.

Valores	Número
Radio de corte $r_c$	6.49
Volumen de balón ( $\text{\AA}^3$ )	91.30
Densidad DPD ( $\rho_{DPD}$ )	3.00
Número de celdas	45
$\mathcal{L}_{\text{superelda}}$ ( $\text{\AA}$ )	292.24
Masa del balón (uma)	64.20
Ensamble utilizado en la simulación	NVT
Algoritmo usado en las velocidades	Verlet
Intervalo de tiempo $\Delta t$	0.05 ns
Tiempo total de la simulación	50 ns

**Tabla 2.** Detalles computacionales para llevar a cabo las simulaciones DPD.

## ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN DEL SDS

Con el propósito de determinar el número de monómeros que conforman una micela, utilizaremos un modelo estadístico propuesto por Oviedo y colaboradores [32], el cual consiste en cuantificar la frecuencia de aparición en función del número de moléculas de SDS que conforman un agregado, como se muestra en la Fig. 22, la frecuencia de aparición de agregados que contienen entre 10 a 19 moléculas de SDS es de 1, sin embargo la frecuencia de aparición de moléculas libres es de 39.

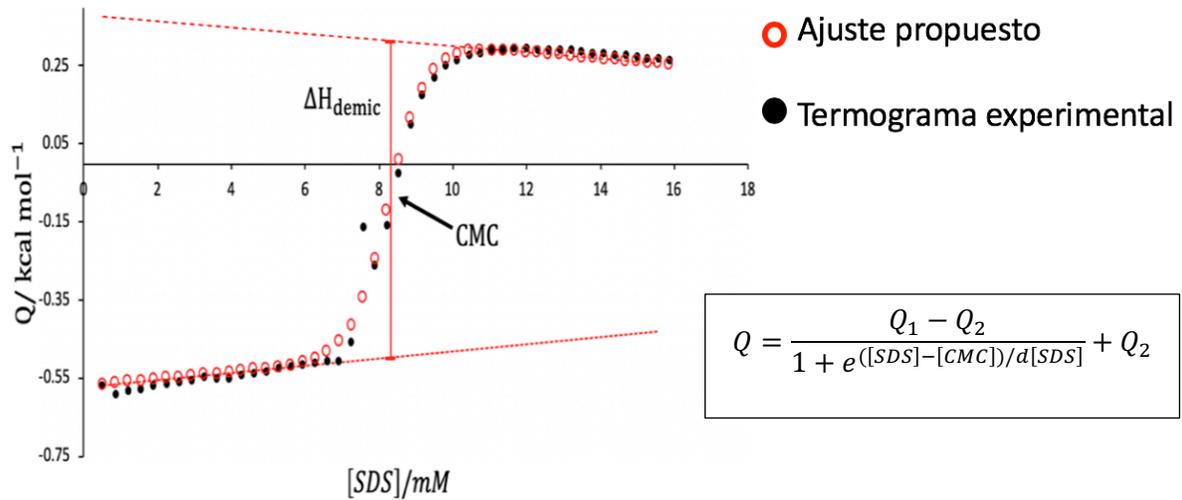


**Figura 22.** Estudio estadístico del número de monómeros por agregado y su frecuencia, figura obtenida de [32].

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 5.1 Resultados Experimentales

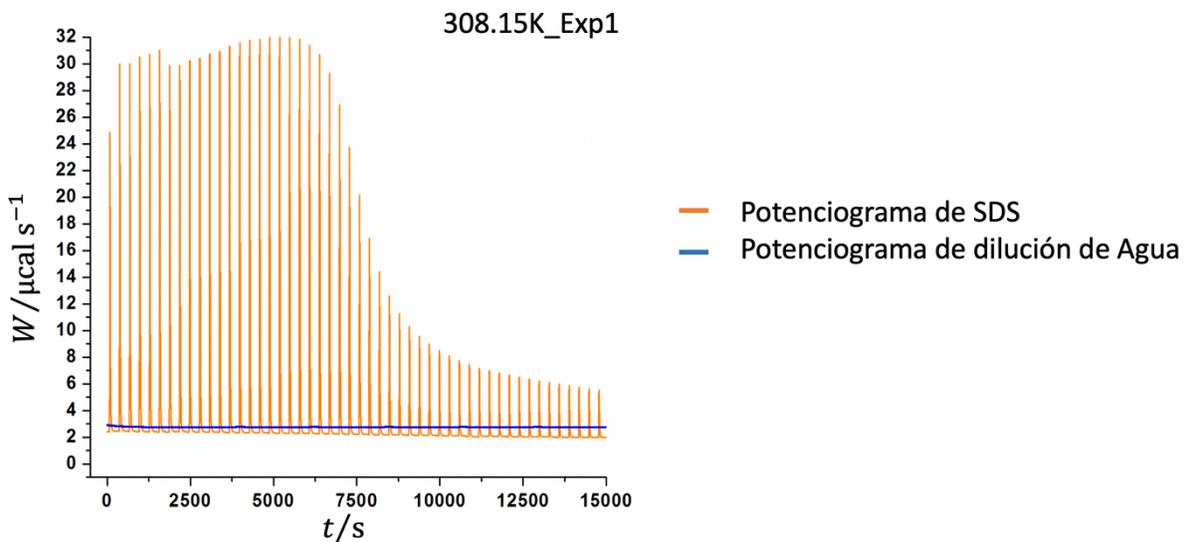
Mediante la técnica ITC, se estudió por triplicado el proceso de formación de micelas para el Dodecil Sulfato de Sodio a las temperaturas de trabajo, a partir de disoluciones 100 mM de este surfactante, la razón de esta concentración es con el propósito de superar el valor promedio de la CMC para el SDS y así observar todo el proceso de formación de micelas. De los potenciogramas obtenidos por el calorímetro y con ayuda de el software interfase llamado Peaks-ITC, se proporcionaron los termogramas correspondientes, posteriormente, se realizó un ajuste matemático de tipo Boltzmann-sigmoidal, a los termogramas de temperaturas 288.15, 293.15, 303.15 y 308.15 K (Fig. 23), dicho ajuste no se realizó a la temperatura de 298.15 K debido a que presentó un comportamiento distinto en su termograma y por ello se optó por una ajuste lineal.

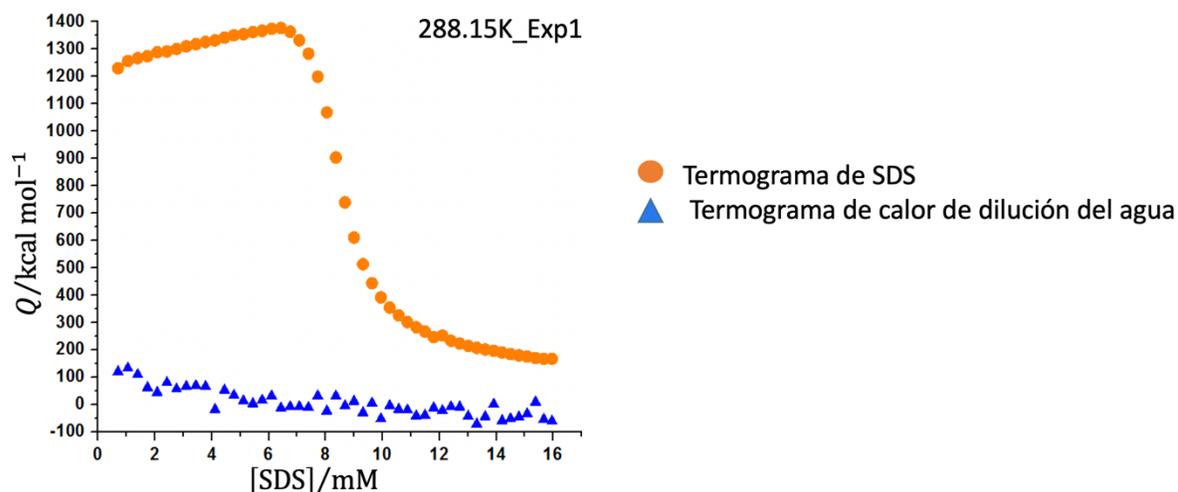


**Figura 23.** Características del ajuste matemático propuesto.

Cuando se mide el proceso de micelización a través de una técnica calorimétrica, es necesario considerar el calor de todas las especies que participan en el medio, es decir el calor de la micelización del SDS y el calor de la mezcla del agua de la celda M con el agua de la jeringa (Fig.24), matemáticamente se puede representar el calor total  $Q_{\text{total}}$  como:

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{micelización}} + Q_{\text{dilución agua}}$$





**Figura 24.** Potenciogramas y termogramas del proceso de micelización del SDS y su calor de dilución del agua mediante la técnica ITC a la temperatura de 308.15 K.

Como se observa en la Fig. 24, el potenciograma y termograma correspondiente al experimento de micelización de SDS a 308.15K aporta la mayor contribución de calor al sistema a diferencia del calor de dilución del agua, esto nos indica que si realizamos la resta del calor de dilución el termograma inicial del experimento con SDS no se modificará, es decir  $Q_{total} \approx Q_{micelización}$ , es por ello que todos los termogramas presentados no tendrán restados los calores de dilución.

El proceso de micelización que presenta el Dodecil Sulfato de Sodio, se ve afectado por las distintas temperaturas a las cuales se lleve a cabo el estudio. La razón de este fenómeno es debido al aumento en el grado de hidratación de las moléculas de surfactante, es decir la solubilidad del surfactante aumenta cuando la temperatura del sistema asciende [42], como se puede apreciar los potenciogramas trabajados a las temperaturas de 308.15 y 303.15 K (Fig. 25). El aumento de temperatura da como resultado que los grupos hidrofílicos del surfactante afines al agua interaccionen fácilmente, favoreciendo con esto la micelización, en el intervalo de medición de 0-5000 segundos, se puede observar como el sistema requiere energía para llevar a cabo la fragmentación de las micelas previamente formadas en la jeringa que caen hacia la celda muestra.



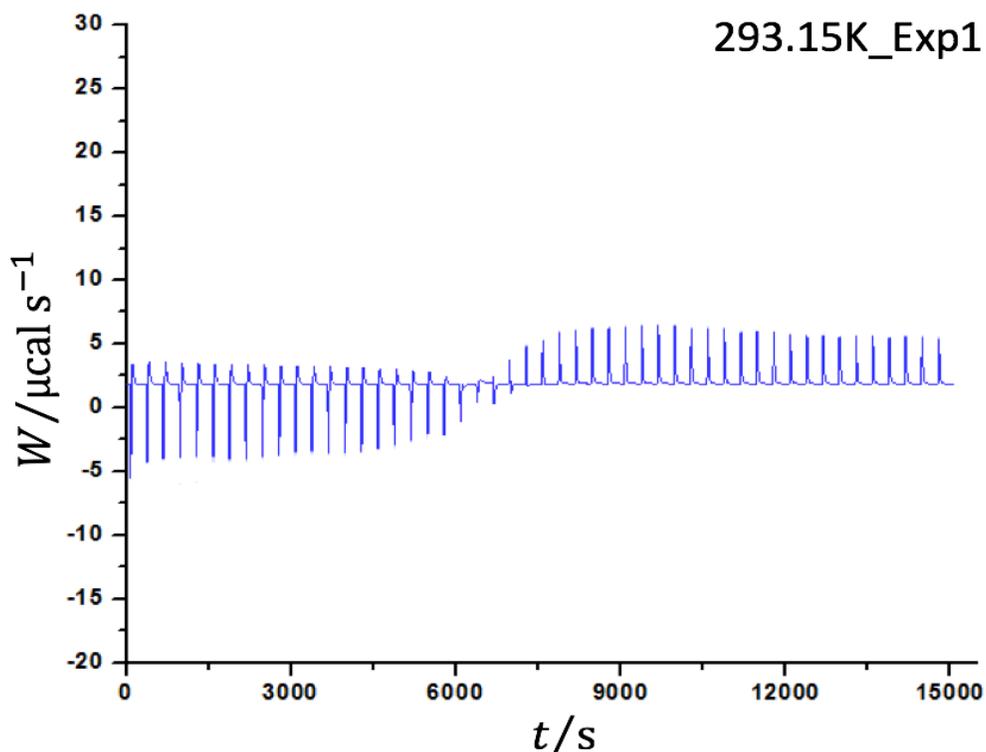
**Figura 25.** Potenciogramas y termogramas del proceso de micelización del SDS mediante la técnica ITC a las temperaturas de 308.15 y 303.15 K.

Conforme continúan las inyecciones de SDS en la celda muestra, las moléculas de surfactante disueltas en la disolución se desplazan hacia la interfase formando la monocapa, esto producto de la repulsión con el agua. Al seguir aumentando la concentración de SDS y con las moléculas saturando la monocapa, las moléculas como consecuencia tienden a conglomerarse en el centro de la disolución formando micelas, este proceso ocurre de manera natural como se puede observar en el intervalo de 5000-12000 segundos. Finalmente, el calor registrado en el intervalo final, corresponde al calor de dilución por parte de las micelas formadas.

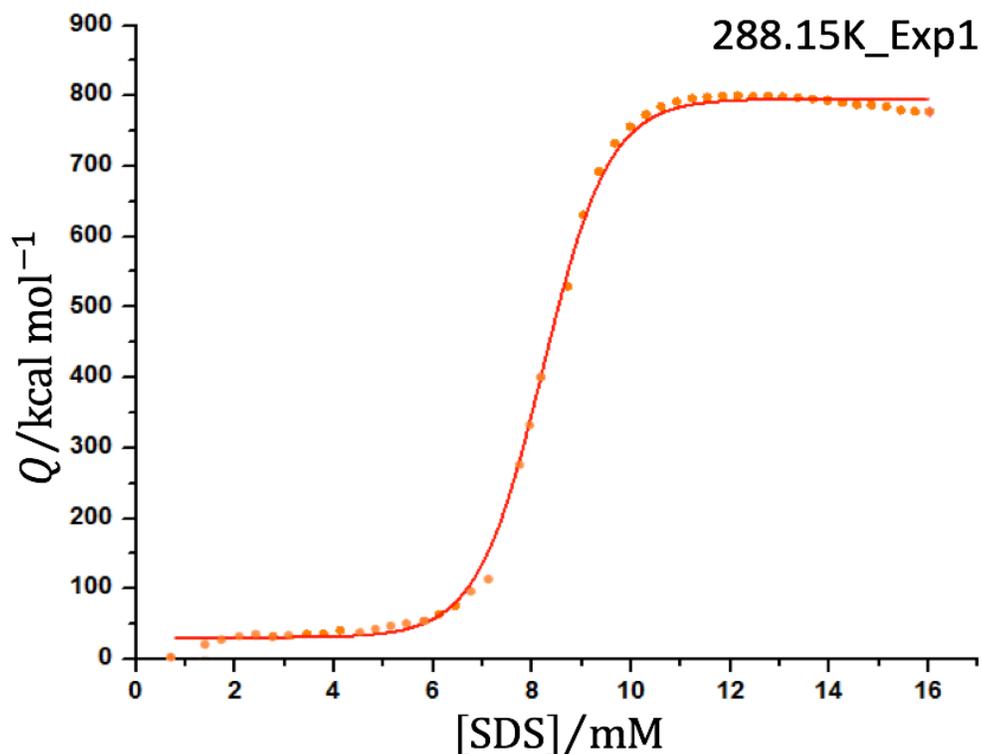
Con respecto al estudio del SDS a la temperatura de 298.15 K (Fig. 25) se puede observar de manera muy general, que el termograma obtenido con respecto a los termogramas de las demás temperaturas es muy diferente, durante el primer intervalo de tiempo (0-6000 s) el requerimiento energético para llevar a cabo la fragmentación de las micelas aumenta conforme se sigue aumentando surfactante, una de las posibles causas de este fenómeno es que a esta temperatura de trabajo, las micelas depositadas en la celda muestra no se han fragmentado en su totalidad, requiriendo más energía para llevar a cabo el proceso de desmicelización. Conforme se sigue aumentando surfactante el requerimiento energético llega a un límite en su valor (7000 s) y es solo hasta el punto máximo de energía que el potenciograma comienza a disminuir su requerimiento energético debido a la formación natural de micelas por exceso de monómeros libres en la disolución (9000-15000 s). Estudios anteriores indican que el comportamiento que tiene el SDS a esta temperatura se debe a todas las contribuciones de calor que interfieren durante toda la titulación que son: la entalpía de desmicelización y el calor de formación de estas [43].

**Figura 25.** Potenciograma y termograma del proceso de micelización del SDS mediante la técnica ITC a la temperatura de 298.15 K.

Cuando se estudia el proceso de micelización del SDS a temperaturas por debajo de 298 K, se observan cambios notables en la medición del proceso de desmicelización. Como se puede observar en la Fig. 26, los termogramas y potenciogramas de las temperaturas de 293.15 y 288.15 K presentan una liberación de calor durante las primeras inyecciones (0-6000 s), algunas razones de este comportamiento son: el efecto de movimiento que tienen las moléculas y que el calor liberado sea más notable por la falta de energía en el sistema [44]. Conforme se sigue aumentando la concentración de surfactante en la celda muestra, observamos un intervalo de tiempo como punto de equilibrio (7000 s) indicándonos que el proceso de formación de micelas ha iniciado y que la liberación de calor ha desaparecido, posteriormente en el último intervalo de tiempo (9000-15000 s), el requerimiento energético del sistema en las últimas inyecciones se debe al calor de dilución de las micelas formadas [13].







**Figura 26.** Potenciogramas y termogramas del proceso de micelización del SDS mediante la técnica ITC para las temperaturas de 293.15 y 288.15 K.

#### DETERMINACIÓN DE LA CMC

Utilizando el ajuste propuesto en la Fig. 22, se obtuvieron los valores de CMC experimentales para cada una de las temperaturas de trabajo a excepción de 298 K, obteniendo la siguiente tabla (los ajustes de los otros termogramas que se realizaron se muestran en el apéndice):

Temperatura/K	Exp_1 CMC/mM	Exp_2 CMC/mM	Exp_3 CMC/mM
288.15	8.71	8.20	9.36
293.15	8.75	7.91	8.44
303.15	8.32	8.87	8.56
308.15	9.34	8.52	9.00

**Tabla 3.** Valores de CMC obtenidos mediante la técnica ITC a las temperaturas de trabajo

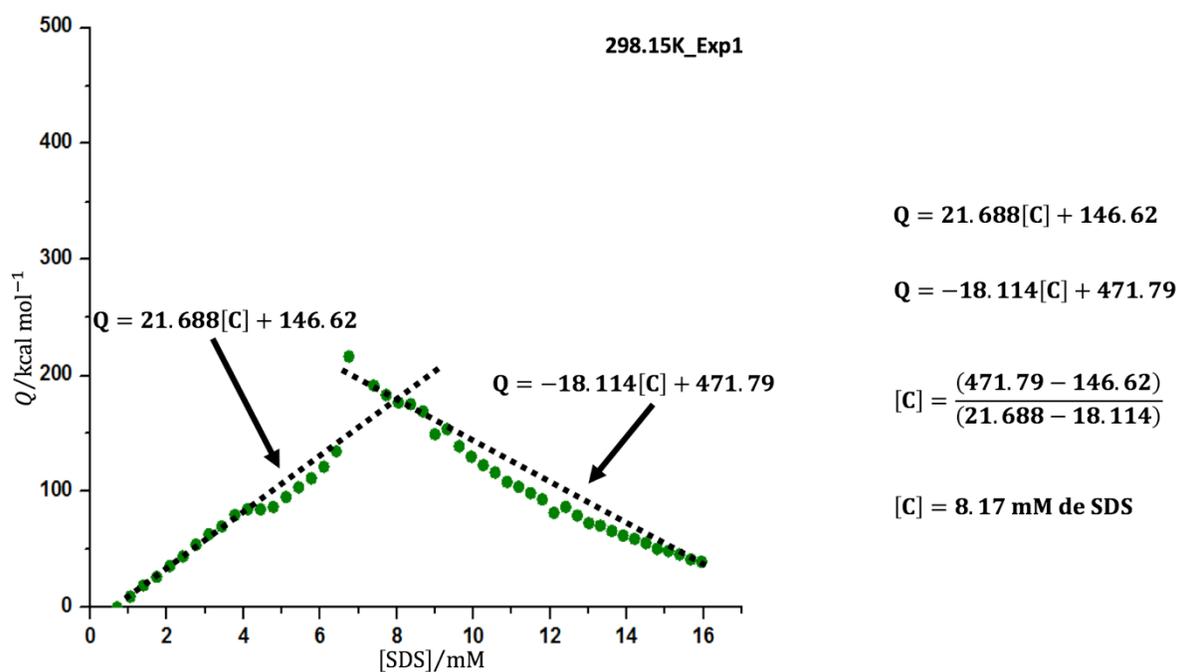
Para determinar el valor de la CMC en el termograma elaborado a 298.15 K, ajustaremos por separado los extremos del termograma mediante rectas, después calcularemos el punto de intersección que hay en entre ellas obteniendo el valor de la CMC con las siguientes ecuaciones:

$$Q = [C]m_1 + N_1$$

$$Q = [C]m_2 + N_2$$

$$[C] = \frac{(N_2 - N_1)}{(m_1 - m_2)} \quad (39)$$

Las rectas que describen al termograma de 298.15 K, y la obtención del valor de CMC con la Ec. 39 se muestra en la Fig. 27.



**Figura 27.** Obtención del valor de CMC para el termograma de 298.15 K utilizando un ajuste lineal.

Los valores de CMC obtenidos para los termogramas trabajados a 298.15 K se muestran en la siguiente Tabla:

Temperatura /K	Exp_1 /mM	Exp_2 /mM	Exp_3 /mM
298.15	7.88	7.13	7.95

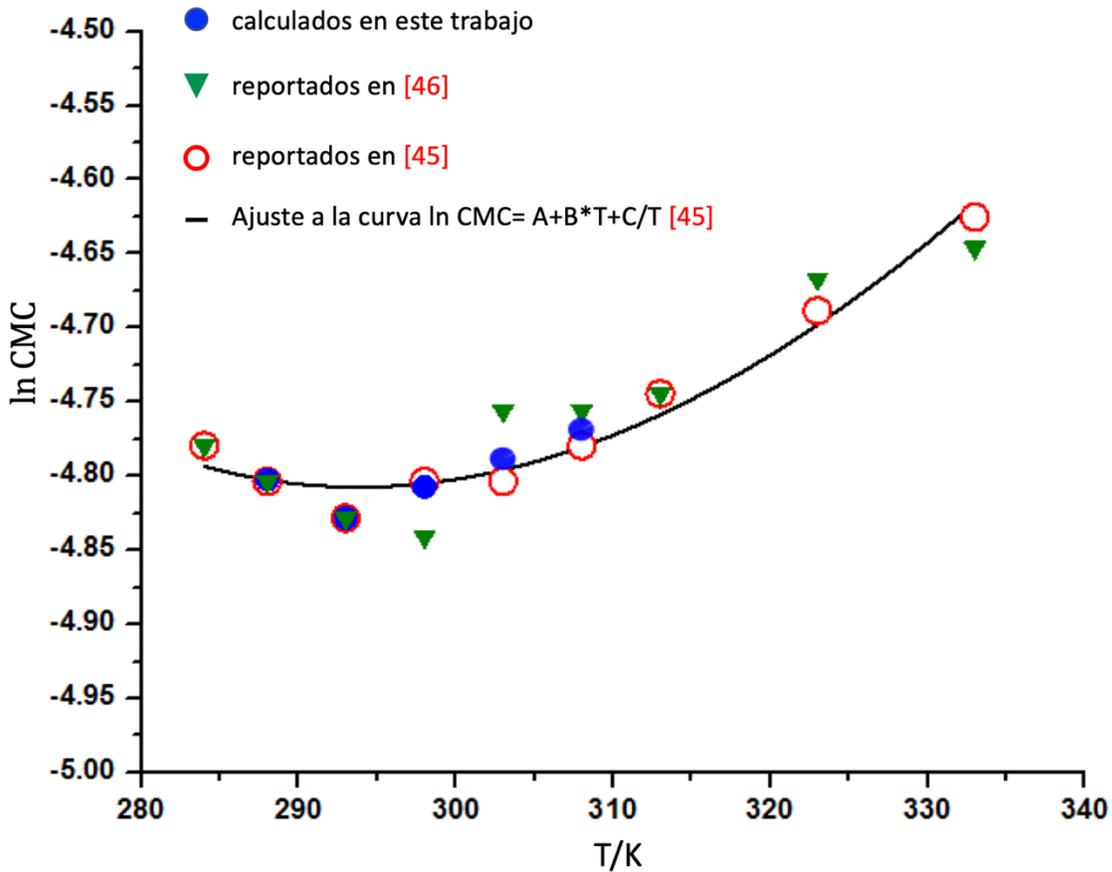
**Tabla 4.** Valores de CMC obtenidos mediante la técnica ITC para 298.15 K.

Los valores de CMC obtenidos como promedio de las mediciones, presentan un mínimo en las temperaturas de 293.15-298.15 K lo cual concuerda en la tendencia de medición por los experimentos hechos por conductimetría de Goddard y Benson [45] y los elaborados bajo la misma técnica por Marcolongo y Mirenda [46], sin embargo en este trabajo y para realizar los cálculos termodinámicos del proceso, utilizaremos los valores que tengan la misma tendencia a los reportados en la literatura como se muestra en la Tabla 5:

Temperatura /K	CMC /mM	CMC/mM reportado [45/46]
288.15	8.2	8.2/8.2
293.15	7.9	8.0/8.0
298.15	7.1	8.2/7.9
303.15	8.3	8.2/8.6
308.15	8.5	8.4/8.6

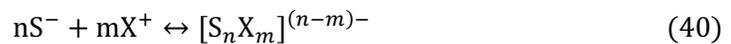
**Tabla 5.** Valores de CMC más próximos a los reportados en [45] y [46].

Para estudiar el comportamiento de la CMC para el SDS como función de la temperatura, graficaremos el  $\ln$  CMC en función de la temperatura  $T(K)$ , comparando los datos de la Tabla 5 con los reportados por Marcolongo y Stefan [46, 47], al mismo tiempo, realizaremos un ajuste de curva utilizando el modelo propuesto por Kim y Lim para surfactantes iónicos como es el caso del SDS [48], los valores graficados y el ajuste propuesto se muestran en la Fig. 28.



**Figura 28.** Gráfico de valores obtenidos de CMC a las distintas temperaturas de trabajo, comparándolos con los valores reportados en la literatura, haciendo el respectivo ajuste de curva.

Como se puede observar en la Fig. 28, los datos obtenidos por la metodología de este trabajo y los datos registrados en [46], coinciden a las temperaturas de 288.15, 293.15 y 298.15 K por ello en este trabajo utilizaremos el ajuste propuesto por Marcologno y colaboradores, para calcular las propiedades termodinámicas del proceso de micelización. Para calcular las propiedades termodinámicas del SDS y su formación de micelas, utilizaremos un equilibrio químico propuesto por Gupta [49], el cual indica que la formación de micelas se lleva a cabo a través de  $n$  iones de surfactante denotado por  $nS^-$  y  $m$  contraiones disociados, denotados por  $mX^+$ , donde el grado de disociación que existe entre los iones y contraiones se define por  $m/n$  al cual se le llama grado de disociación denotado por  $\alpha$ , el equilibrio de formación de micelas se muestra a continuación:



A partir del equilibrio químico propuesto, escribimos la constante de equilibrio del proceso  $K_{mic}$  como sigue:

$$K_{mic} = \frac{[S_n X_m]^{(n-m)-}}{[S^-]^n [X^+]^m} \quad (41)$$

Haciendo uso de la ecuación de Gibbs, que relaciona la energía de micelización  $\Delta G_{mic}$  con la constante de equilibrio  $K_{mic}$  tenemos:

$$\Delta \bar{G}_{mic} = -RT \ln K_{mic} \quad \Delta \bar{G}_{mic} = -RT \ln \frac{[S_n X_m]^{(n-m)-}}{[S^-]^n [X^+]^m} \quad (42)$$

donde  $T$  corresponde a la temperatura de trabajo y  $R$  la constante de los gases. Si dividimos la Ec. 42 por el número de agregación  $n$  tenemos la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta \bar{G}_{mic}}{n} = -RT \left[ \frac{1}{n} \ln [S_n X_m]^{(n-m)-} - \ln [S^-]^n - \ln [X^+]^m \right] \quad (43)$$

Cuando alcanzamos el valor de la CMC el número de agregación  $n$  tiene un valor de alrededor de 60-80 moléculas de surfactante, algo importante que también sucede es que cuando el sistema se encuentra en la CMC, el número de monómeros libres en la disolución permanece constante [50], esto nos permite realizar la siguiente igualdad:  $[S^-]^n = [X^+]^m = [CMC]$ , quedando la Ec. 43 de la siguiente manera:

$$\Delta \bar{G}_{mic} = RT \left[ \ln [CMC] + \frac{m}{n} \ln [CMC] \right]$$

Recordando el grado de disociación ( $\alpha = m/n$ ) tenemos:

$$\Delta \bar{G}_{mic} = RT(1 + \alpha) \ln [CMC] \quad (44)$$

debido a que estamos trabajando con un surfactante iónico, el grado de disociación  $\alpha \approx 1$ , por lo que la Ec. 44 nos queda de la siguiente forma:

$$\Delta\bar{G}_{mic} = 2RT\ln CMC \quad (45)$$

La Ec. 45 nos permite calcular el valor de la energía de micelización de Gibbs ( $\Delta\bar{G}_{mic}$ ) a las distintas temperaturas de trabajo, tenemos como ejemplo de cálculo la temperatura de 288.15 K, el cual se muestra abajo:

$$\Delta\bar{G}_{mic}^{288.15\text{ K}} = (2) \left( 8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \right) (288.15\text{ K}) \ln(8.20 \times 10^{-3}\text{ mol}) = -23003.8 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Los valores calculados para la energía de micelización de Gibbs ( $\Delta\bar{G}_{mic}$ ) y los valores reportados por Marcolongo-Mirenda y Paula Stefan [47] se muestran en la Tabla 4:

Temperatura/K	CMC/mM	$\Delta\bar{G}_{mic}/\text{kJmol}^{-1}$	$\Delta\bar{G}_{mic}/\text{kJmol}^{-1}$ [46/47]
288.15	8.20	-23.00	-20.7/-20.94
293.15	7.90	-23.58	-21.1/-21.25
298.15	7.10	-24.51	-21.2/-21.56
303.15	8.30	-24.14	-21.6/-21.87
308.15	8.50	-24.41	-21.7/-22.18

**Tabla 6.** Valores calculados de energía de micelización a las distintas temperaturas de trabajo, comparando resultados con los reportados en la literatura.

La formación de micelas durante la titulación ITC para las distintas temperaturas de trabajo ocurren de manera natural, producto de la saturación del medio por los monómeros disueltos, esto se ve reflejado en los valores negativos de las energías de micelización  $\Delta\bar{G}_{mic}$ . El hecho de que las micelas solo se formen por encima de la CMC indica que existen contribuciones tanto positivas como negativas a la energía de micelización y solo la parte negativa prevalece al final [51]. Para determinar esas contribuciones que influyen en el proceso de micelización, calcularemos la entalpía de desmicelización ( $\Delta\bar{H}_{desmic}$ ), a partir de dos métodos, el primero de tipo gráfico, consiste en realizar la diferencia entre el calor de formación y el calor de dilución de las micelas utilizando el ajuste sigmoideal propuesto en la Fig. 22 denotado como  $\Delta\bar{H}_{mic}^{graf}$ , el segundo método consiste en un modelo matemático que relaciona la energía de desmicelización  $\Delta\bar{G}_{desmic}$  con la entalpía de desmicelización  $\Delta\bar{H}_{desmic}$  iniciando con la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta\bar{G}_{desmic}}{T} = \frac{\Delta\bar{H}_{desmic}}{T} - \Delta\bar{S}_{desmic} \quad (46)$$

donde  $\Delta\bar{S}_{desmic}$  corresponde a la entropía del proceso de dilución de las micelas, si deseamos conocer el cambio de la energía de desmicelización a una temperatura dada  $\Delta\bar{G}_{desmic}/T$  con respecto al cambio en la temperatura  $\partial T$  la Ec. 46 nos queda de la siguiente forma:

$$\left(\frac{\partial\Delta\bar{G}_{desmic}/T}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta\bar{H}_{desmic}}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\Delta\bar{H}_{desmic}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial\Delta\bar{S}_{desmic}}{\partial T}\right)_P \quad (47)$$

Recordando algunas relaciones fundamentales de la fisicoquímica tenemos:

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial\Delta\bar{H}_{desmic}}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T} \quad \left(\frac{\partial\Delta\bar{S}_{desmic}}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T}$$

si sustituimos estas expresiones en la Ec. 47, entonces el segundo y tercer término de la derecha se eliminarían, quedando la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\partial\Delta\bar{G}_{desmic}/T}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta\bar{H}_{desmic}}{T^2} \quad (48)$$

La Ec. 48 se conoce como la relación de Gibbs-Helmholtz [52], la cual nos permite calcular la entalpía del proceso de desmicelización ( $\Delta\bar{H}_{desmic}$ ) utilizando el ajuste propuesto por Kim y Lim presentado en la Fig. 28 y la Ec. 45 como sigue:

$$\Delta\bar{G}_{desmic} = 2RT\ln\text{CMC} \quad \ln\text{CMC} = -29.215 + 0.0415(1/K)T + 3585.593(K)/T$$

$$\frac{\Delta\bar{G}_{desmic}}{T} = 2R[-29.215 + 0.0415(1/K)T + 3585.593(K)/T] \quad (49)$$

luego usamos la relación de Gibbs-Helmholtz (Ec. 47):

$$-\frac{\Delta\bar{H}_{desmic}}{T^2} = \left(\frac{\partial\Delta\bar{G}_{desmic}/T}{\partial T}\right)_P$$

$$-\frac{\Delta\bar{H}_{\text{desmic}}}{T^2} = \left( \frac{\partial[-29.215(2)R + 0.0415(1/K)(2)RT + 3585.593(K)(2)R/T]}{\partial T} \right)_P$$

$$\frac{\Delta\bar{H}_{\text{desmic}}}{T^2} = -[0.041(1/K)(2)R - 3585.593(K)(2)R/T^2]$$

$$\Delta\bar{H}_{\text{desmic}} = -T^2[R(2)0.0415(1/K) - R(2)3585.593(K)/T^2]$$

$$\Delta\bar{H}_{\text{desmic}} = 2R(3585.593(K) - 0.0415(1/K)T^2) \quad (50)$$

La Ec. 50 nos permite calcular la entalpía de desmicelización ( $\Delta\bar{H}_{\text{desmic}}$ ) para cada una de las temperaturas de trabajo utilizando el ajuste propuesto por Kim y Lim a través de la relación de Gibbs-Helmholtz, el cálculo de la entalpía de micelización ( $\Delta\bar{H}_{\text{mic}}$ ) se obtiene invirtiendo el signo al resultado calculado. el ejemplo para la temperatura de 288.15 K se muestra a continuación.

$$\Delta\bar{H}_{\text{desmic}} = (2)(8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}})(3585.593(K) - 0.041(1/K)(288.15\text{K})^2)$$

$$\Delta\bar{H}_{\text{desmic}} = 2329.57 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta\bar{H}_{\text{mic}} = -2329.57 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Los valores de entalpía de micelización calculados por el método gráfico ( $\Delta\bar{H}_{\text{mic}}^{\text{graf}}$ ) y por la relación de Gibbs-Helmholtz denotada por  $\Delta\bar{H}_{\text{mic}}^{\text{G-H}}$ , realizados para cada una de las temperaturas de trabajo y su comparación con los reportados por Estefan y colaboradores [47] se muestran en la Tabla 7.

Temperatura/K	$\Delta\bar{H}_{mic}^{graf}/kJmol^{-1}$	$\Delta\bar{H}_{mic}^{G-H}/kJmol^{-1}$	$\Delta H_{mic}/kJmol^{-1}$ [47]
288.15	-3.20	-2.32	-4.60
293.15	-1.73	-0.32	-2.41
298.15		1.71	-0.22
303.15	2.57	3.80	1.96
308.15	4.65	6.00	4.15

**Tabla 7.** Valores calculados de entalpía de micelización utilizando el método gráfico ( $\Delta\bar{H}_{mic}^{graf}$ ) y la relación de Gibbs-Helmholtz ( $\Delta\bar{H}_{mic}^{G-H}$ ) a las distintas temperaturas de trabajo, comparando resultados con los reportados en la literatura.

Durante el proceso de micelización del SDS se esperaba que la entalpía ( $\Delta\bar{H}_{mic}$ ) tuviera el mismo comportamiento para todas las temperaturas de trabajo, sin embargo los resultados obtenidos en la Tabla 6 indican que esto no sucede así, ya que a bajas temperaturas existe una liberación de calor durante el proceso, algo que no pasa a temperaturas altas donde sucede el efecto contrario, el signo negativo en la energía de micelización de Gibbs ( $\Delta\bar{G}_{mic}$ ), permanece constante a lo largo de las temperaturas independientemente de la entalpía obtenida, indicando que el valor de la entropía de micelización ( $\Delta\bar{S}_{mic}$ ) es el que define a la espontaneidad del proceso [51]. Calcularemos la entropía de micelización para la temperatura de 288.15 K utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta\bar{G}_{mic}}{T} = \frac{\Delta\bar{H}_{mic}^{G-H}}{T} - \Delta\bar{S}_{mic}^{288.15K} \quad (51)$$

$$\Delta\bar{S}_{mic}^{288.15K} = \frac{\Delta\bar{H}_{mic}^{G-H} - \Delta\bar{G}_{mic}}{T}$$

$$\Delta\bar{S}_{mic}^{288.15K} = \frac{-2.32 \text{ kJ/mol} + 23.00 \text{ kJ/mol}}{288.15K}$$

$$\Delta\bar{S}_{mic}^{288.15K} = 0.071 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}$$

Los valores calculados para las temperaturas de trabajo se muestran en la Tabla 8. El signo positivo en la entropía de micelización ( $\Delta\bar{S}_{mic}$ ) se ha explicado como resultado de las interacciones electroestáticas entre el surfactante y el disolvente [34].

Temperatura/K	$\Delta\bar{S}_{mic}/\text{kJmol}^{-1}\text{K}$	$\Delta\bar{S}_{mic}/\text{kJmol}^{-1}\text{K}[47]$
288.15	0.07	0.08
293.15	0.08	0.08
298.15	0.09	0.07
303.15	0.09	0.06
308.15	0.10	0.05

**Tabla 8.** Valores calculados de entropía de micelización a las distintas temperaturas de trabajo, comparando resultados con los reportados en la literatura.

Con los valores termodinámicos calculados, procedemos a calcular las constantes de equilibrio de micelización denotadas por  $K_{mic}$  a partir de la siguiente ecuación:

$$K_{mic} = e^{\frac{-\Delta\bar{G}_{mic}}{RT}} \quad (52)$$

El ejemplo de cálculo para la temperatura de 288.15 K se muestra a continuación:

$$K_{mic} = e^{\frac{23000\text{J/mol}}{(8.314\text{J/molK})(288.15\text{K})}}$$

$$K_{mic} = 14.84 \times 10^3$$

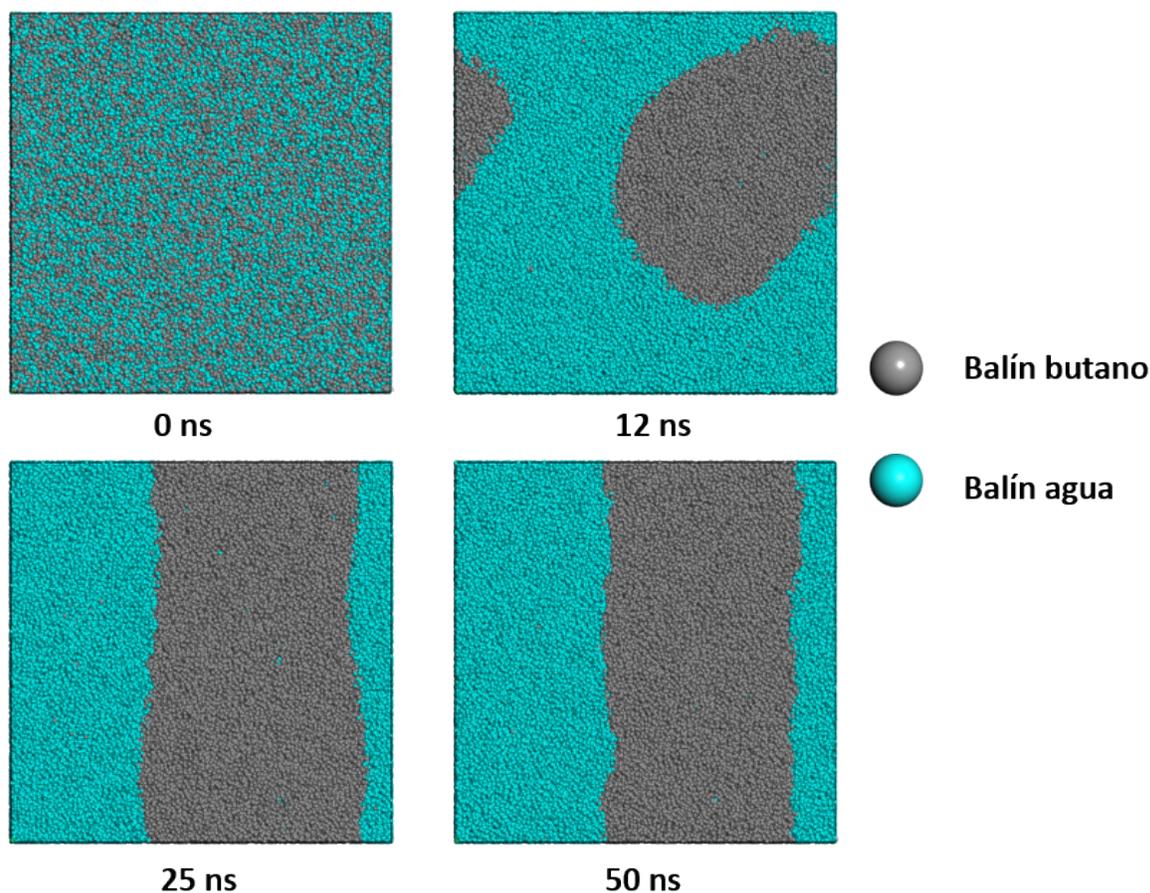
Las constantes de equilibrio calculadas para cada una de las temperaturas de trabajo se muestran en la Tabla 9:

Temperatura/K	$\Delta\bar{G}_{mic} \text{ kJmol}^{-1}$	$K_{mic}/10^3$
288.15	-22030	14.84
293.15	-23580	15.60
298.15	-24510	14.97
303.15	-24140	14.05
308.15	-24410	13.11

**Tabla 9.** Valores de las constantes de micelización calculadas para las distintas temperaturas de trabajo.

## 5.2 Resultados teóricos

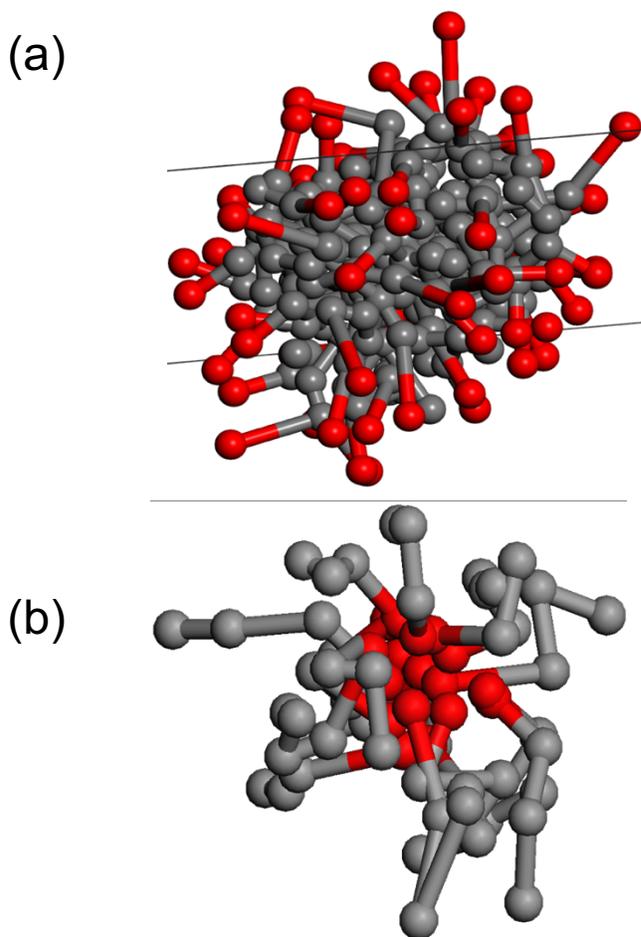
Con el propósito de evaluar la sensibilidad que tiene la dinámica tipo DPD cuando se trata de describir el comportamiento químico de las disoluciones, se realizó un experimento muestra de una mezcla entre dos disolventes de polaridades diferentes (agua-butano), la dinámica se muestra en la Fig. 29:



**Figura 29.** Experimento muestra de una mezcla entre especies de diferente polaridad.

Los resultados muestran que durante el tiempo en el que corre la dinámica, los balines que interactúan, pueden conglomerarse o repelerse en función de la polaridad de la molécula, esto dependerá de como se encuentran descritas dichas interacciones a través de los parámetros  $a_{ij}$ . Como se puede observar en el último estado del sistema (50 ns) en la Fig. 29, la polaridad de las moléculas ahí representadas, ha generado la formación de la interfase entre butano-agua, indicándonos que el estudio entre especies de distinta polaridad se puede representar de manera eficiente mediante la dinámica tipo DPD, esto nos asegura que al llevar a cabo el estudio de surfactantes en disolución, obtendremos representaciones del sistema que se adapten a lo que predice la teoría micelar.

Las dinámicas DPD para el surfactante de trabajo (SDS) se llevaron a cabo dentro de un disolvente polar (agua), lo cual según la teoría micelar indicaría que las cadenas hidrocarbonadas deberían estar en el centro de la micela y los grupos afines al agua en el exterior de la disolución, como se muestra en la Fig. 30, las micelas obtenidas por el método teórico DPD en función del disolvente corresponden con lo reportado por la teoría micelar, indicando que la DPD es útil para describir el comportamiento micelar de un surfactante en disolución.



**Figura 30.** Arreglo de las micelas de SDS en función del solvente (a) solventes polares, (b) solventes no polares.

Con los estudios descritos anteriormente, se corrieron simulaciones DPD para el SDS a la concentración de 8.2 mM, a las temperaturas mencionadas anteriormente con el propósito de realizar el conteo de monómeros por agregado siguiendo la metodología de [32], después se realizó un gráfico por cada temperatura relacionando el número de moléculas de SDS por agregado y la frecuencia de aparición de estos. Los resultados por cada temperatura se resumen en la Fig. 31.

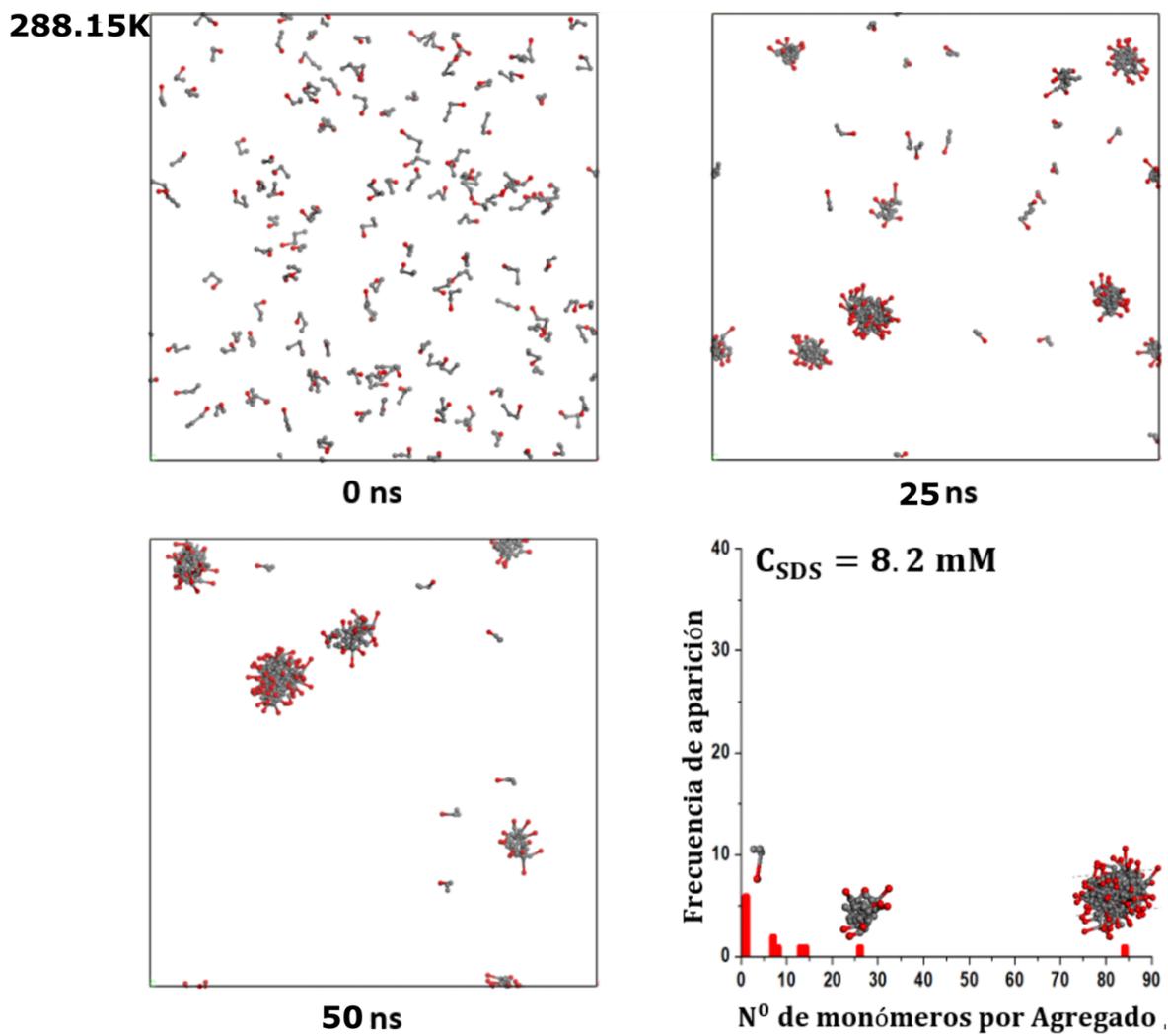
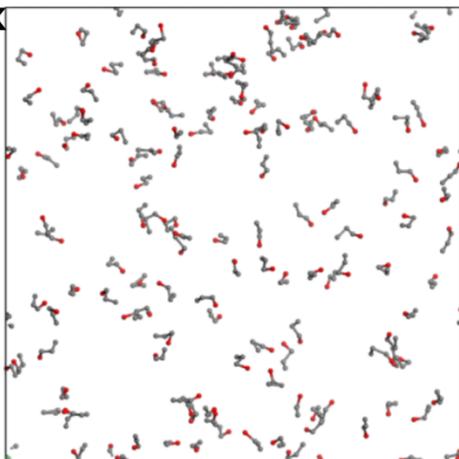
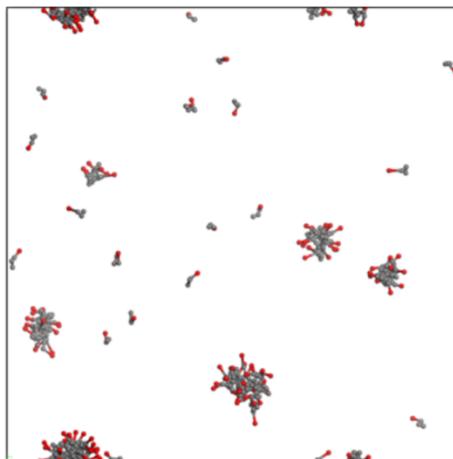


Figura 31 (a). Análisis estadístico de la formación de micelas para el SDS a 288.15 K.

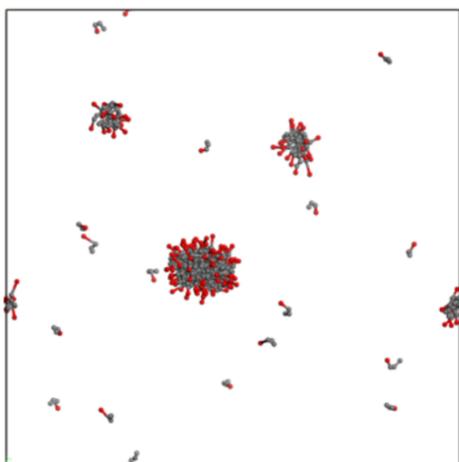
293.15K



0 ns



25 ns



50 ns

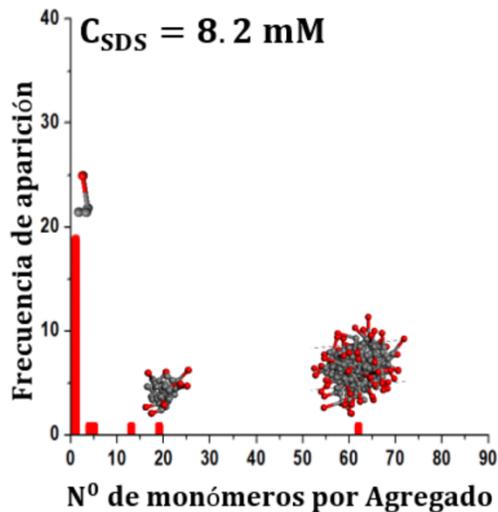
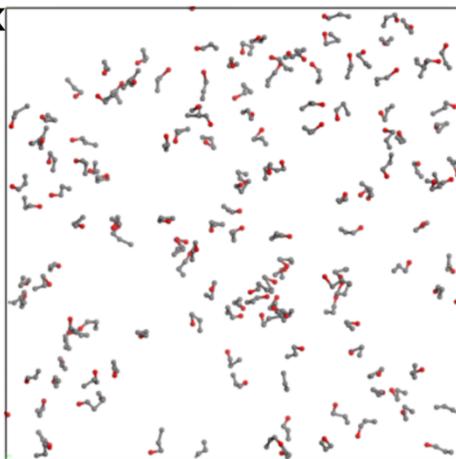
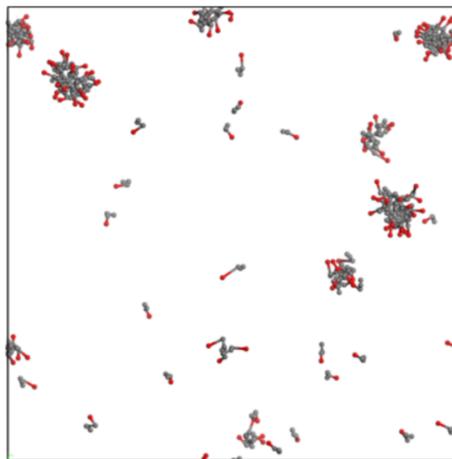


Figura 31 (b). Análisis estadístico de la formación de micelas para el SDS a 293.15 K.

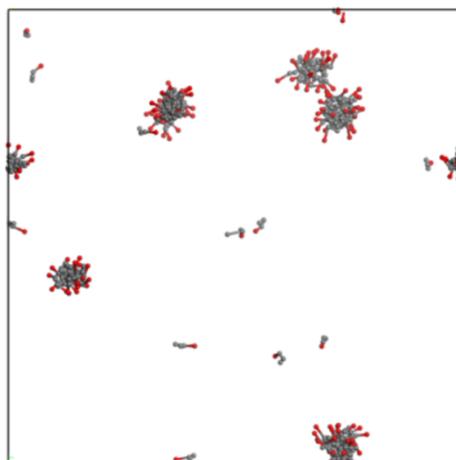
298.15K



0 ns



25 ns



50 ns

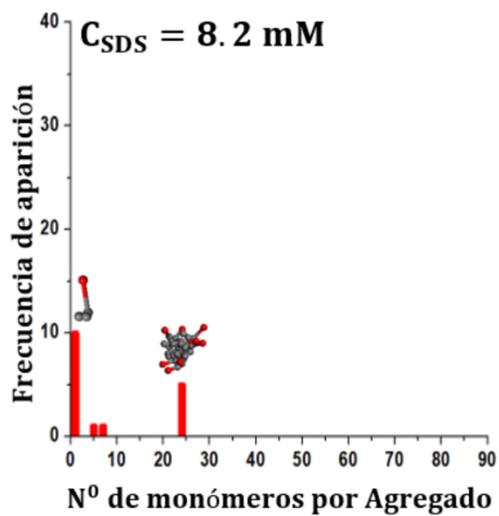
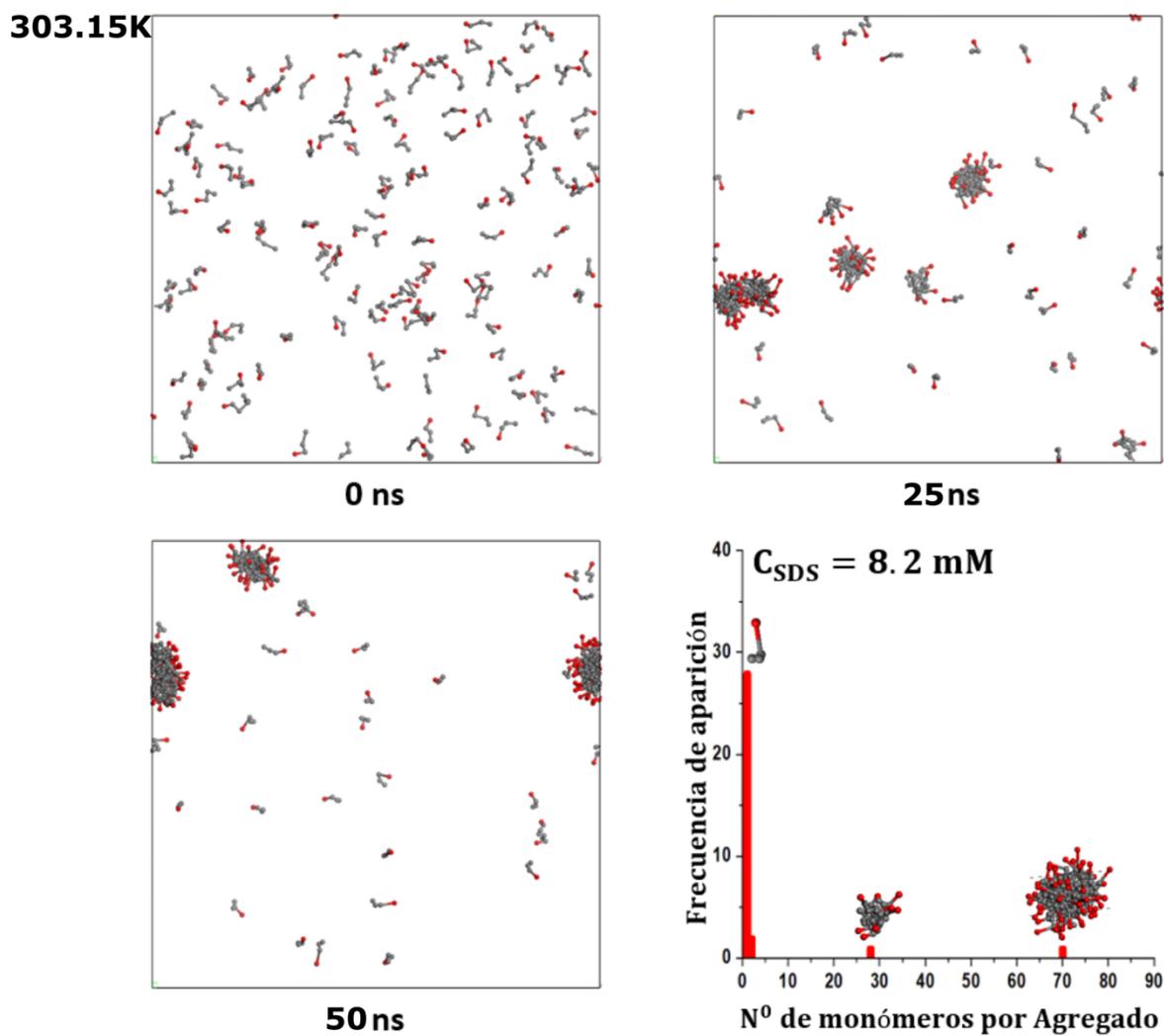
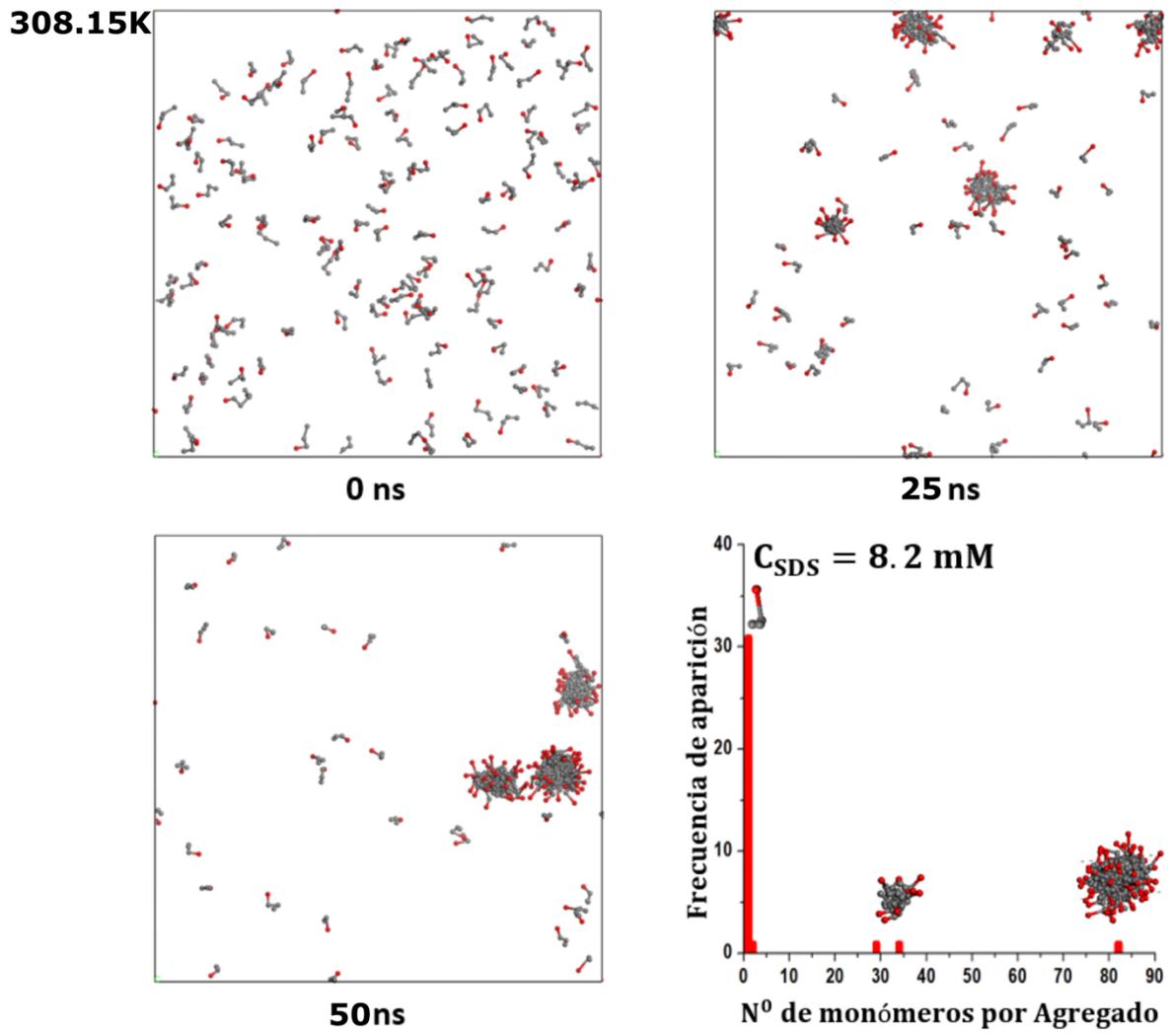


Figura 31 (c). Análisis estadístico de la formación de micelas para el SDS a 298.15 K.



**Figura 31 (d).** Análisis estadístico de la formación de micelas para el SDS a 303.15 K.



**Figura 31 (e).** Análisis estadístico de la formación de micelas para el SDS a 308 K.

El análisis estadístico elaborado para cada dinámica con respecto al conteo de moléculas de SDS que se encuentran libres y moléculas que se encuentran agregadas a cada temperatura se encuentran en la Tabla 10, como se puede observar el fenómeno de agregación esta bien definido en ciertos intervalos de tamaño (80, 60 y 20 moléculas por micela), es importante recalcar que la temperatura de 298.15 K tuvo la misma metodología llevada a cabo para las demás temperaturas, sin embargo el tamaño máximo de moléculas de SDS por micela fue de 25, lo cual indica que la dinámica tipo DPD puede representar fenómenos de hidratación relacionados con la temperatura. Los valores reportados por métodos computacionales diferentes a la DPD y por métodos experimentales [53, 54], indican que el SDS en disolución acuosa forma micelas con tamaños de 25, 60 y 80 moléculas por agregado, los cuales entran dentro del rango de valores obtenidos en este trabajo.

$T/K$	$N_{\text{agregados}}$	$N_{\text{libres}}$
288.15	84,26	6
293.15	62, 19	19
298.15	25	10
303.15	70, 28	28
308.15	82, 34	31

**Tabla 10.** Número de monómeros libres y por agregado del SDS para las distintas temperaturas de trabajo.

## 6. CONCLUSIONES

Utilizando la técnica de Titulación Calorimétrica Isotérmica (ITC), se determinaron los valores de Concentración Micelar Crítica (CMC) para el surfactante Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) en disolución acuosa a las temperaturas 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 y 308.15 K a través del un modelo de ajuste propuesto.

Con el equilibrio de formación de micelas propuesto por [49], se calcularon las propiedades termodinámicas del proceso de micelización las cuales son: la energía de micelización ( $\Delta\bar{G}_{mic}$ ), la entalpía de la micelización ( $\Delta\bar{H}_{mic}$ ) y la entropía de micelización ( $\Delta\bar{S}_{mic}$ ) y la constante de micelización ( $K_{mic}$ ), estos resultados se compararon con los reportados por métodos conductimétricos y calorimétricos [46, 47], obteniendo valores cercanos entre ellos con diferencias de 2 a 3 kJ, esto hace ver a la técnica experimental ITC como un método que permite determinar las propiedades de micelización a partir de pequeñas cantidades de muestra sin que esto influya en la sensibilidad del equipo.

Por otro lado se realizó el estudio teórico de la formación de micelas, abordado a través de la teoría de mezclas de Flory-Huggins y la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD), calculando el número de moléculas de SDS por micela formada ( $N_{agregados}$ ), los resultados obtenidos por medio de las dinámicas DPD tienen semejanza con los reportados en la literatura con distintos métodos computacionales y experimentales [53, 54], estos resultados hacen ver a la Dinámica DPD como un método computacional óptimo al momento de representar el fenómeno de micelización de un surfactante en disolución acuosa, principalmente por que esta metodología nos permite conservar la química del sistema que se está simulando.

# APÉNDICE

## Termogramas y potenciogramas



















### Valores registrados por el ITC.

Los datos que registra el calorímetro para realizar los potenciogramas y termogramas son los siguientes:

DH: Corresponde al cambio de calor por cada inyección en su forma mas simple.

INJV: Corresponde al volumen insertado en cada inyección ( $5 \mu L$ )

Xt: Indica la concentración del titulante despues de cada inyección, normalmente sus unidades son mMol.

Mt: Nos da la concentración del analito en la celda muestra por cada inyección (mMol).

NDH: Corresponde al calor por inyección normalizado, estos valores son los que se requieren para modelar los termogramas.

Los datos registrados por el calorímetro se muestran a continuación.



















Termograma 1 de la temperatura a 303.15 K.

DH	Xt	Mt	NDH
-273.490	0.350	0.996	609.715
-281.400	0.699	0.993	744.444
-276.840	1.047	0.989	750.388
-277.682	1.394	0.986	769.064
-272.461	1.739	0.982	777.664
-270.608	2.084	0.979	787.974
-266.287	2.427	0.975	796.368
-266.084	2.768	0.972	804.963
-260.519	3.109	0.969	813.881
-263.991	3.448	0.965	825.795
-258.920	3.787	0.962	835.696
-258.709	4.124	0.958	843.274
-256.185	4.459	0.955	851.248
-250.717	4.794	0.952	859.356
-246.875	5.127	0.948	866.705
-245.311	5.459	0.945	871.590
-245.485	5.790	0.942	878.936
-242.156	6.119	0.939	884.307
-244.609	6.448	0.935	897.191
-238.620	6.775	0.932	898.263
-238.517	7.101	0.929	883.059
-235.333	7.425	0.925	844.717
-132.000	7.749	0.922	786.906
-109.660	8.071	0.919	691.412
-112.125	8.392	0.916	588.321
-74.329	8.712	0.913	504.042
-11.067	9.030	0.909	438.043
40.121	9.347	0.906	400911
70.794	9.663	0.903	362.001
91.083	9.978	0.900	181.412
102.972	10.292	0.897	205.090
111.377	10.604	0.894	221.831
117.164	10.915	0.890	233.357
120.753	11.225	0.887	240.506
122.963	11.534	0.884	244.907
123.969	11.841	0.881	246.910
124.785	12.148	0.878	217.536
124.976	12.453	0.875	218.917
124.331	12.756	0.872	213.633
124.734	13.059	0.869	209.435
124.127	13.360	0.866	204.227
123.580	13.660	0.863	200.136
122.632	13.959	0.860	196.248
121.545	14.257	0.857	192.082
120.009	14.553	0.854	188.024
118.531	14.849	0.851	185.081



Termograma 3 de la temperatura a 303.15 K.

DH	Xt	Mt	NDH
-273.490	0.350	0.996	677.715
-281.400	0.699	0.993	719.444
-276.840	1.047	0.989	731.388
-277.682	1.394	0.986	744.064
-272.461	1.739	0.982	751.664
-270.608	2.084	0.979	761.974
-266.287	2.427	0.975	770.368
-266.084	2.768	0.972	777.963
-260.519	3.109	0.969	790.881
-263.991	3.448	0.965	800.795
-258.920	3.787	0.962	807.696
-258.709	4.124	0.958	813.274
-256.185	4.459	0.955	816.248
-250.717	4.794	0.952	820.356
-246.875	5.127	0.948	823.705
-245.311	5.459	0.945	832.590
-245.485	5.790	0.942	843.936
-242.156	6.119	0.939	855307
-244.609	6.448	0.935	897.191
-238.620	6.775	0.932	898.263
-238.517	7.101	0.929	883.059
-235.333	7.425	0.925	844.717
-132.000	7.749	0.922	786.906
-109.660	8.071	0.919	691.412
-112.125	8.392	0.916	588.321
-74.329	8.712	0.913	504.042
-11.067	9.030	0.909	438.043
40.121	9.347	0.906	400911
70.794	9.663	0.903	362.001
91.083	9.978	0.900	181.412
102.972	10.292	0.897	205.090
111.377	10.604	0.894	253.831
117.164	10.915	0.890	239.357
120.753	11.225	0.887	242.506
122.963	11.534	0.884	232.907
123.969	11.841	0.881	226.910
124.785	12.148	0.878	222.536
124.976	12.453	0.875	217.917
124.331	12.756	0.872	212.633
124.734	13.059	0.869	208.435
124.127	13.360	0.866	204.227
123.580	13.660	0.863	199.136
122.632	13.959	0.860	197.248
121.545	14.257	0.857	193.082
120.009	14.553	0.854	189.024
118.531	14.849	0.851	185.081







## DINÁMICA DE PARTÍCULAS DISIPATIVAS

Los valores calculados para llevar a cabo las Dinámicas DPD a cada temperatura se muestran a continuación:

Fragmentos	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	HSO <sub>4</sub> Na	H <sub>2</sub> O
Volumen (Å <sup>3</sup> )	691.98	691.6	172.7

$\chi_{ij}^{\infty}$ 288K	C	H	W
C	0		
H	27.452	0	
W	8.536	-0.603	0

$\chi_{ij}^{\infty}$ 293K	C	H	W
C	0		
H	26.796	0	
W	8.252	-0.559	0

$\chi_{ij}^{\infty}$ 298K	C	H	W
C	0		
H	26.165	0	
W	7.979	-0.519	0

$\chi_{ij}^{\infty}$ 303K	C	H	W
C	0		
H	25.558	0	
W	7.717	-0.482	0

$\chi_{ij}^{\infty}$ 308K	C	H	W
C	0		
H	24.972	0	
W	7.466	-0.448	0

$a_{ij}$ 288K	C	H	W
C	25		
H	121.081	25	
W	54.876	22.889	25

$a_{ij}$ 293K	C	H	W
C	25		
H	118.786	25	
W	53.881	23.042	25

$a_{ij}$ 298K	C	H	W
C	25		
H	116.578	25	
W	52.926	23.183	25

$a_{ij}$ 303K	C	H	W
C	25		
H	114.452	25	
W	52.009	23.312	25

$a_{ij}$ 308K	C	H	W
C	25		
H	112.404	25	
W	51.130	23.431	25

## 7. REFERENCIAS

- [1] Nudelman N. (2004). Química Sustentable. Argentina: Ediciones UNL.
- [2] Salager J. L. (1993) Surfactantes en solución acuosa. En cuaderno FIRP S201-A (750). Venezuela: Universidad de los Andes.
- [3] Cilia Fuentes L, Ana L. (1980). Los Surfactantes: Clases, Propiedades y uso con Herbicidas. Colombia: Centro Internacional de Agricultura Tropical.
- [4] Vicente M. (1994). Avances en Ingeniería Genética. España: CSIC
- [5] Serrano A. (2014). Recuperación Mejorada de Hidrocarburos a partir de un Tratamiento con Polímeros y Surfactantes. México: Instituto Politécnico Nacional.
- [6] Galán J. (2008). Influencia de la Temperatura en las Propiedades Micelares de Sales Cuaternarias de Amonio en Disolución Acuosa. España: Universidad Santiago de Compostela.
- [7] Blanco A. (2000). Biología Química. Argentina: El Ateneo.
- [8] Bravo B. (2000). Estudios de Surfactantes Polietoxilados usados en Recuperaciones Petroleras por HPLC. Venezuela: Red Universidad de Zulia, Revista Científicas y Humanísticas.
- [9] Zettlemoyer A.C. (1958). Surface Active Agents and Detergents. Journal American Society, 80, 3803.
- [10] Salager J.L. (2005). Recuperación Mejorada de Petróleo. En Cuaderno FIRP S357-C (1500). Venezuela: Universidad de los Andes.
- [11] Queijo A. (2008). Arquitecturas Supramoleculares Generadas por Nuevos Derivados de Ciclodextrinas y Ácidos Biliares. España: Universidad de Santiago de Compostela.
- [12] Kékicheff P., Grabielle-Medalmont C., Ollivion M. (1988). Phase Diagram of Sodium Dodecyl Sulfate-Water System. Journal of Colloid and Interface Science, 131, 112-132.
- [13] Covarrubias L. (2006). Estudio del Efecto de Dureza por CaCO<sub>3</sub> en la Concentración Micelar Crítica de Surfactantes Aniónicos en Agua, así como en la Formación de Espuma en Procesos de Detergencia. México: Universidad de la Américas Puebla.
- [14] Hemminger W., Höhne G. (1984). Calorimetry Fundamental and Practice. Ed Verlag Chemie. Alemania.
- [15] Gallagher., Patrick K. (2008) Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, volume 5: Recent Advances, Techniques and Applications. Departmen of Chemistry and Materials Science Engineering, Elsevier B.V. U.S.A.

- [16] Zamora Carranaza M. (1998). *Termo I: Un Estudio de los Sistemas Termodinámicos*. España: Publicaciones de la Universidad de Sevilla, Manuales Universitarios.
- [17] Marsh KN. (1994). *Solution Calorimetry*. IUPAC Commission on Thermodynamics Vol. IV. UK.: Blackwell Scientific Publications.
- [18] Costas Basín M. (2015). Calor y Proteínas. *Revista Digital Universitaria UNAM*, 16, 1-11.
- [19] Terry E., Manfield I. (2016). Application of Isothermal Titration Calorimetry in Evaluation of Protein-Nanoparticle Interactions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127, 605-613.
- [20] Rehak NN, Young DS. (1978). Prospective Applications of Calorimetry in the Clinical Laboratory. *Clinical Chemistry*, 24, 1414-1419
- [21] Stoessel F. (1997). Applications of Reaction Calorimetry in Chemical Engineering. *Journal of Thermal Analysis*, 49, 1677-1688.
- [22] Olesen N., Westh P., Hólm R. (2015). Determination of Thermodynamic Potentials and the Aggregation Number for Micelles with the Mass Action Model by Isothermal Titration Calorimetry: A case Study of Bilts Salts. *Journall of Colloid and Interface Science*, 453, 79-89.
- [23] Moctezuma E. (2008). La Teoría de Flory-Huggins en la Ingeniería de Soluciones y Mezclas de Polímeros. *contactoS*, 68, 54-62.
- [24] Levine Ira N. (2004). *fisicoquímica*. E.U.A.: Mc Graw-Hill.
- [25] Flory, Paul J. (1953). *Statical Thermodynamics of Polymer Solutions*. En *Principles of Polymer chemistry* (495-593). E.U.A.: Cornell University Press.
- [26] J. M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott. (2007). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química: McGraw-Hill Interamericana*, séptima edición. E.U.A.
- [27] Mc Naught AD, Wilkinson A. (1997). *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold book"). Oxford: Black Well Scientific Publications.
- [28] TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available at <http://www.turbomole.com>. Last accessed May 2, 2013.
- [29] Klamt A., Schüürmann G. (1993). COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. (2)*, 5, 799-805.
- [30] Klamt A., Eckert F. (2001). COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilib*;172(1):43-72.

- [31] Klamt A. (1995) "Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A new approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena," J. Phys. Chem; 99, 2224-2235.
- [32] Oviedo-Roa, R., Martínez-Magadán, J.M., Muñoz-Colunga, A.; Gomez-Balderas, R., Pons-Jiménez, M., Zamudio-Rivera, L.S. (2013). critical Micelle concentration of an Ammonium Salt through DPD Simulations using COSMO-RS-based interaction parameters. American Institute of Chemical Engineers, 59, 4413-4423.
- [33] Eckert F., Klamt A. COSMOtherm, version C2.1, Release 01.11. Leverkusen, Germany: COSMOlogic GmbH and Co. KG, 1999-2010.
- [34] Ben-Naim B. (1987). Solvation Thermodynamics. Springer Science+Business Media, LLC. Israel.
- [35] Huggins F., Maurice L. (1942). Some Properties of Some Solutions of Long Chain Compounds. Journal of Physical Chemistry, 46, 151-158.
- [36] Shulgin I., Ruckenstein E. (2003). Prediction of Gas Solubility in Binary Polymer+Solvent Mixtures. Polymer, 44, 901-907.
- [37] Gnanou Y., Fontanille M. (2002). Organic and Physical Chemistry of Polymers. France: Wiley-Interscience.
- [38] Robert D., Goot, Patrick B. Warren. (1997). Dissipative Particles Dynamics: Bridging the Gap Between Atomistic and Mesoscopic Simulation. Journal Physical Chemistry, 107, 4423-4435.
- [39] Español P., Warren P.B. (1995). Hydrodynamics from Dissipative Particle Dynamics. Physical Review E, 52, 1734-1742.
- [40] Alasiri H., Chapman W. (2017). Dissipative particle dynamics (DPD) study of the interfacial tension for alkane/water systems by using COSMO-RS to calculate interaction parameters. Journal of Molecular Liquids, 246, 131-139.
- [41] Microcal PEAQ-ITC. Analysis software 0.9.0.1252, 2014 Malvern Instruments Ltd. Enigma Business Park, Grovewood Road, Malvern, Worcestershire WR14 1XZ, United Kingdom. MAN0576-01-EN-00, 2015.
- [42] Yoshikiyo Moroi. (1941). Micelles: Theoretical and Applied Aspects. Springer Science+Business Media, LLC. Japón.
- [43] Kremer F., Lagaly G. (2003) Progress in Colloid and Polymer Science: Aqueous Polymer-Cosolute Systems. Springer-Verlag. Alemania.
- [44] Gholamreza D., Mohammadreza H., Bibi S. (2007). The Effect of Temperature on Thermodynamic Parameters of Micellization of some Surfactants. Journal of Applied Sciences;7(1):47-52.

- [45] Benson G., Gordon A. (1945). A Reinvestigation of the Conductance of Aqueous Solutions of Potassium Chloride, Sodium Chloride, and Potassium Bromide at Temperatures from 15 to 45 °C. *Journal of Chemical Physics*, 13, 473-474.
- [46] Juan P., Marcolongo, Mirenda M. (2011). Thermodynamics of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Micellization: An Undergraduate Laboratory Experiment. *J. Chem. Educ.*, 88, 629-633.
- [47] Stefan P., Willy S., Jurgen T., Blume A. (1995). Thermodynamics of Micelle Formation as a Function of Temperature: A High Sensitivity Titration Calorimetry Study. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 11742-11751.
- [48] Hong-Un Kim, Kyung-Hee Lim. (2003). A Model on the Temperature Dependence of Critical Micelle Concentration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 235, 121-128.
- [49] Patel Gupta S., Bummer Paul M. (2017). Thermodynamics of aggregate formation between a non-ionic polymer and ionic surfactants: an Isothermal Titration Calorimetric study. *International Journal of Pharmaceutics*, 516, 131-143.
- [50] Patrick J., Yashveer S. (2011). *Physical Chemical and Biopharmaceutical Principles in the Pharmaceutical Sciences*. E.U.A.: Wolters Kluwer Business.
- [51] Clarence Miller A., Neogi P. (2008). *Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamics Effects*. E.U.A.: CRC Press.
- [52] Róoz, B., Nagypal. (2016). On the Derivation of the Gibbs-Helmholtz Equation. *Chem. Texts*, 2, 1-5.
- [53] Lebecque S., Crowet J.M., Nasir M.N., Deleu M., Lins L. (2016). Molecular Dynamics Study of Micelles Properties According to their Size. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 72, 6-15.
- [54] Ranganathan R., Tran L., Bales B.L. (2000). Surfactant-and Salt-Induced Growth of Normal Sodium Alkyl Sulfate Micelles Well Above their Critical Micelle Concentrations. *Journal of Physical Chemistry*, 104, 2260-2264.