

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

T E S I S

VALIDACIÓN DEL MODELO KFST PARA  
CÁLCULO DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO A  
PARTIR DE MEDIDAS DE TENSIÓN SUPERFICIAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JORGE HERNÁNDEZ PASCACIO

MÉXICO, D.F.

2006



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.

**Jurado asignado:**

Presidente	GUILLERMINA SÁNCHEZ SALINAS
Vocal	LETICIA OFELIA CERVANTES ESPINOSA
Secretario	ÁNGEL PIÑEIRO GUILLÉN
1er. Suplente	ROBERTO GALICIA GARCÍA
2º. Suplente	JOSÉ EZEQUIEL GUTIERREZ GÓMEZ

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Laboratorio de Termofísica  
Departamento de Físicoquímica  
Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México

Departamento de Física Aplicada  
Facultad de Física  
Universidad de Santiago de Compostela, España

**Asesor:**

\_\_\_\_\_  
Dr. Ángel Piñeiro Guillén

**Sustentante:**

\_\_\_\_\_  
Jorge Hernández Pascacio

# Reconocimientos

Esta tesis fue realizada gracias al apoyo otorgado por:

El Colegio de Profesores y la sección 024 del AAPAUNAM. Por haber sido designado ganador de la cátedra “Raúl Cetina Rosado” en el año 2005.

El Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología (CONACYT) de México (Proyecto número 41328-Q).

La Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (proyecto número IN113302).

La Universidad de Santiago de Compostela, España, a través del Dr. Alfredo Amigo Pombo.

Cerestar Ibérica, SL. y Cerestar USA, INC. que donaron parte de las  
ciclodextrinas usadas en este trabajo.

y

La Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGESCA) por  
el tiempo de cómputo utilizado en las simulaciones cuyos resultados se  
muestran en este trabajo.

# Agradecimientos

- Al Dr. Ángel Piñeiro por haberme dado la oportunidad y la confianza para realizar este trabajo, y por saber cómo extraer tan sutilmente ese extra a sus alumnos.
- Al Dr. Alfredo Amigo Pombo, por haber sido mi tutor en Santiago, no sólo en los aspectos académicos sino también en los personales y hacerme sentir no tan lejos de casa.
- A Xavier Banquy, con quien realizamos muy buenas discusiones por correo electrónico sin las que nos hubiera sido muy difícil terminar el trabajo experimental.
- Al Dr. Miguel Costas, por su colaboración en el análisis de los resultados.

- A la Dra. Pilar Brocos por la ayuda recibida en el laboratorio de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela.
- A Norma Díaz e Isaac Jiménez por sus colaboraciones en los resultados de dinámica molecular y la mutua ayuda en la realización de nuestras tesis sobre el escritorio.
- A Mercurio Quintero González por la ayuda en la redacción de esta tesis.

# Dedicatorias

- A mis padres y padrinos, por todo el apoyo recibido, tanto en lo personal como en lo material, durante toda la carrera .
- A toda mi familia, hermanas, abuelos, primos, tíos... por estar siempre pendientes de mí.
- A mis amigos, invaluable amigos, protagonistas de experiencias inolvidables en la UNAM.
- A los amigos con los que compartí mi estancia en Santiago, que se volvieron mi familia durante seis meses.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México por la invaluable formación recibida.
- A todos los integrantes del laboratorio de Termofísica de la Facultad de Química UNAM.
- A todos los integrantes del laboratorio de Materiales y Sensores del CCADET, quienes contribuyeron a mi formación como investigador.

# Índice general

<b>1</b>	<b>Motivación del Proyecto</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Características de las Moléculas Utilizadas</b>	<b>4</b>
2.1	Ciclodextrinas . . . . .	4
2.1.1	Características Generales . . . . .	4
2.1.2	Aplicaciones . . . . .	8
2.2	Dodecil Sulfato de Sodio . . . . .	15
2.2.1	Características Generales . . . . .	15
2.2.2	Aplicaciones . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Desarrollo Experimental</b>	<b>18</b>
3.1	Descripción del Equipo . . . . .	18
3.2	Diseño de los Experimentos . . . . .	22
3.3	Metodología . . . . .	24
3.3.1	Purificación del Dodecil Sulfato de Sodio . . . . .	24
3.3.2	Preparación de las Soluciones . . . . .	25
3.3.3	Limpieza del Material . . . . .	27
3.3.4	Protocolo de Medición . . . . .	27

<b>4</b>	<b>Resultados Experimentales</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>Modelo Termodinámico</b>	<b>41</b>
5.1	Hipótesis del Modelo . . . . .	41
5.2	Modelo KFST (Versión Original) . . . . .	43
5.3	Modelo KFST (Versión Extendida) . . . . .	50
5.3.1	Análisis de los Resultados Derivados con la Versión Extendida del Modelo KFST. . . . .	53
5.3.2	Comparación de los Ajustes Derivados con las Diferen- tes Versiones del Modelo . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Análisis de Resultados</b>	<b>60</b>
<b>7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>64</b>
7.1	Pendientes . . . . .	65
<b>A</b>	<b>Tablas de Resultados</b>	<b>70</b>
<b>B</b>	<b>Características de las Sustancias Utilizadas</b>	<b>77</b>

# Capítulo 1

## Motivación del Proyecto

Las ciclodextrinas son oligosacáridos cíclicos, compuestos de 6, 7 u 8 unidades de glucopiranosas llamadas, respectivamente,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -ciclodextrina ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -CD). En la naturaleza las ciclodextrinas provienen de la degradación del almidón. Tienen forma de cono truncado con un interior hidrofóbico mientras que el exterior es hidrofílico. Esta característica hace que funcionen muy bien como encapsuladores moleculares que es muy interesante en la industria farmacéutica, entre otras.

El dodecil sulfato de sodio (DSS) es un tensoactivo aniónico usado frecuentemente en pastas de dientes, shampoos, jabones, productos cosméticos, detergentes textiles, etc. y también se suele usar en investigación científica. Al disolver diferentes cantidades de estas dos moléculas (ciclodextrina y DSS) en agua se espera que se formen espontáneamente complejos supramoleculares. En el laboratorio de termofísica de la Facultad de Química de la UNAM se desarrolló recientemente un modelo termodinámico, denominado KFST, que a partir de mediciones de tensión superficial de mezclas líquidas y del

conocimiento de las concentraciones totales de los solutos disueltos, es capaz de proporcionar las estequiometrías más probables de los distintos complejos supramoleculares que se pueden formar, además de las correspondientes constantes de equilibrio. En un trabajo anterior [1] se obtuvieron resultados muy prometedores para el sistema formado por n-octil  $\beta$ -D-glucopiranosido (OGP) más  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -ciclodextrina en solución acuosa al utilizar este modelo. Con la idea de validarlo se propuso realizar medidas de tensión superficial del sistema formado por DSS más  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -ciclodextrina, también en solución acuosa, en función de la temperatura y de la concentración de los solutos. Al realizar las primeras mediciones con  $\alpha$ -CD y DSS se obtuvieron comportamientos fuera de lo común, reflejados en un aumento de los valores de tensión superficial claramente superiores a los del agua pura (de hasta 85 mN/m). Esto nos obligó a posponer las mediciones de las mezclas con  $\beta$  y  $\gamma$ -ciclodextrinas y cambiar los objetivos para estudiar más a fondo este fenómeno. Conforme se obtenían los diferentes grupos de isotermas se empezó a formar la hipótesis de que había complejos supramoleculares con estequiometría 2:1 que tenían actividad superficial y que aumentaban la tensión en lugar de disminuirla como corresponde típicamente al comportamiento de la mayoría de las moléculas en solución acuosa. Con los primeros resultados se empezó a aplicar el modelo KFST en su versión original sin que se pudieran obtener buenos ajustes a los datos experimentales. Se planteó la hipótesis de que esto era debido a que el modelo sólo contemplaba la actividad superficial de los compuestos puros mientras que en estos sistemas también los complejos supramoleculares parecían tener alguna contribución. En este trabajo se introdujeron modificaciones para permitir que todas las especies

pudiesen contribuir a la tensión superficial, se propuso una nueva isoterma de adsorción y se optimizó el programa de ajuste, cuyo código fue desarrollado en nuestro laboratorio, para permitir analizar simultáneamente diferentes series de medidas a distintas concentraciones de ambos solutos. Aunque la versión extendida del modelo resultó exitosa para los sistemas medidos anteriormente, siguen sin proporcionar ajustes aceptables a las medidas realizadas para este proyecto por lo que el trabajo continúa para alcanzar este objetivo. Para obtener más información sobre este sistema a nivel microscópico se realizaron simulaciones de dinámica molecular. Los primeros resultados refuerzan la hipótesis que los responsables del aumento de la tensión superficial son los complejos 2:1 (dos moléculas de  $\alpha$ -ciclodextrina por una de DSS).

En este trabajo se presentan resultados experimentales de mediciones de tensión superficial de mezclas formadas por  $\alpha$ -ciclodextrina y dodecil sulfato de sodio en solución acuosa correspondientes a seis grupos de isotermas medidas en diferentes condiciones de concentración y temperatura, junto con los cambios al modelo KFST. También se adelantan los resultados parciales de algunas simulaciones de dinámica molecular a 10 y 50°C realizados por otros dos estudiantes de este laboratorio, que refuerzan las conclusiones obtenidas a partir de nuestras medidas de tensión superficial.

## Capítulo 2

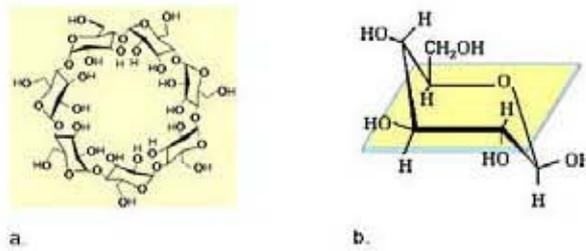
# Características de las Moléculas Utilizadas

### 2.1 Ciclodextrinas

#### 2.1.1 Características Generales

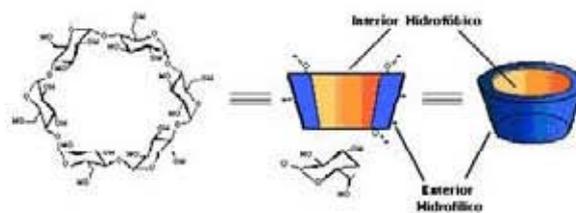
La degradación enzimática del almidón generalmente resulta en la producción de glucosa, maltosa, maltotriosa, etc, que son series de cadenas maltooligoméricas llamadas *dextrinas*. Estas sustancias son heterogéneas y amorfas que se producen en gran cantidad para las industrias de alimentos, textiles, papel y algunas otras. Las *ciclodextrinas* son oligosacáridos cíclicos que tienen forma de cono truncado. Estas moléculas contienen de dos a diez unidades de monosacáridos unidos mediante enlaces glucosídicos (fig.2.1). La cavidad resultante en el centro del anillo formada por las glucopiranosas tiene propiedades lipofílicas, mientras que su parte exterior es hidrofílica (fig.2.2).

Esto les permite formar complejos de inclusión con un sinnúmero de moléculas, principalmente cuando éstas son de carácter hidrofóbico o anfifílico. Otra característica importante es que son sustancias cristalinas homogéneas y no higroscópicas, pero razonablemente solubles en agua.



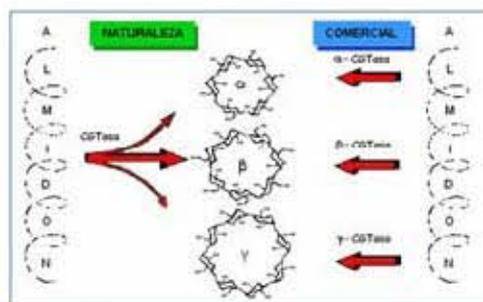
**Figura 2.1:** a. Molécula de  $\beta$ -ciclodextrina. b. Molécula de Glucopiranososa.

En la naturaleza se generan, a partir de almidón, tres tipos de ciclodextrinas (fig.2.3) llamadas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , las cuales constan de seis, siete y ocho unidades de glucopiranososa respectivamente [2]. Éstas reciben el nombre de ciclodextrinas nativas. Todas ellas son producidas por una sola enzima llamada ciclodextrin-glucosiltransferasa (CGTasa). Para la producción en laboratorio de las ciclodextrinas se utilizan enzimas específicas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -ciclodextrin-



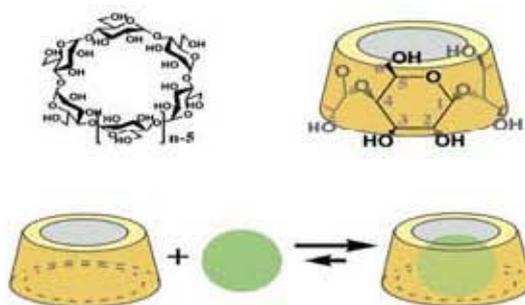
**Figura 2.2:** Características hidrofóbicas de las ciclodextrinas.

glucosiltransferasa que producen  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -ciclodextrinas respectivamente (fig.2.3). Hay además un número muy grande de ciclodextrinas modificadas producidas de manera artificial. La forma en que generalmente se realizan estos cambios es mediante la sustitución de los grupos hidroxilos por otros grupos funcionales. Estas modificaciones se hacen para permitir una orientación y modulación de las propiedades de la ciclodextrina. La mayoría de las veces se busca aumentar la solubilidad en agua pero se pueden usar diferentes tipos de grupos funcionales para usos específicos como lo es el ensamblaje de máquinas moleculares [3] o la simulación de propiedades enzimáticas [4].



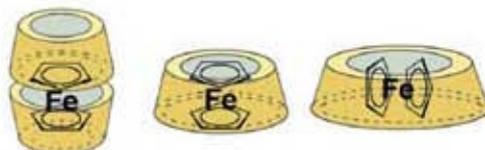
**Figura 2.3:** Síntesis de ciclodextrinas a partir de almidón en forma natural y artificial.

Las propiedades más importantes y las razones por las que las ciclodextrinas se han convertido en moléculas tan usadas es su forma de cono truncado y su bifuncionalidad, de exterior hidrofóbico e interior hidrofílico (fig. 2.2). Esta característica las convierte en un encapsulador molecular muy versátil. Cuando una ciclodextrina (llamada anfitrión en estos casos) encapsula a otra molécula (denominada huésped) se dice que forma un complejo supramolecu-



**Figura 2.4:** Formación de un complejo de inclusión.

lar o complejo de inclusión (fig.2.4). El término “*Einschulssverbindung*”<sup>1</sup> fue propuesto por Schlenk [5] en 1950. Si se considera que no hay enlace covalente alguno entre la molécula huésped y la anfitrión el nombre “complejo de inclusión” es el más adecuado [2].



**Figura 2.5:** Complejos de inclusión formados por ferroceno y  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  - ciclodextrinas.

En la figura 2.5 se puede observar la diferencia de tamaño entre las cavidades de las tres diferentes ciclodextrinas nativas y su relevancia para formar complejos de inclusión: con la  $\alpha$ -ciclodextrina se forma un complejo entre dos ciclodextrinas y un ferroceno, la  $\beta$ -ciclodextrina forma un complejo también con un ferroceno pero en este caso con su parte más angosta en contacto con

<sup>1</sup>Compuesto de inclusión

el anillo, y con la  $\gamma$ -ciclodextrina el ferroceno se acomoda en el anillo por su parte más ancha [6].

Tipo de ciclodextrina	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Número de unidades de glucosa	6	7	8
Diámetro de la cavidad(Å)	4.7-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
Altura de la cavidad (Å)	7.9	7.9	7.9
Volumen de la cavidad (Å <sup>3</sup> )	174	262	457
Apariencia	Polvo blanco cristalino	Polvo blanco cristalino	Polvo blanco cristalino
Peso molecular (g/mol)	973	1113	1297
Solubilidad en agua a 25°C (g/100 mL)	14.5	1.8	23.2

**Tabla 2.1:** Características físicas de las ciclodextrinas

En la tabla anterior se muestran algunas de las características físicas de las diferentes ciclodextrinas.

### 2.1.2 Aplicaciones

A continuación se presentan algunos usos generales de las ciclodextrinas:

1. Mejoramiento de la solubilidad de materiales poco solubles en agua.
2. Protección de materiales contra oxidación y degradación.
3. Enmascaramiento de acidez y olores desagradables en alimentos y medicamentos.

4. Conversión de líquidos viscosos, líquidos e incluso gases en sólidos cristalinos.
5. Control de absorción de la luz.
6. Emulsificación de hidrocarburos, esteroides, grasas y ácidos grasos.
7. Liberación controlada de medicamentos y saborizantes.
8. Como piezas de máquinas moleculares.
9. Como catalizadores.

### **Control de la solubilidad**

Cuando una molécula con propiedades hidrofóbicas que se encuentra en solución acuosa es alojada en la cavidad de una ciclodextrina, los grupos hidrofóbicos del huésped dejan de interactuar con el agua e interactúan con los grupos lipofílicos de ésta, dando como resultado un cambio en la solubilidad del huésped. Si la solubilidad resultante es insuficiente los grupos hidroxilos de la parte exterior de la ciclodextrina pueden ser modificados si se agregan otros grupos funcionales.

Un ejemplo es el fungicida llamado itraconazol que es insoluble en agua. Este fármaco puede ser solubilizado con diferentes solventes pero al llegar al estómago se precipita. Si se usa la Hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina se puede solubilizar el itraconazol en solución acuosa y se evita la precipitación por lo que la vía oral se convierte en una buena alternativa [7].

### **Estabilización**

El espacio existente en la cavidad de la ciclodextrina es finito. Al ser ocupado por una molécula, otras son excluidas de este espacio lo que trae como consecuencia una disminución en la interacción y reacción del huésped con otras moléculas. La Hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina se usa con la penicilina-G para este fin y el resultado es que la degradación de la penicilina, formando un complejo con la HP- $\beta$ -ciclodextrina es nueve veces más lenta que sin ella. El resultado es el aumento en las fechas de caducidad y por consiguiente el aumento en el tiempo de almacenaje [7].

Hay compuestos que pueden ser estabilizados con ciclodextrinas y un ejemplo es el complejo que se forma con mentol. Éste es inodoro y puede ser secado a 100 °C. Si se intentara secar el mentol a esa temperatura sin la ciclodextrina se volatilizaría por completo [7].

### **Alimentos**

W. S. Bobo [8] menciona que las ciclodextrinas pueden usarse en revestimientos y esmaltes para aplicarse en el interior de contenedores con el fin de proteger alimentos y bebidas de contaminantes que puedan afectarlos. Los revestimientos descritos en esta patente están hechos con una base de termoplástico sintético mezclado con una cantidad de ciclodextrina que va del 0.5 al 5% en peso. El uso de estos revestimientos para contenedores fueron diseñados específicamente para evitar la aparición de sabores desagradables en la cerveza. Estos olores los causan trazas de aldehídos y cetonas que tienen de 6 a 18 átomos de carbono los cuales forman complejos con las ciclodextrinas y se evita de esta forma la aparición de estos olores [8].

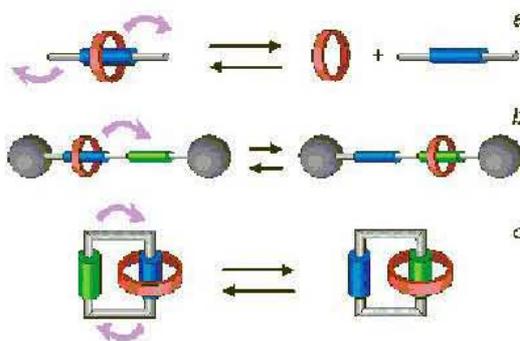
Las grasas insaturadas como los aceites de pescado y aceites vegetales contienen ácidos grasos que se oxidan fácilmente dando como resultado sabores y olores desagradables. La formación de complejos con la ciclodextrina los protege de la oxidación y así evita la aparición de compuestos no deseados [8].

### **Control de Fluorescencia y Absorción de la luz**

Algunos compuestos, al ser introducidos en la ciclodextrina, presentan una disminución o aumento de la intensidad de fluorescencia o absorción de la luz. Esta aplicación es muy beneficiosa en química analítica para incrementar la sensibilidad o bloquear los efectos de interferencia de algunos compuestos.

### **Auxiliares en procesos**

Las ciclodextrinas también se usan como auxiliares en algunos procesos, es decir se usan en el proceso pero al final se retiran y no aparecen en el producto final. Un ejemplo es la remoción del colesterol de productos animales como huevos, lácteos y grasas animales como la manteca y sebo. En los dos últimos casos la ciclodextrina se agrega en solución acuosa a una temperatura lo suficientemente alta para derretir la grasa pero no tanto como para desestabilizar el complejo. Este complejo formado no es soluble ni en agua ni en las grasas por lo que se usa una centrífuga para separarlo, luego se calienta lo suficiente para desestabilizar el complejo y separa la grasa de la ciclodextrina para usar la grasa e incluso reutilizar la ciclodextrina [7].

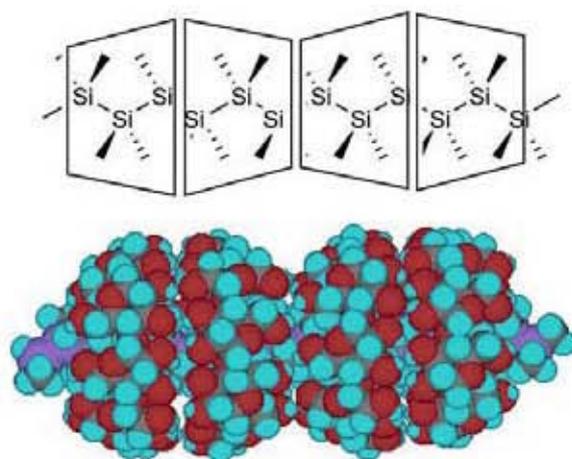


**Figura 2.6:** a. *Pseudorotaxanos*, b. *Rotaxanos* y c. *Catenanos*.

### Máquinas Moleculares.

Uno de los usos más recientes que se les ha dado a las ciclodextrinas es el de “pieza” de máquina a nivel molecular. Por definición una máquina “es un montaje de partes que transmiten y modifican fuerzas, movimiento y energía una en otra”. Si en esta definición la palabra “pieza” es cambiada por la palabra “molécula”, entonces se tiene una buena idea de lo que es una máquina molecular. Una definición alternativa es la siguiente: una máquina molecular es un montaje de componentes moleculares diseñados para realizar movimientos parecidos a los de las máquinas. Estos movimientos los realizan al recibir un estímulo exterior que bien puede ser químico, electroquímico o fotoquímico. Al recibir este estímulo el sistema se vuelve inestable y para poder estabilizarse uno de sus componentes moleculares se mueve dando lugar a un nuevo sistema supramolecular mientras que con otro estímulo adecuado la molécula puede regresar a su estado original [6].

Las ciclodextrinas se usan como piezas de máquinas moleculares porque el anillo de su estructura es rígido, simétrico y bien definido con la habilidad



**Figura 2.7:** Complejo de polidimetil silano con ciclodextrina ejemplo de rotaxano.

de unirse con diferentes tipos de moléculas [6].

Las máquinas moleculares también se pueden clasificar como estructuras supramoleculares. Algunos prototipos de máquinas moleculares han sido denominados como pseudorotaxanos, catenanos y rotaxanos.

- Los rotaxanos, como se muestra en la figura 2.6, son estructuras supramoleculares, en las cuales no se pueden separar sus distintas partes. Están formadas por un anillo y un soporte o matriz que no permite escapar al anillo, pero le permite realizar ciertos movimientos que se asemejan a los que realiza un pistón dentro de una máquina mecánica. También pueden no tener movimiento como en la figura 2.7, de tal forma que pueden funcionar como el aislante de un alambre molecular [9].
- Los pseudorotaxanos, como su nombre lo indica, son complejos muy

parecidos a los rotaxanos, la diferencia radica en que los componentes que forman la supramolécula se pueden separar reversiblemente sin necesidad de romper o formar enlaces covalentes.

- Los catenanos son complejos supramoleculares compuestos por dos o más moléculas macrocíclicas entrelazadas. (fig.2.6). En estos compuestos el enlace mecánico (unión de dos moléculas macrocíclicas a través de sus cavidades) forman el eslabón de una cadena que los une y no se pueden separar a menos que se rompa un enlace covalente.

### Las ciclodextrinas como catalizadores

Recientemente el complejo  $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$  ha sido muy investigado debido a su capacidad para actuar como proteasa. El problema con este complejo es que no se tiene control sobre él y produce residuos indeseables producto de su misma actividad.

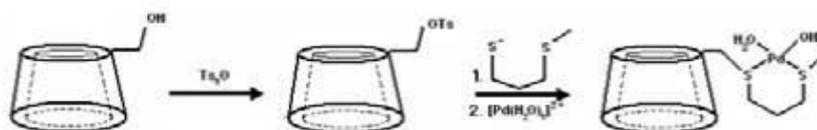


Figura 2.8: Síntesis de la peptidasa.

Al hacerlo reaccionar con la ciclodextrina como se muestra en la figura 2.8 se forma un compuesto que actúa como peptidasa específica. Esto es posible gracias a la capacidad que tiene la  $\beta$ -ciclodextrina para unirse débilmente con cadenas aromáticas (fig.2.9). Así se permite que el  $Pd(II)$  actúe sólo

en un determinado enlace peptídico y se evite la formación de compuestos secundarios no deseados [4].

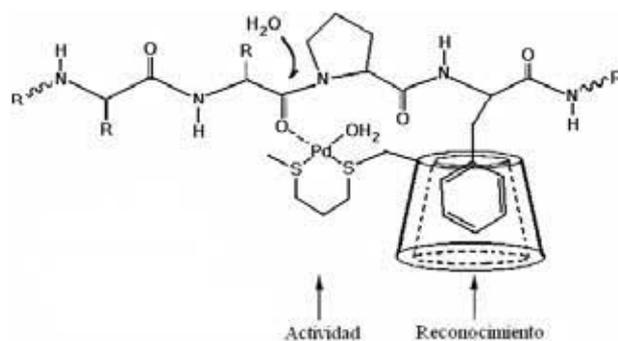


Figura 2.9: Reconocimiento de la cadena aromática.

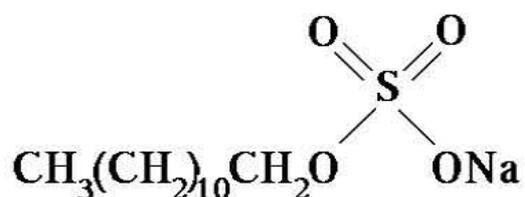
## 2.2 Dodecil Sulfato de Sodio

### 2.2.1 Características Generales

A los tensoactivos se les puede clasificar como iónicos o no iónicos. Dentro de los iónicos, según la carga que posea la parte activa, se dividen en catiónicos, aniónicos y anfotéricos. El dodecil sulfato de sodio (DSS) o Lauril sulfato de sodio (LSS) es un tensoactivo aniónico, ya que en el extremo polar se encuentra el anión sulfato. En la figura 2.10 se presenta su estructura.

Su uso en investigación científica se debe en parte a su facilidad para emulsionar, además de ser un reactivo relativamente barato y de fácil obtención en comparación con otros de similares características.

Es importante mencionar que el dodecil sulfato de sodio que está disponible en el mercado para uso científico contiene trazas de dodecanol. A pesar de



**Figura 2.10:** Estructura del DSS.

estar presente en pequeñas cantidades, estas trazas presentan un efecto muy importante en las propiedades fisicoquímicas de este tensoactivo [10]. Se han realizado muchas investigaciones acerca de cómo purificar el DSS [11] así como su caracterización después de las purificaciones. [12]

### 2.2.2 Aplicaciones

El dodecil sulfato de sodio está presente en gran variedad de formulaciones farmacéuticas. Funciona como detergente y agente humectante, se puede usar en soluciones ácidas y alcalinas. Se utiliza en shampoos, como limpiador de la piel, en dentríficos, geles de ducha, en modelos para hacer pruebas de dermatitis de contacto y en general en la mayoría de los productos cosméticos de limpieza. El DSS es frecuentemente denominado como “detergente cosmético” porque forma espuma y burbujas que son aptos para remover aceite y grasa de la piel y el cabello. También se usa rutinariamente para solubilizar agentes químicos antes de inyectarlos en animales de laboratorio en los que se realizan estudios sobre cáncer, como detergente en la industria textil y en la separación electroforética de proteínas y lípidos. A continuación se comentan dos ejemplos de aplicaciones del DSS en investigación.

### **Electroforesis.**

La electroforesis es un método empleado para la caracterización de las proteínas que se basa en las diferencias de carga, tamaño y forma. La electroforesis desnaturante, la más común, somete a las proteínas a una migración de la proteína desnaturada (pérdida de la estructura tridimensional). En esta situación la migración es proporcional a la carga y al tamaño de la molécula pero no a su forma, uno de los agentes desnaturantes más empleado para este propósito es el dodecil sulfato de sodio. En la electroforesis de gel de poliacrilamida con DSS (SDS-PAGE) éste provoca que las proteínas se desplieguen y que su separación no dependa de su forma [13].

### **Investigación en dermatitis.**

El DSS es usado para realizar investigaciones de la irritabilidad dérmica. En una de estas investigaciones se utilizaron varios tensoactivos en concentraciones de 0.5% en peso y se estudiaron cualitativa y cuantitativamente las reacciones irritativas provocadas por los tensoactivos sobre la piel [14].

## Capítulo 3

# Desarrollo Experimental

### 3.1 Descripción del Equipo

Para la medición de las tensiones superficiales se utilizó un tensiómetro de volumen de gota marca LAUDA, disponible en el laboratorio de propiedades termofísicas de la Universidad de Santiago de Compostela, España.

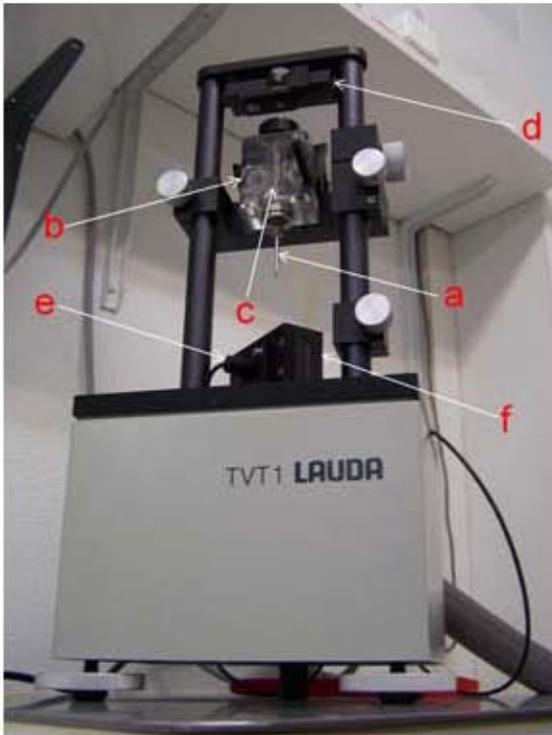
El principio de medida de este equipo consiste en la determinación del volumen máximo que una gota de la solución puede alcanzar cuando pende del extremo de un capilar. Este volumen se determina a partir de la distancia que recorre el émbolo de una jeringa al desplazar cierta cantidad del líquido, multiplicada por el área transversal de la jeringa. El instante en que la gota se desprende del capilar se determina mediante una célula fotoeléctrica. Una vez conocido el volumen máximo, la tensión superficial se calcula mediante un balance de fuerzas dado por:

$$2\pi r_{cap}\sigma \propto V\Delta\rho g \tag{3.1}$$

donde  $V$  es el volumen de la gota,  $r_{cap}$  el radio del capilar,  $\Delta\rho$  la diferencia de las densidades entre las dos fases adyacentes (en nuestro caso líquido-vapor),  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $\sigma$  la tensión superficial. Al quitar el signo de proporcionalidad se obtiene:

$$\sigma = \frac{V\Delta\rho g}{2\pi r_{cap}} f \quad (3.2)$$

donde se agrega el factor de corrección  $f$ .<sup>1</sup> Si se utiliza la ecuación 3.2, se calcula directamente la tensión superficial.



**Figura 3.1:** *Fotografía del tensiómetro TVT1 (Lauda, Alemania) utilizado para realizar las mediciones experimentales en la cual se muestran las partes más importantes: a. capilar, b. chaqueta termostatazoada, c. jeringa, d. pistón, e. célula fotoeléctrica y f. cubeta.*

<sup>1</sup>Este factor fue calculado empíricamente por los fabricantes del equipo.

El tensiómetro se compone de las siguientes partes:

**Unidad de medición (Fig. 3.1).** Está compuesta de una jeringa de vidrio donde se introduce el líquido a estudiar, un capilar a través del cual se desprenden las gotas del líquido, una barrera móvil que empuja al émbolo por medio de un motor eléctrico de alta precisión, un chaleco aislante de metacrilato transparente por el que circula agua procedente de un baño termostatizador, una célula fotoeléctrica que detecta el momento en el que la gota se desprende del capilar y una cubeta donde se recoge el líquido que va cayendo y que sirve también para conseguir el equilibrio entre las distintas fases (líquido y vapor). El volumen de la jeringa utilizada fue de 2.5 mL en todos los casos y después de realizar pruebas con capilares de diferentes diámetros se escogió trabajar con el de 1.35 mm de radio interior. Para nivelar el equipo de manera que las gotas penden verticalmente del capilar se utilizó un nivel de burbuja.

**Unidad de procesamiento.** Se trata de una computadora en la que se almacenan los datos de volúmenes de gota transmitidos en tiempo real desde la unidad de control y se convierten en tensiones superficiales por medio de la ecuación 3.2. La computadora también se utiliza para controlar las condiciones de medida por medio de un software específico de la casa Lauda.

**Unidad de control.** Este dispositivo comunica la unidad de medición con la de procesamiento, muestra la intensidad de luz que recibe la célula fotoeléctrica en la celda de medida y, por medio de un fotodiodo, muestra también el instante en que la gota se desprende. Además sirve de

interfase para el control del motor de alta precisión.

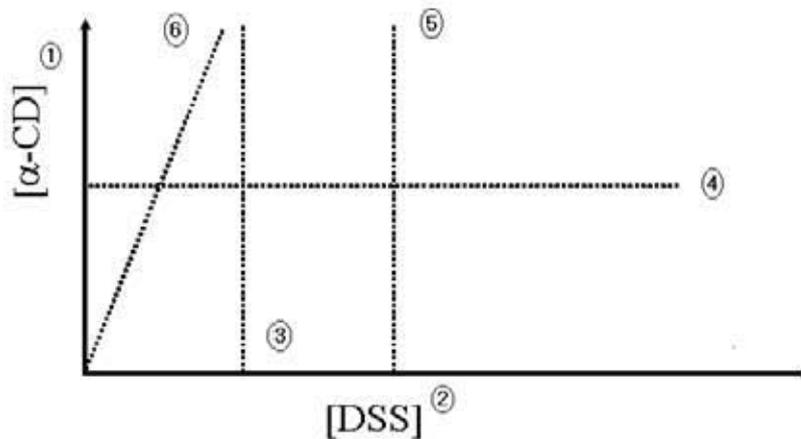


**Figura 3.2:** *Partes que conforman la jeringa: a. capilar, b. jeringa con terminaciones de metal, c. émbolo de metal con terminación de teflón.*

Se dispuso además de varios equipos auxiliares que proporcionan un mejor control de las variables externas: un baño termostizador marca Julabo MH que estabiliza la temperatura con una precisión de 0.01 K y su rango de temperatura es de 273.15 a 593.15 K (con el correcto fluido térmico), una mesa neumática que minimiza los efectos provocados por vibraciones externas (pasos, golpes de puertas, etc), un pequeño compresor que mantiene la presión constante en la mesa neumática y un termómetro MKT 100 que utiliza un termopar y cuenta con tres cifras significativas. Las disoluciones fueron preparadas por pesada mediante una balanza METTLER AT201 capaz de proporcionar medidas de masas con una precisión de  $10^{-5}$  g entre 0 y 205 g. El agua se obtuvo de un sistema Elix, marca Millipore que proporciona agua pura de grado analítico.

### 3.2 Diseño de los Experimentos

En este trabajo se presentan medidas de mezclas de  $\alpha$ -ciclodextrina ( $\alpha$ -CD) con dodecil sulfato de sodio (DSS) en solución acuosa a 10, 20, 30, 40 y 50 °C. Para cada temperatura se realizaron medidas en diferentes intervalos de concentraciones que se representan esquemáticamente en la figura 3.3 y que se explica a continuación.



**Figura 3.3:** Representación esquemática de los sistemas estudiados. En el eje vertical se representa la concentración de la  $\alpha$ -CD en el horizontal la del DSS. Las líneas punteadas representan la relación de las concentraciones para las diferentes experimentos.

1.  $\alpha$ -CD pura en solución acuosa con concentraciones que van desde 0 hasta 70 mM. En este grupo de isothermas no hay DSS presente.
2. DSS puro en solución acuosa con concentraciones de 0 a 22 mM. En

este grupo de isotermas no hay  $\alpha$ -CD presente.

3. Concentración variable de  $\alpha$ -CD entre 0 y 70 mM más DSS con concentración constante de 6 mM en solución acuosa.
4. Concentración constante de  $\alpha$ -CD constante igual a 12 mM más DSS con concentración variable entre 0 y 24 mM en solución acuosa.
5. Concentración variable de  $\alpha$ -CD entre 0 y 40 mM más DSS con concentración constante igual a 11 mM en solución acuosa.
6. Relación constante entre las concentraciones de DSS y  $\alpha$ -CD igual a  $0.4([DSS]/[\alpha\text{-CD}]=0.4)$  en solución acuosa. Las concentraciones de ambos solutos varían para cada medida.

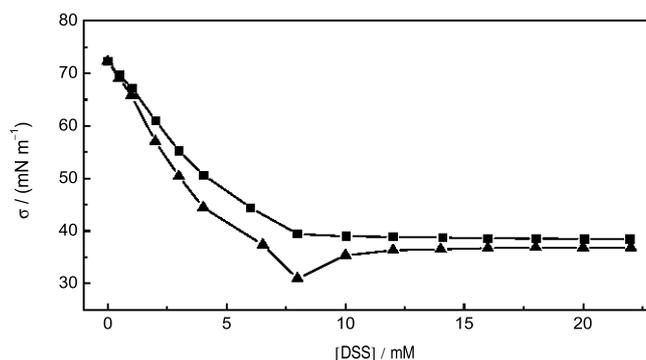
Las condiciones diseñadas para los experimentos abren un intervalo muy amplio de concentraciones diferentes de ambos solutos que nos permitirá realizar un estudio completo de este sistema.

Cabe señalar que en un principio se tenían diseñados un número menor de experimentos para esta combinación de solutos y en su lugar estaba planeado realizar mediciones también con  $\beta$  y  $\gamma$ -CD pero los atípicos resultados encontrados para la mezcla de  $\alpha$ -CD y DSS nos obligaron a cambiar el plan de trabajo con la finalidad de estudiar este sistema con más profundidad dando como resultado el anterior diseño experimental.

### 3.3 Metodología

#### 3.3.1 Purificación del Dodecil Sulfato de Sodio

El DSS fue purificado con etanol absoluto<sup>2</sup> grado analítico debido a que el producto comercial tiene impurezas que afectan en gran medida las mediciones de tensión superficial. Como se puede observar en la figura 3.4 esta diferencia es muy importante. En la literatura se encontró información de la presencia de dodecanol que, incluso con trazas muy pequeñas (de menos del 0.5 % en peso), produce variaciones grandes en el valor



**Figura 3.4:** Tensión superficial de disoluciones de DSS en función de su concentración a 20° C. Los cuadrados (■) pertenecen al DSS purificado y los triángulos (▲) al DSS sin purificar.

de la concentración micelar crítica [10] así como en el perfil de la curva de

<sup>2</sup>Esta recomendación hecha por nuestro colaborador Xavier Banquy de la Universidad de Montreal (Canadá) fue muy importante para realizar medidas confiables de estos sistemas.

tensión superficial contra concentración.

La purificación del DSS se llevó a cabo de la siguiente manera: se introdujeron alrededor de 5 gramos de DSS en 250 mL de etanol grado HPLC en un matraz con agitación constante por 10 horas, después de dejarlo reposar el mismo tiempo se retiró el sobrenadante y posteriormente se decantó el exceso de etanol. Este procedimiento se realizó 3 veces para la misma muestra, al final se colocó el DSS en un horno a 70° C para evaporar el sobrante de etanol.

### 3.3.2 Preparación de las Soluciones

A continuación se explica cómo se prepararon las soluciones a medir, para lo cual se utilizará como referencia la figura 3.3. Para cada una de las seis series de medidas (curvas 1-6 de la figura 3.3) se prepararon 15 disoluciones con diferentes concentraciones de los solutos. En la preparación de cada mezcla primero se pesó el DSS o la  $\alpha$ -CD y después se agregaron 35 mL de la solución correspondiente ( $\alpha$ -CD, DSS o agua):

- Curva 1: ( $\alpha$ -CD sin DSS) se pesaron diferentes cantidades de  $\alpha$ -CD y se disolvieron en 35 mL de agua, se obtuvieron así soluciones con concentraciones entre 0 y 70 mM.
- Curva 2: (DSS sin  $\alpha$ -CD) se pesaron diferentes cantidades de DSS y se disolvieron en 35 mL de agua se obtuvieron así soluciones con concentraciones entre 0 y 24 mM.
- Curva 3: se procedió como en la curva 1, pero en este caso se agregó una solución de DSS 6 mM previamente preparada, en lugar de agua.

- Curva 4: para ésta, se procedió como en la curva 3 pero en este caso se utilizó como disolvente una solución de 12 mM de  $\alpha$ -CD previamente preparada, con el fin de incrementar la concentración de DSS.
- Curva 5: para esta curva se procedió como en la 1, pero en este caso se agregó una solución de DSS 11 mM previamente preparada, en lugar de agua.
- Curva 6: en esta curva la relación de solutos fue constante  $[DSS]/[\alpha\text{-CD}] = 0.4$ . Primero se prepararon 250 mL de una solución de 25 mM de DSS y 62.5 mM de  $\alpha$ -CD, posteriormente se hicieron diluciones para obtener concentraciones de DSS entre 0 y 25 mM.

Todas las soluciones de  $\alpha$ -CD se calentaron a 40° C por media hora con agitación constante, ya que los cristales de  $\alpha$ -CD se disuelven muy lentamente a temperatura ambiente.<sup>3</sup>

El DSS y la  $\alpha$ -CD son compuestos no higroscópicos, sin embargo ambos contienen cierta cantidad de agua como residuo del proceso de cristalización que será determinada con un equipo Karl-Fisher disponible Facultad de Química. Durante el tiempo que duró el proceso de análisis de las medidas y de redacción de estas memorias dicho equipo se encontraba fuera de servicio. Por este motivo todas las concentraciones que se muestran quedan pendientes de una corrección que será realizada antes de la publicación definitiva de los resultados.

---

<sup>3</sup>Esta recomendación fue sugerida también por nuestro colaborador Xavier Banquy que ha realizado medidas calorimétricas de estos sistemas durante más de un año en el Centro de Investigación de Polímeros (CIP) de la empresa Cómex.

### **3.3.3 Limpieza del Material**

Debido a la capacidad de las ciclodextrinas de formar complejos y a que no es conveniente usar jabón en la limpieza del material cuando se trata de medir tensiones superficiales, se usó mezcla crómica y un enjuague abundante con agua proveniente del sistema Elix para posteriormente secar al vacío.

### **3.3.4 Protocolo de Medición**

La metodología seguida para realizar las medidas es la siguiente:

Se programa el baño termostatizador a la temperatura deseada y se espera a que se establezca la temperatura, al mismo tiempo se enciende el compresor de la mesa neumática. Se realizan dos lavados de la jeringa y del capilar con aproximadamente dos mililitros, para cada lavado, de la misma solución que se va a medir. Esta misma solución se usó también para enjuagar la cubeta localizada en la cámara termostatizadora donde se realizan las mediciones. Después se introduce solución nueva en la jeringa cuidando que no se queden burbujas de aire atrapadas dentro, que afectarían las mediciones. En el momento en que se coloca la chaqueta termostatizadora en el tensiómetro empieza la circulación del agua y así la estabilización de la temperatura tanto en la jeringa como en la celda de medida. Posteriormente se agrega un poco de solución en la cubeta, se introduce ésta en el tensiómetro y se cierra el sistema para que se alcance el equilibrio entre fases. A partir de este momento se dejan pasar 15 minutos y se comienzan las mediciones de tensión superficial. Por cuestiones de seguridad y para ahorrar tiempo la jeringa no se

sacó de la chaqueta termostatzadora de metacrilato ya que es muy delicada y era posible realizar su limpieza sin tener que sacarla.

Los parámetros seleccionados en el software que controla el equipo y la configuración experimental para realizar las medidas se describen a continuación:

- La razón de inyección inicial en cada medida fue de  $0.4 \text{ s}/\mu\text{L}$ . El equipo tiene permite medir en un rango entre  $0.1$  y  $0.8 \text{ s}/\mu\text{L}$ . Se realizaron varios experimentos para escoger una velocidad apropiada para realizar las mediciones. Para decidir cual sería la razón de inyección de trabajo se realizó un balance entre la confiabilidad de las medidas y el tiempo que se tomaría el poder realizar éstas, y se decidió que la ideal era  $0.4 \text{ s}/\mu\text{L}$ . También se utilizó el modo de reducción de velocidad activado.<sup>4</sup>
- El radio interno del capilar fue de  $1.35 \text{ mm}$ . Se tienen disponibles capilares de dos diámetros diferentes en el laboratorio ( $1.35$  y  $1.08 \text{ mm}$  de diámetro interior). También se realizaron pruebas para escoger el capilar de trabajo.
- Se escogió la opción de realizar  $13$  ciclos de medidas de  $2$  gotas cada uno. Esta opción corresponde al mayor número de ciclos y el menor número de gotas permitido por el programa de adquisición de datos,

---

<sup>4</sup>Este modo consiste en reducir la velocidad de creación de la gota en  $4$  etapas durante su formación de manera proporcional a su volumen. Así, al desprenderse la gota, su velocidad de inyección es la más lenta. Esto aumenta el tiempo de creación de gota y elimina efectos hidrodinámicos.

con la finalidad de aumentar la estadística en cada medida, dando un total de 26 gotas por cada punto experimental.

- Se utilizó una jeringa de vidrio con un volumen de 2.5 mL y con terminaciones de metal que se fabrica específicamente para el equipo TVT.

En el laboratorio de propiedades termofísicas de la Universidad de Santiago de Compostela, España, se desarrolló un programa de análisis estadístico con el cual se tratan todos los datos provenientes del tensiómetro. Este programa descarta algunos datos de las mediciones (los percentiles más alejados del máximo de la distribución) y da un tratamiento estadístico, con lo que las incertidumbres que se obtienen después de este “filtrado” son menores.

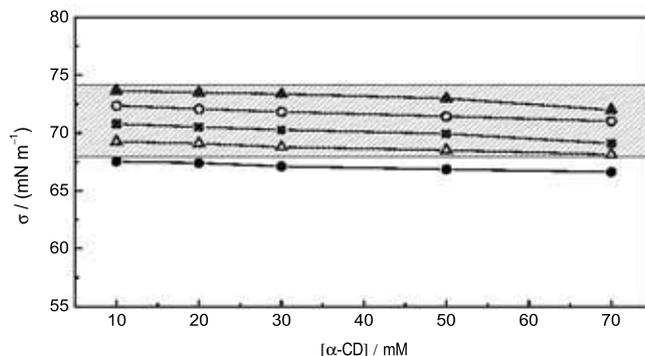
## Capítulo 4

# Resultados Experimentales

A continuación se muestran gráficamente los resultados. Los resultados numéricos de todas las medidas están listados en el Apéndice A.

En las figuras 4.1 y 4.2 se pueden observar los valores de tensión superficial de los componentes puros ( $\alpha$ -CD y DSS) en solución acuosa en función de su concentración a distintas temperaturas (estas curvas corresponden a la serie 1 y 2 respectivamente de la figura 3.3, respectivamente). Se puede apreciar que no existe un cambio significativo en la tensión superficial en función de la concentración de la ( $\alpha$ -CD entre 0 y 70 mM), lo que sugiere que esta molécula no tiene actividad superficial. Para el DSS se observa el comportamiento típico de los tensoactivos: conforme su concentración aumenta la tensión superficial de la solución disminuye paulatinamente hasta alcanzar la concentración micelar crítica (cmc). A partir de esta concentración la tensión superficial de la solución se mantiene constante independientemente de que la concentración del DSS siga aumentando.

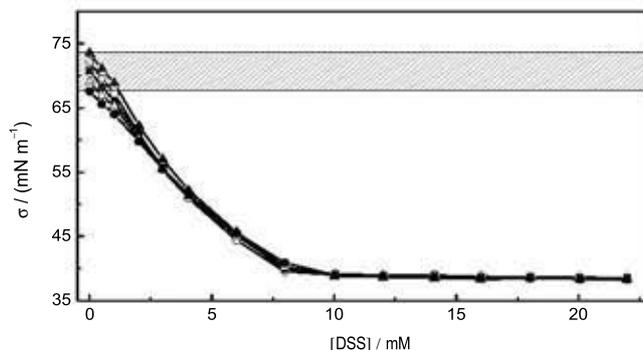
En la figura 4.3 se presentan las isotermas correspondientes a las solu-



**Figura 4.1:** *Tensión superficial de soluciones acuosas de concentración variable de  $\alpha$ -CD entre 0 y 70 mM sin DSS. Las temperaturas a las cuales se midieron estas tensiones superficiales fueron: 10 (▲), 20 (○), 30(■), 40 (△) y 50 (●) °C. El área sombreada pertenece al intervalo de valores de tensión superficial del agua pura a las 5 diferentes temperaturas. Las líneas que unen los puntos no son resultado de ningún ajuste, se muestra sólo como una guía para la vista.*

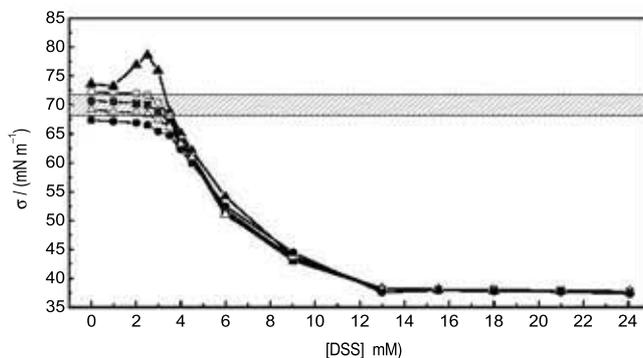
ciones acuosas con concentración constante 12 mM de  $\alpha$ -CD y concentración variable de DSS entre 0 y 24 mM (estas curvas corresponden a la línea etiquetada con el número 4 en la figura 3.3). En este grupo de curvas llama la atención la aparición de un máximo en tensión superficial que sólo se observa en la isoterma de 10 °C y cuyo valor se encuentra claramente por arriba de la tensión superficial del agua pura a esta temperatura. Las medidas mostradas en estas figuras fueron repetidas varias veces con disoluciones frescas reproduciéndose la aparición del mismo máximo en todos los casos.

El grupo de isotermas correspondientes a la figura 4.4 fue construida a



**Figura 4.2:** *Tensión superficial de soluciones acuosas de DSS sin  $\alpha$ -CD donde las concentraciones varían desde 0 hasta 24 mM. Las temperaturas a las cuales se midieron estas tensiones superficiales fueron: 10 (▲), 20 (○), 30 (■), 40 (△) y 50 (●) °C. El área sombreada pertenece al intervalo de valores de tensión superficial del agua pura a las 5 diferentes temperaturas. Las líneas que unen los puntos no son resultado de ningún ajuste, se muestran sólo como una guía para la vista.*

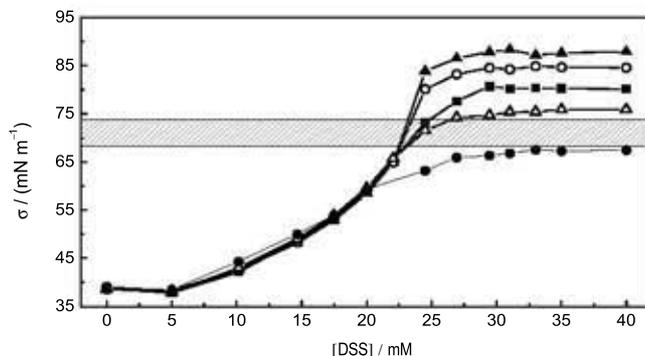
partir del experimento en el cual la concentración de la  $\alpha$ -CD varía en un intervalo de 0 a 40 mM y la del DSS se mantiene constante en 11 mM (curva 5 de la figura 3.3). Lo más importante de esta figura es que a concentraciones bajas de DSS todas las isothermas tienen la misma trayectoria hasta llegar a concentraciones cercanas al valor de 22 mM. En esta zona las isothermas empiezan a separarse unas de otras conforme la concentración de DSS aumenta hasta alcanzar, en el caso de la curva correspondiente a 10° C, valores de tensión superficial de 86 mN/m. En este grupo de curvas aparecen las primeras evidencias que apuntan a que los responsables del aumento de la



**Figura 4.3:** *Tensión superficial de soluciones acuosas donde la concentración de la  $\alpha$ -CD es constante e igual a 12 mM y la concentración del DSS varía entre 0 y 24 mM. Las temperaturas a las cuales se midieron estas tensiones superficiales fueron: 10 (▲), 20 (○), 30(■), 40 (△) y 50 (●) °C. El área sombreada pertenece al intervalo de valores de tensión superficial del agua pura a las 5 diferentes temperaturas. Las líneas que unen los puntos no son resultado de ningún ajuste, se muestran sólo como una guía para la vista.*

tensión superficial son los complejos 2:1 ya que en la zona donde la concentración de la  $\alpha$ -CD es de alrededor de 22 mM y la del DSS es de 11 mM, justo el doble, es donde se empiezan a distanciar las isothermas unas de otras.

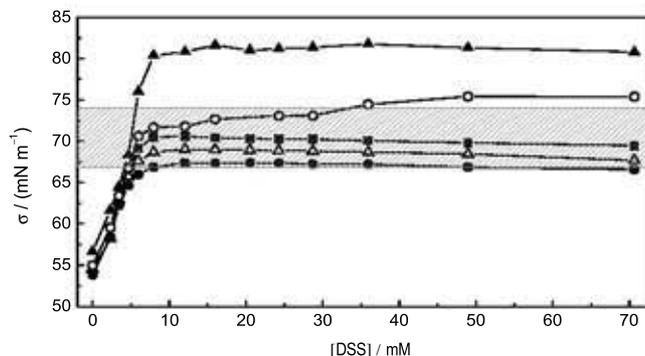
El comportamiento del grupo de isothermas que se muestran en la figura 4.5 (curva 3 de la figura 3.3) es muy parecido al de la figura 4.4. En ellas la concentración del tensoactivo es también constante aunque su valor es menor (6 mM). El perfil de estas curvas se puede explicar si retomamos la hipótesis que los complejos 2:1 son los responsables de los valores de tensión superficial



**Figura 4.4:** *Tensión superficial de soluciones acuosas donde la concentración de la  $\alpha$ -CD es variable entre los valores de 0 y 40 mM y la concentración del DSS se mantiene constante en 11 mM. Las temperaturas a las cuales se midieron estas tensiones superficiales fueron de: 10 (▲), 20 (○), 30(■), 40 (△) y 50 (●) °C. El área sombreada pertenece al intervalo de valores de tensión superficial del agua pura a las 5 diferentes temperaturas. Las líneas que unen los puntos no son resultado de ningún ajuste, se muestran sólo como una guía para la vista.*

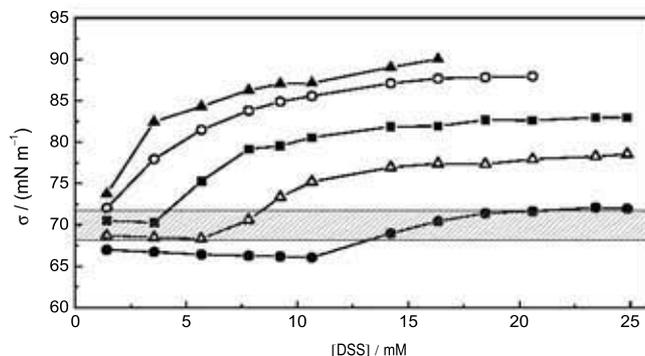
más altos que los del agua pura. Al disminuir la concentración del DSS se disminuyó la concentración de los complejos, lo cual explicaría que sólo a 10 y 20 °C se observe este fenómeno.

Regresamos a la hipótesis de que el aumento de la tensión superficial se debe a los complejos 2:1 y con esta idea se realizó el último experimento representado en la figura 4.6 (esta curva corresponde a la número 6 de la figura 3.3), que consistió en preparar una solución de DSS con  $\alpha$ -CD, en la cual la razón de concentraciones de los reactivos es de  $[DSS]/[\alpha\text{-CD}]=0.4$ . Para



**Figura 4.5:** Tensión superficial de soluciones acuosas donde la concentración de la  $\alpha$ -CD varía entre 0 y 70 mM y la concentración del DSS se mantiene constante en 6 mM. Las temperaturas a las cuales se midieron estas tensiones superficiales fueron de: 10 (▲), 20 (○), 30 (■), 40 (△) y 50 (●) °C. El área sombreada pertenece al intervalo de valores de tensión superficial del agua pura a las 5 diferentes temperaturas. Las líneas que unen los puntos no son resultado de ningún ajuste, se muestran sólo como una guía para la vista.

obtener los valores correspondientes a cada uno de los puntos se hicieron disoluciones sucesivas de esta solución madre de tal manera que la relación  $[DSS]/[\alpha\text{-CD}]$  siempre se mantuvo en 0.4, pero a diferentes concentraciones absolutas de ambos reactivos. Lo que se pretendió con este experimento fue observar la variación de la tensión superficial en función de la concentración de los complejos, aunque en realidad, sin la aplicación de algún modelo que introduzca constantes de equilibrio todavía no se puede conocer esta concentración.



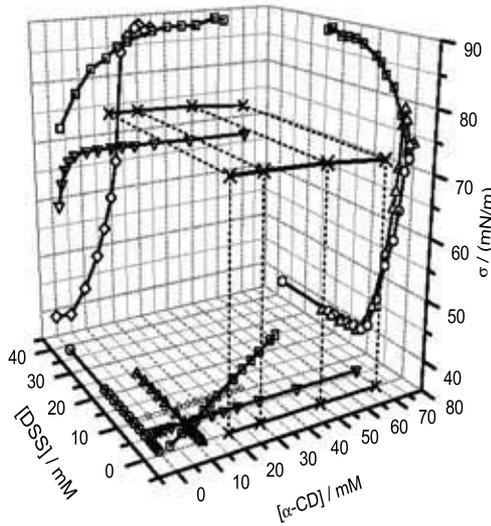
**Figura 4.6:** *Tensión superficial de soluciones donde las concentraciones corresponden a diluciones de una solución madre que obedece a la relación  $[DSS]/[\alpha\text{-CD}]=0.4$  (4 moléculas de DSS por cada 10 de  $\alpha\text{-CD}$ ). Las temperaturas a las cuales se midieron estas tensiones superficiales fueron de: 10 (▲), 20 (○), 30(■), 40 (△) y 50 (●) °C. El área sombreada pertenece al intervalo de valores de tensión superficial del agua pura a las 5 diferentes temperaturas. Las líneas que unen los puntos no son resultado de ningún ajuste, se muestran sólo como una guía para la vista.*

Las figuras 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12 son representaciones en tres dimensiones de las 6 curvas de la figura 3.3 a 10° C. En éstas los ejes están conformados de la siguiente manera: en el eje “z” (eje vertical) están representados los valores de tensión superficial, en el eje “y”(izquierda) está representada la concentración de DSS y en el eje “x” (derecha) la de  $\alpha\text{-CD}$ . En todas las gráficas las proyecciones en el plano “zy” (tensión superficial en función de concentración de DSS) corresponden a los resultados para DSS puro en agua, para la solución en la cual la concentración de  $\alpha\text{-CD}$  es constante

e igual a 12 mM y la de relación de concentraciones constante de  $[\text{DSS}]/[\alpha\text{-CD}]=0.4$  (curvas 2, 4 y 6 de la fig. 3.3 respectivamente). Las proyecciones en el plano “xz” (tensión superficial en función de concentración de  $\alpha\text{-CD}$ ) corresponden a las demás curvas: DSS puro, 11mM de DSS, 6mM de DSS y  $[\text{DSS}]/[\alpha\text{-CD}]=0.4$ <sup>1</sup> (curvas 2, 3, 5 y 6 de la figura 3.3). En el plano “xy” (concentración de  $\alpha\text{-CD}$  en función de concentración de DSS) aparecen las proyecciones de las seis isothermas para apreciar tanto las concentraciones del DSS como las de la  $\alpha\text{-CD}$ . Sólo se muestra una isoterma completa en tres dimensiones por cada gráfica aunque aparezcan todas las proyecciones, esto es por claridad ya que no es posible tener una buena perspectiva de las isothermas si éstas aparecieran juntas en una sola figura.

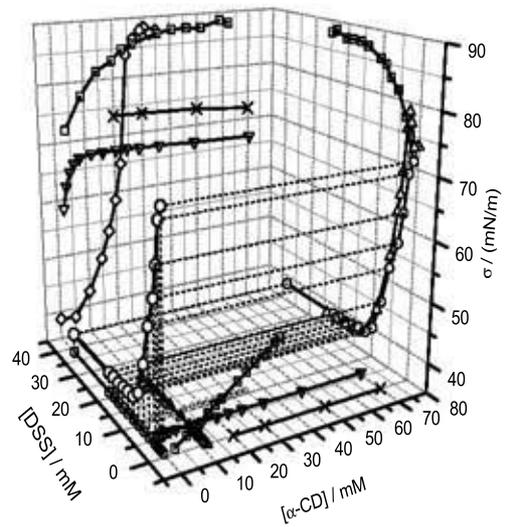
---

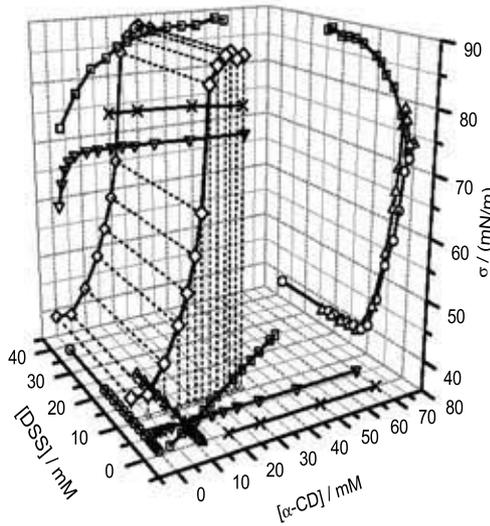
<sup>1</sup>Esta curva, la serie 6 de la figura 3.3, está proyectada en los dos planos debido a que es la única en la cual varían las concentraciones de los solutos al mismo tiempo.



**Figura 4.7:** *Representación en 3D de la tensión superficial de soluciones acuosas correspondientes a la figura 4.1 a 10 °C. Las líneas que unen los puntos no son resultado de ningún ajuste, se muestran sólo como una guía para la vista.*

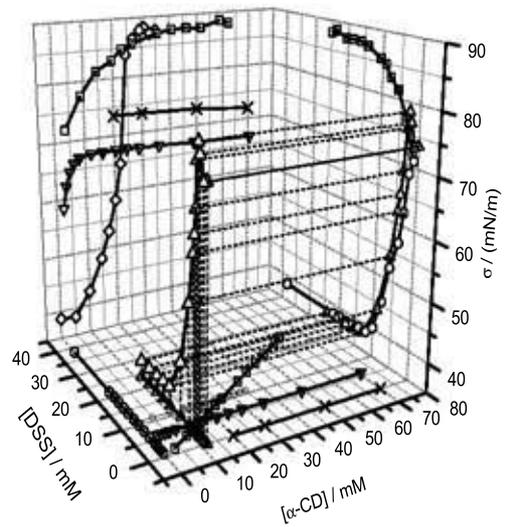
**Figura 4.8:** *Representación en 3D de la tensión superficial de soluciones correspondiente a la figura 4.2 a 10° C. Las líneas que unen los puntos no son resultado de ningún ajuste, se muestran sólo como una guía para la vista.*



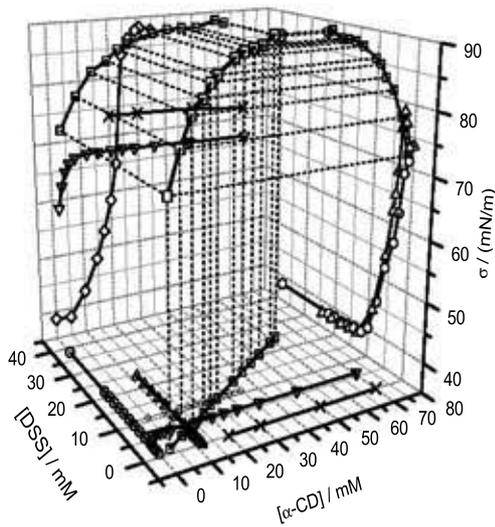
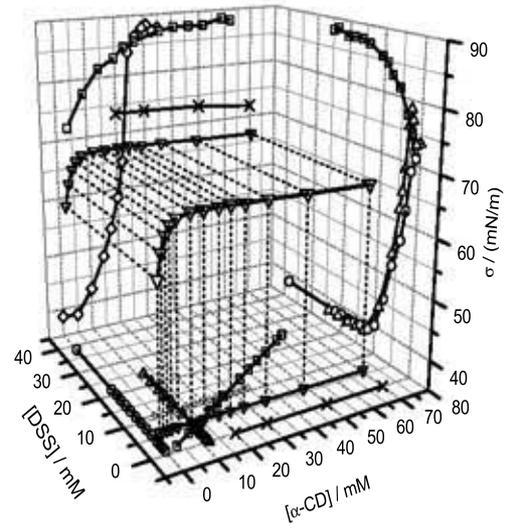


**Figura 4.9:** Representación en 3D de la tensión superficial de soluciones acuosas correspondientes a la figura 4.4 a  $10^\circ\text{C}$ . Las líneas que unen los puntos no son resultado de ningún ajuste, se muestran sólo como una guía para la vista.

**Figura 4.10:** Representación en 3D de la tensión superficial de soluciones acuosas correspondientes a la figura 4.3 a  $10^\circ\text{C}$ . Las líneas que unen los puntos no son resultado de ningún ajuste, se muestran sólo como una guía para la vista.



**Figura 4.11:** Representación en 3D de la tensión superficial de soluciones acuosas correspondientes a la figura 4.5 a  $10^{\circ}$  C. Las líneas que unen los puntos no son resultado de ningún ajuste, se muestran sólo como una guía para la vista.



**Figura 4.12:** Representación en 3D de la tensión superficial de soluciones correspondiente a la figura 4.6 a  $10^{\circ}$  C. Las líneas que unen los puntos no son resultado de ningún ajuste, se muestran sólo como una guía para la vista.

## Capítulo 5

# Modelo Termodinámico

En un trabajo de tesis anterior, realizado en el Laboratorio de Termofísica de la Facultad de Química de la UNAM por Édgar Tovar [1], se desarrolló y utilizó exitosamente el modelo KFST. Este trabajo tuvo como objetivo principal el cuantificar las interacciones moleculares y la actividad superficial en los sistemas Octyl- $\beta$ -Glucopiranosido (OGP) en  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -ciclodextrinas. De los ajustes realizados a las mediciones de tensión superficial se obtuvieron las constantes de equilibrio para los posibles complejos 1:1, 1:2 y 2:1 (ciclodextrina-OGP).

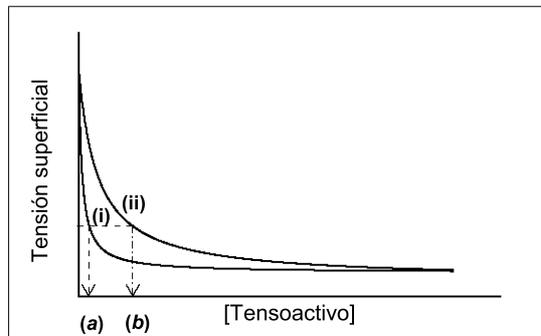
### 5.1 Hipótesis del Modelo

El modelo KFST se basa en las siguientes hipótesis:

1. La tensión superficial de una mezcla resulta de la suma de las tensiones superficiales de cada una de las especies que la componen, ponderadas con sus concentraciones en esta fase.

- La concentración en la superficie de una determinada especie es función de su concentración en la fase de bulto. Estas dos concentraciones se relacionan entre ellas mediante alguna ecuación de las denominadas *Isotermas de adsorción*.

Si  $x$  mol de tensoactivo forman complejos supramoleculares con  $y$  mol de ciclodextrina, desde el punto de vista de la fase superficial se puede considerar que  $x$  mol se retiraron de la fase líquida de la solución. Por lo tanto disminuirá



**Figura 5.1:** Esquema en el cual aparecen dos isotermas de tensión superficial contra concentración de tensoactivo. En la isoterma *i* no hay ciclodextrina presente, en la *ii* hay una concentración conocida de ciclodextrina. *a* y *b* representan las concentraciones del tensoactivo en el mismo valor de tensión superficial para cada isoterma.

la concentración del tensoactivo en la superficie y de la misma manera su efecto sobre la tensión superficial de la solución. Si analizamos la figura 5.1, si tomamos en principio un mismo valor de tensión superficial tendremos dos valores correspondientes a los valores de concentración del tensoactivo. Si

conocemos estas concentraciones,  $a$  y  $b$ , y suponemos que la estequiometría es 1:1, entonces se podría calcular la concentración de los complejos que sería  $(b - a)$ . Bajo las mismas hipótesis las constantes de equilibrio se podrían calcular de la siguiente manera:

$$K = \frac{b - a}{b[CD]} \quad (5.1)$$

El valor de  $K$  obtenido de la ecuación 5.1 debería ser el mismo independientemente del valor de la tensión superficial para el que se calculen  $a$  y  $b$  **siempre que se verifiquen las hipótesis**. Si la estequiometría de la interacción es 1:2 y/ó 2:1 en equilibrio con la especie 1:1 las ecuaciones correspondientes son algo más complejas y no pueden ser resueltas analíticamente.

## 5.2 Modelo KFST (Versión Original)

A continuación se presenta el modelo que se usó en el trabajo previo [1] para ajustar las mediciones correspondientes a los sistemas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -CD con OGP.

La isoterma original de Langmuir [15] se puede derivar a partir de las expresiones para de velocidades de adsorción y desorción del compuesto con actividad superficial,  $v_{ads}$  y  $v_{des}$  respectivamente:

$$v_{ads} = K_a A^b (A_m^s - A^s) \quad (5.2)$$

$$v_{des} = K_d A^s \quad (5.3)$$

donde  $K_a$  y  $K_d$  son constantes de proporcionalidad,  $A^b$  y  $A^s$  representan las concentraciones molares del compuesto  $A$  en la fase de bulto y en la fase superficial respectivamente, y  $A_m^s$  es la concentración máxima que la especie

$A$  puede alcanzar en la fase de bulto. La isoterma planteada en este trabajo se construyó sobre bases similares, salvo el empleo de fracciones molares en lugar de mol por unidad de volumen:

$$v_{ads} = K_a(1 - x_A^s)x_A^b \quad (5.4)$$

$$v_{des} = K_d x_A^s \quad (5.5)$$

donde el valor de  $A_m^s$  se substituyó por la unidad, que es la máxima concentración que cualquier componente puede alcanzar cuando ésta se expresa en fracciones mol<sup>1</sup>,  $x_A^s$  es la fracción mol de  $A$  en la superficie y  $x_A^b$  la fracción mol de  $A$  en bulto. Si hacemos un análisis sobre las condiciones límite se puede observar que cuando la superficie está saturada,  $x_A^s = 1$ , por tanto no se adsorben moléculas y  $v_{ads} = 0$ . Por el contrario si  $x_A^s = 0$  ( $v_{des} = 0$ ) ya que si no hay moléculas del tensoactivo en superficie éstas no pueden absorberse al bulto.

En el equilibrio la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción, y el cociente de  $K_a/K_d$  es definido como  $\beta_A$  se puede deducir la siguiente expresión:

$$x_A^s = \frac{\beta_A x_A^b}{1 + \beta_A x_A^b} \quad (5.6)$$

si generalizamos para un compuesto  $i$  queda:

$$x_i^s = \frac{\beta_i x_i^b}{1 - \beta_i x_i^b} \quad (5.7)$$

---

<sup>1</sup>Este cambio nos permite eliminar un parámetro ajustable de nuestro modelo sin pérdida de generalidad.

Esta ecuación proporciona la relación entre la concentración en la superficie y la concentración en la fase líquida de cualquier compuesto con actividad superficial, al que se denota como  $i$ . Se propone, fenomenológicamente, que la tensión superficial de la mezcla es función exclusivamente de la tensión superficial de los compuestos puros ponderada con las correspondientes concentraciones en la fase superficial:

$$\sigma = (1 - x_A^s)\sigma_W + (x_A^s)\sigma_A \quad (5.8)$$

o , equivalentemente,

$$\sigma = \sigma_W + x_A^s(\sigma_A - \sigma_W) \quad (5.9)$$

donde  $\sigma$  es la tensión superficial de la solución,  $\sigma_W$  es la tensión superficial del agua y  $\sigma_A$  representa la tensión superficial de la solución cuando la capa superficial está saturada de moléculas de  $A$ . Los coeficientes de  $\sigma_W$  y  $\sigma_A$  (ec. 5.8) son las concentraciones de sitios libres para la adsorción de agua y de tensoactivo en la superficie, respectivamente, normalizados de manera que la suma sea igual a la unidad<sup>2</sup>. Sustituyendo la ecuación 5.6 en 5.9 obtenemos una ecuación que en principio tiene 2 parámetros ajustables,  $\beta_A$  y  $\sigma_A$ :

$$\sigma = \sigma_W + \frac{\beta_A x_A^b}{1 + \beta_A x_A^b} (\sigma_A - \sigma_W) \quad (5.10)$$

Para sistemas ternarios, donde es significativo el efecto de las interacciones entre los solutos involucrados se va a considerar que las isothermas de adsorción son las mismas de la ecuación 5.6 para ambos compuestos. En este caso las

---

<sup>2</sup>Esto limita el máximo valor de tensión superficial que se puede alcanzar a la tensión más alta entre los dos compuestos puros.

concentraciones en la fase bulto serán las de las moléculas libres (que no forman complejos).

$$x_A^b = \frac{\beta_A A^b}{1 + \beta_A A^b} \quad (5.11)$$

$A^b$  representa la concentración del compuesto con actividad superficial en la fase líquida, que no forma complejos. Se considera que en la solución ternaria, la ecuación 5.11 se cumple para ambos compuestos con los mismos valores de  $\beta$  derivados de los ajustes a las disoluciones binarias. Esta consideración supone una hipótesis adicional en el modelo.

Supongamos ahora que las estequiometrías de los complejos que pueden aparecer en la mezcla están dados por las siguientes ecuaciones:



Las constantes de equilibrio aparentes, sin tener en cuenta los coeficientes de actividad, para anteriores reacciones serán:

$$K_{11} = \frac{(A_1B_1)^b}{A^b B^b} \quad K_{12} = \frac{(A_1B_2)^b}{(A_1B_1)^b B^b} \quad y \quad K_{21} = \frac{(A_2B_1)^b}{(A_1B_1)^b A^b} \quad (5.13)$$

y las concentraciones de ciclodextrina y tensoactivo libre pueden obtenerse a partir de las concentraciones totales de ambos compuestos y los que ya reaccionaron:

$$\begin{aligned} A^b &= A_T^b - (A_1B_1)^b - (A_1B_2)^b - 2(A_2B_1)^b \\ B^b &= B_T^b - (A_1B_1)^b - 2(A_1B_2)^b - (A_2B_1)^b \end{aligned} \quad (5.14)$$

sustituyendo la ecuación 5.13 en 5.14 y despejando  $A^b$  y  $B^b$  obtenemos:

$$\begin{aligned} A^b &= A_T^b - K_{11}B^b A^b - K_{11}K_{12}(B^b)^2 A^b - 2K_{11}K_{21}B^b(A^b)^2 \\ B^b &= B_T^b - K_{11}B^b A^b - 2K_{11}K_{12}(B^b)^2 A^b - K_{11}K_{21}B^b(A^b)^2 \end{aligned} \quad (5.15)$$

La regla de mezclado que se propone para la mezcla ternaria, basada en los mismos principios que los de la ecuación 5.8, es:

$$\sigma = (1 - x_A^s - x_B^s)\sigma_W + (x_A^s)\sigma_A + (x_B^s)\sigma_B \quad (5.16)$$

que al simplificar se reduce a:

$$\sigma = \sigma_W + x_A^s(\sigma_A - \sigma_W) + x_B^s(\sigma_B - \sigma_W) \quad (5.17)$$

si utilizamos la ecuación 5.7 en 5.17 finalmente se obtiene:

$$\sigma = \sigma_W + \left( \frac{\beta_A x_A^b}{1 + \beta_A x_A^b} \right) (\sigma_A - \sigma_W) + \left( \frac{\beta_B x_B^b}{1 + \beta_B x_B^b} \right) (\sigma_B - \sigma_W) \quad (5.18)$$

Esta ecuación junto con la 5.15 puede ser directamente ajustada a medidas experimentales de tensión superficial en función de la concentración de la solución. Los parámetros  $\beta_i$  miden la tendencia del soluto  $i$  a adsorberse desde la fase líquida hacia la fase superficial mientras que  $\sigma_i$  denota la tensión superficial límite de una solución acuosa saturada del compuesto  $i$ .

El resultado del ajuste devolverá siete parámetros  $\beta_A$ ,  $\beta_B$ ,  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$ ,  $K_{11}$ ,  $K_{12}$  y  $K_{21}$ . Los parámetros  $\beta_A$ ,  $\beta_B$ ,  $\sigma_A$  y  $\sigma_B$ , que sólo dependen de los compuestos puros pueden ajustarse independientemente por lo que los únicos parámetros ajustables serían  $K_{11}$ ,  $K_{12}$  y  $K_{21}$ .

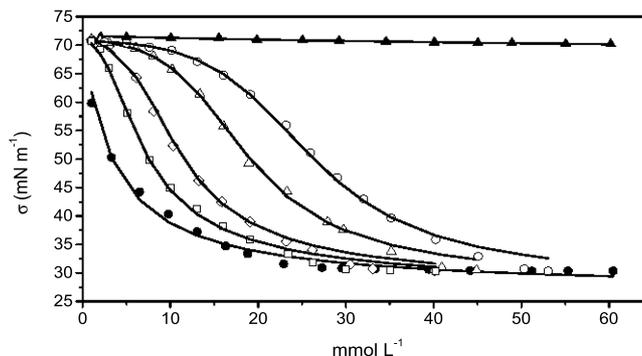
Ajuste	$\sigma_{OGP}$ mNm <sup>-1</sup>	$\beta_{OGP}$	$\sigma_{\alpha-CD}$ mNm <sup>-1</sup>	$\beta_{\alpha-CD}$	$K_{11}$ Lmol <sup>-1</sup>	$K_{21}$ Lmol <sup>-1</sup>	$K_{12}$ L mol <sup>-1</sup>	# Par.
a	26.0	250.2	70.9	$2.5 \times 10^{19}$	1900	$<10^{-66}$	66.13	7
b	25.7	259.2	<b>67.6</b>	<b>9.6</b>	1739	$<10^{-160}$	57.23	5
c	25.6	259.0	<b>0</b>	<b>0</b>	1595	$<10^{-155}$	44.31	5
d	<b>26.9</b>	<b>277.4</b>	<b>67.6</b>	<b>9.6</b>	1832	$<10^{-38}$	64.41	3
e	<b>26.9</b>	<b>277.4</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	1682	$<10^{-25}$	50.96	3
f	<b>26.9</b>	<b>277.4</b>	<b>67.6</b>	<b>9.6</b>	1428	<b>0</b>	<b>0</b>	1
g	<b>26.9</b>	<b>277.4</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	1352	<b>0</b>	<b>0</b>	1

**Tabla 5.1:** *Parámetros derivados del ajuste de las ecuaciones 5.15 y 5.18 a medidas de tensión superficial de mezclas de  $\alpha$ -CD y OGP a 25° C en agua.  $\sigma_{\alpha-CD}$  y  $\sigma_{OGP}$  representa la tensión superficial de una solución saturada de  $\alpha$ -CD y OGP, respectivamente,  $\beta_{OGP}$  y  $\beta_{\alpha-CD}$  son constantes que determinan la adsorción de cada soluto a la superficie,  $K_{ij}$  representa las constantes de equilibrio con estequiometría  $ij$ , donde  $i$  representa el número de ciclodextrinas y  $j$  el de OGP. #Par. representan el número de parámetros ajustados. Los números en “negritas” son los parámetros que se consideraron constantes en cada ajuste.*

En la tabla 5.1 se presentan los resultados derivados con esta versión del modelo para mezclas de OGP con  $\alpha$ -CD. Los mismos datos experimentales se ajustan de 7 distintas maneras para comprobar la fiabilidad de los parámetros. En el ajuste “a” se dejaron libres los 7 parámetros, en los ajustes “b” y “c” se fijaron los valores de  $\sigma_{\alpha-CD}$  y  $\beta_{\alpha-CD}$  ajustando los 5 parámetros restantes, en los ajustes “d” y “e” se fijaron adicionalmente los parámetros

$\sigma_{OGP}$  y  $\beta_{OGP}$  dejando libres únicamente las 3 constantes de equilibrio y en los ajustes “f” y “g” se consideró que sólo se pueden formar complejos con estequiometría 1:1 por lo que el único parámetro ajustable es la constante  $K_{11}$ . En los ajustes “b”, “d” y “f” las constantes  $\beta_{\alpha-CD}$  y  $\sigma_{\alpha-CD}$  se obtuvieron de un ajuste independiente de medidas de tensión superficial de una solución acuosa de  $\alpha$ -CD como único soluto mientras que en los ajustes “c”, “e”, y “g” se despreció la adsorción de la ciclodextrina si consideramos que  $\beta_{\alpha-CD} = \sigma_{\alpha-CD} = 0$ . Los valores de  $\sigma_{OGP}$  y  $\beta_{OGP}$  que aparecen en los ajustes “f” y “g” se obtuvieron también de un ajuste independiente de las medidas para mezclas de OGP en agua.

Esta versión del modelo KFST es la misma empleada en el trabajo de Édgar Tovar, salvo la modificación que hemos introducido en la isoterma (ec. 5.7). En este trabajo, además, se modificó el código del programa de ajuste para realizar minimizaciones simultáneas de distintas series de datos experimentales. En la tabla 5.1 se muestran ajustes realizados con diferentes condiciones de los datos mostrados en la figura 5.2. Todos ellos son ajustes simultáneos de las 6 series de medidas que se presentan en la misma figura, pero los valores en negrita se mantienen constantes. Estas 7 diferentes condiciones de ajuste (con 7, 5, 3 y 1 parámetros ajustables) representan una prueba estadística para el modelo. Independientemente del número de parámetros ajustables, el valor obtenido para  $K_{21}$  es siempre igual a cero.



**Figura 5.2:** Tensión superficial de mezclas de  $\alpha$ -CD + OGP en solución acuosa a  $25^\circ$  C. La concentración de la  $\alpha$ -CD fue constante para cada curva: 5( $\square$ ), 10( $\diamond$ ), 20( $\triangle$ ) y 30( $\circ$ ) mM. Los triángulos y círculos sólidos corresponden a la tensión superficial de  $\alpha$ -CD pura y OGP puro, respectivamente, en función de sus concentraciones. Estas curvas se obtuvieron del ajuste “d” de la tabla 5.1 en el cual los parámetros ajustados fueron las constantes de equilibrio mientras que los valores de  $\sigma$  y  $\beta$  se obtuvieron de ajustes independientes a las curvas de los compuestos puros.

### 5.3 Modelo KFST (Versión Extendida)

La versión del modelo que se presentó en la sección anterior no puede producir valores de tensión superficial superiores a los de cualquiera de los componentes puros de la solución. Para que el modelo fuera capaz de ajustar a los datos experimentales del sistema  $\alpha$ -CD más DSS, que presenta valores de tensión superficial superiores a los del agua pura, se realizaron las siguientes modificaciones:

En primer lugar se limitó la desorción desde la superficie a la fase de bulto debido a la concentración máxima que se puede alcanzar en esta fase. Para ello se introdujo el término  $(1 - x_A^b)$  como factor en la velocidad de desorción. Esta modificación supone una simetrización de la isoterma de adsorción.

$$v_{ads} = K_a(1 - x_A^s)x_A^b \quad (5.19)$$

$$v_{des} = K_d(1 - x_A^b)x_A^s \quad (5.20)$$

En el equilibrio la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción, si el cociente  $K_a/K_d$  se define como  $\beta_A$  se puede deducir la siguiente expresión:

$$x_A^s = \frac{\beta_A x_A^b}{1 - x_A^b + \beta_A x_A^b} \quad (5.21)$$

que es la nueva isoterma. Si la sustituimos en la regla de mezcla y generalizamos para un número  $n$  de especies diferentes queda:

$$\sigma = \sigma_W + \sum_i^n \frac{\beta_i x_i^b}{1 - x_i^b + \beta_i x_i^b} (\sigma_i - \sigma_W) \quad (5.22)$$

La segunda modificación, que es la que en teoría permitiría producir valores de tensión superficial superiores a las de los compuestos puros, fue realizada al extender la sumatoria tomando en cuenta que tanto los complejos 1:1, 1:2 y 2:1 como los compuestos puros pueden contribuir a la tensión superficial de la mezcla.

Para este caso la ec. 5.22 acoplada con la ecuación 5.15, donde el índice  $i$  contempla las 5 especies presentes en la solución, sería la expresión que

correspondería ajustar a los datos experimentales. El número total de parámetros ajustables en este caso general serían, en un principio de 13, los cuales se muestran en la tabla 5.2.

Símbolo	Nombre
$K_{11}$	Constante de equilibrio para el complejo con estequiometría 1:1
$K_{12}$	Constante de equilibrio para el complejo con estequiometría 1:2
$K_{21}$	Constante de equilibrio para el complejo con estequiometría 2:1
$\sigma_{TS}$	Tensión superficial de una solución saturada de tensoactivo
$\beta_{TS}$	Constante de adsorción del tensoactivo
$\sigma_{CD}$	Tensión superficial de una solución saturada de ciclodextrina
$\beta_{CD}$	Constante de adsorción de la ciclodextrina
$\sigma_{11}$	Tensión superficial de una solución saturada del complejo 1:1
$\beta_{11}$	Constante de adsorción del complejo 1:1
$\sigma_{12}$	Tensión superficial de una solución saturada del complejo 1:2
$\beta_{12}$	Constante de adsorción del complejo 1:2
$\sigma_{21}$	Tensión superficial de una solución saturada del complejo 2:1
$\beta_{21}$	Constante de adsorción del complejo 2:1

**Tabla 5.2:** Descripción de parámetros de los que depende el modelo *KFST* en su versión extendida.

Sin embargo, 4 de esos parámetros, los valores de  $\beta$  y  $\sigma$  de los compuestos puros, podrían obtenerse de manera independiente a partir de las curvas donde sólo está presente uno de los solutos. De esta manera, en el caso más complicado que se nos pueda presentar, el número total de parámetros a ajustar simultáneamente sería de 9.

La tercera modificación fue un cambio en el programa de ajuste<sup>3</sup> para que se pudieran realizar ajustes simultáneos, esto es que, al compartir parámetros, se puedan ajustar más de una curva a la vez y así se obtener resultados con menor error estadístico.

A continuación se presentan los resultados obtenidos con esta versión del modelo y un breve análisis de estos resultados para mezclas de OGP con  $\alpha$ -CD.

### 5.3.1 Análisis de los Resultados Derivados con la Versión Extendida del Modelo KFST.

En la tabla 5.3 se muestran los parámetros derivados con la versión extendida del modelo KFST para las mismas medidas que se presentan en la figura 5.2. Estos parámetros son los valores de las constantes de adsorción y tensión superficial de todas las especies presentes y las constantes de formación de los complejos supramoleculares. En esta tabla destaca el valor de la constante del complejo 1:1 ( $K_{11}$ ) que tiene el valor más alto de los tres complejos, de 1715.28, por lo tanto es el que más abunda, aunque como se ve en la tabla 5.3 y en la figura 5.3 su contribución a la tensión superficial es nula porque no se adsorbe a la superficie.

En la figura 5.3, se observan las contribuciones de las diferentes especies a la tensión superficial así como también los datos experimentales y el re-

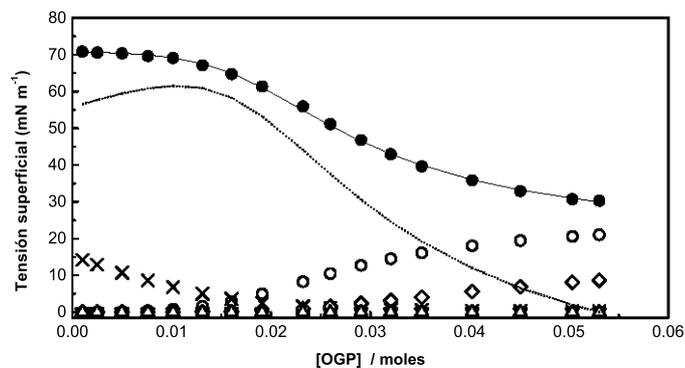
---

<sup>3</sup>Los ajustes de las diferentes versiones del modelo fueron realizadas con un programa computacional desarrollado en en nuestro laboratorio. El programa utiliza un algoritmo de simulated annealing acoplado con un algoritmo Newton-Rapson para minimizar las ecuaciones.

$K$	$\sigma$	$\beta$
–	$\sigma_{\text{TS}} = 26.82$	$\beta_{\text{TS}} = 15.393$
–	$\sigma_{\text{CD}} = 67.56$	$\beta_{\text{CD}} = 0.533$
$K_{11} = 1715.28$	$\sigma_{11} = 3.1 \times 10^{-44}$	$\beta_{11} = 0.148$
$K_{12} = 12.45$	$\sigma_{12} = 49.77$	$\beta_{12} = 3.996$
$K_{21} = 118.46$	$\sigma_{21} = 0.01$	$\beta_{21} = 0.029$

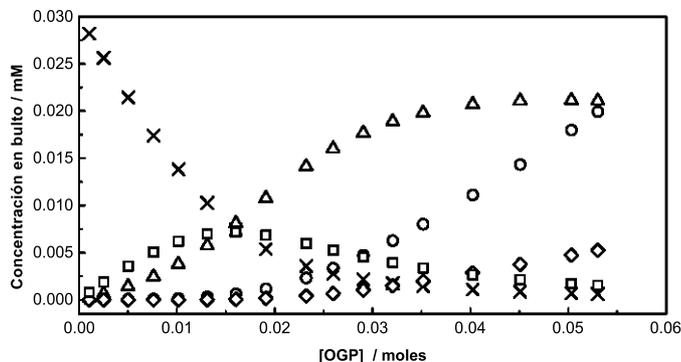
**Tabla 5.3:** *Parámetros derivados con la versión extendida del modelo KFST aplicado al sistema  $\alpha$ -CD más OGP en solución acuosa a 25° C. Se presentan los valores de las constantes de equilibrio de formación para cada complejo ( $K_{11}$ ,  $K_{12}$  y  $K_{21}$ ), también se muestran las tensiones superficiales ( $\sigma$ ) de las diferentes especies presentes en la mezcla y por último se presentan las constantes de adsorción ( $\beta$ ) también correspondientes a cada una de las especies. Los subíndices son: tensoactivo (TS), ciclodextrina (CD), complejo 1:1(<sub>11</sub>), complejo 1:(<sub>12</sub>) y complejo 2:1(<sub>21</sub>). La desviación estándar para este ajuste fue de 0.00713.*

sultado del ajuste. Estas mediciones se realizaron a 25° C manteniendo la concentración de la  $\alpha$ -CD constante e igual a 30 mM y variando la del OGP desde 0 hasta 55 mM. Si trazamos una línea perpendicular al eje “ $x$ ” que pase por un punto experimental, y sumamos todas las contribuciones que se encuentran debajo de éste (agua, OGP,  $\alpha$  CD, y los complejos 1:1, 2:1 y 1:2) obtendremos el valor de tensión del punto experimental escogido. Esto se debe a que se supuso que la tensión superficial es igual a la sumatoria de todas las tensiones superficiales de los componentes de la mezcla.



**Figura 5.3:** *Tensión superficial en función de concentración de OGP en una mezcla de OGP más  $\alpha$ -CD a 25° C donde la concentración de  $\alpha$ -CD es constante e igual a 30 mM. Los datos experimentales y el ajuste se muestran en la figura (círculos sólidos y línea continua, respectivamente). Las contribuciones a la tensión superficial están representadas de la siguiente manera: OGP libre ( $\circ$ ),  $\alpha$ -CD libre ( $\times$ ), agua (línea punteada), complejo 1:1 ( $\triangle$ ), complejo 1:2 ( $\diamond$ ) y complejo 2:1 ( $\square$ ).*

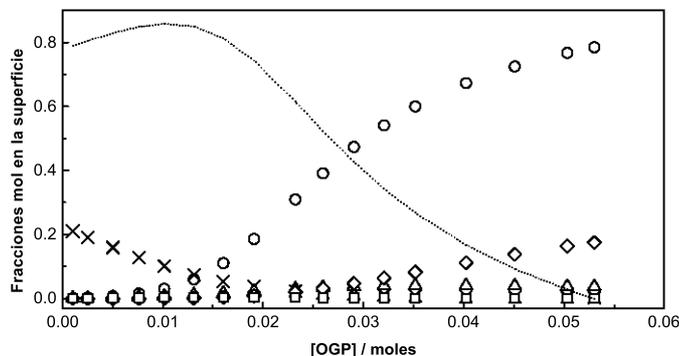
En la figura 5.4 se presentan las concentraciones de las diferentes especies presentes en la fase de bulto obtenidas también a través del modelo. Se puede observar cómo cambian las concentraciones para las diferentes especies conforme aumenta la concentración del OGP. En el caso del complejo 1:1, su concentración aumenta conforme aumenta la concentración del OGP hasta hacerse constante debido a que llega un momento en el que las moléculas de OGP ya no tienen moléculas de  $\alpha$ -ciclodextrina con las cuales formar complejos. Esto se ve reflejado en la disminución de la concentración de la ciclodextrina libre y en el aumento de la concentración del OGP libre. También



**Figura 5.4:** *Concentración en bulto de cada una de las especies presentes en la solución en función de concentración total de OGP. Esta información fue obtenida a partir de los ajustes del modelo KFST a los datos experimentales. En la figura las concentraciones son: OGP libre ( $\circ$ ),  $\alpha$ -CD libre ( $\times$ ), complejo 1:1 ( $\triangle$ ), complejo 1:2 ( $\diamond$ ) y complejo 2:1 ( $\square$ ). Las medidas de las que se obtuvieron estos ajustes fueron realizadas a 25° C.*

se observa como a concentraciones altas del OGP hay aparición de algunos complejos 1:2 y a concentraciones bajas aparecen los complejos 2:1.

En la figura 5.5, se muestran las fracciones mol de cada especie en la superficie. Puede observarse como a mayor concentración de OGP total la concentración de moléculas de agua en la superficie va disminuyendo y son sustituidas por moléculas del tensoactivo y del complejo 1:1 hasta que sólo existen estas dos especies en superficie. Los complejos 1:1 y 2:1 no muestran tendencia a adsorberse a la superficie y el complejo 1:2 tiene una ligera tendencia a adsorberse.



**Figura 5.5:** Concentraciones en fracción mol de los diferentes componentes de la mezcla de OGP y  $\alpha$ -CD en superficie. Estas fracciones mol fueron calculadas con el modelo KFST. Las medidas fueron realizadas a  $25^\circ$  C. Los valores en la figura corresponden a: OGP libre ( $\circ$ ),  $\alpha$ -CD libre ( $\times$ ), complejo 1:1 ( $\triangle$ ), complejo 1:2 ( $\diamond$ ) y complejo 2:1 ( $\square$ ).

A pesar de haber realizado estas modificaciones el modelo no fue capaz de ajustar los datos experimentales del sistema  $\alpha$ -CD con DSS dando desviaciones estándar muy grandes y nunca produjo los máximos observados en las medidas experimentales. Los resultados de los ajustes derivados para las mezclas de  $\alpha$ -CD con DSS en solución acuosa no se presentan por estos motivos. Se siguen proponiendo nuevas mejoras al modelo siempre teniendo como base la regla de mezcla, la isoterma de adsorción y las constantes de equilibrio presentadas en este capítulo.

### 5.3.2 Comparación de los Ajustes Derivados con las Diferentes Versiones del Modelo

Los resultados derivados con las diferentes versiones del modelo KFST para las mezclas de  $\alpha$ -CD + OGP en solución acuosa a 25° C varían en los valores de algunos de sus parámetros, esto se debe a las modificaciones que se realizaron sobre la isoterma de adsorción y a que la versión extendida

Parámetro	Modelo KFST	
	Versión Original	Versión Extendida
$K_{11}$ =	1832.00	1715.28
$K_{12}$ =	$<10^{-38}$	12.45
$K_{21}$ =	64.41	118.46
$\sigma_{TS}$ =	26.90	26.82
$\beta_{TS}$ =	277.40	15.39
$\sigma_{CD}$ =	67.60	67.56
$\beta_{CD}$ =	9.60	0.53
$\sigma_{11}$ =	–	$<10^{-38}$
$\beta_{11}$ =	–	0.14
$\sigma_{12}$ =	–	49.77
$\beta_{12}$ =	–	3.99
$\sigma_{21}$ =	–	0.01
$\beta_{21}$ =	–	0.02

**Tabla 5.4:** *Comparación de los parámetros derivados con las dos diferentes versiones del modelo KFST.*

es mucho más fina al realizar los ajustes. Por otro lado los valores de  $\sigma_{TS}$  y  $\sigma_{CD}$ <sup>4</sup> son prácticamente los mismos. Cabe mencionar que los valores de las constantes de adsorción no se pueden comparar debido a que son diferentes las isothermas a las que pertenecen. Lo que sí se puede comparar son las constantes  $\beta$  de los diferentes compuestos para un mismo ajuste, de esta forma podemos apreciar cómo, para los ajustes, en las dos versiones el valor de  $\beta_{TS}$  es mucho mayor que la de  $\beta_{CD}$ . Esto tiene mucho sentido, ya que el tensoactivo es el que tiene mayor actividad superficial.

---

<sup>4</sup>En las dos diferentes versiones del modelo se hicieron ajustes independientes de los compuestos puros.

## Capítulo 6

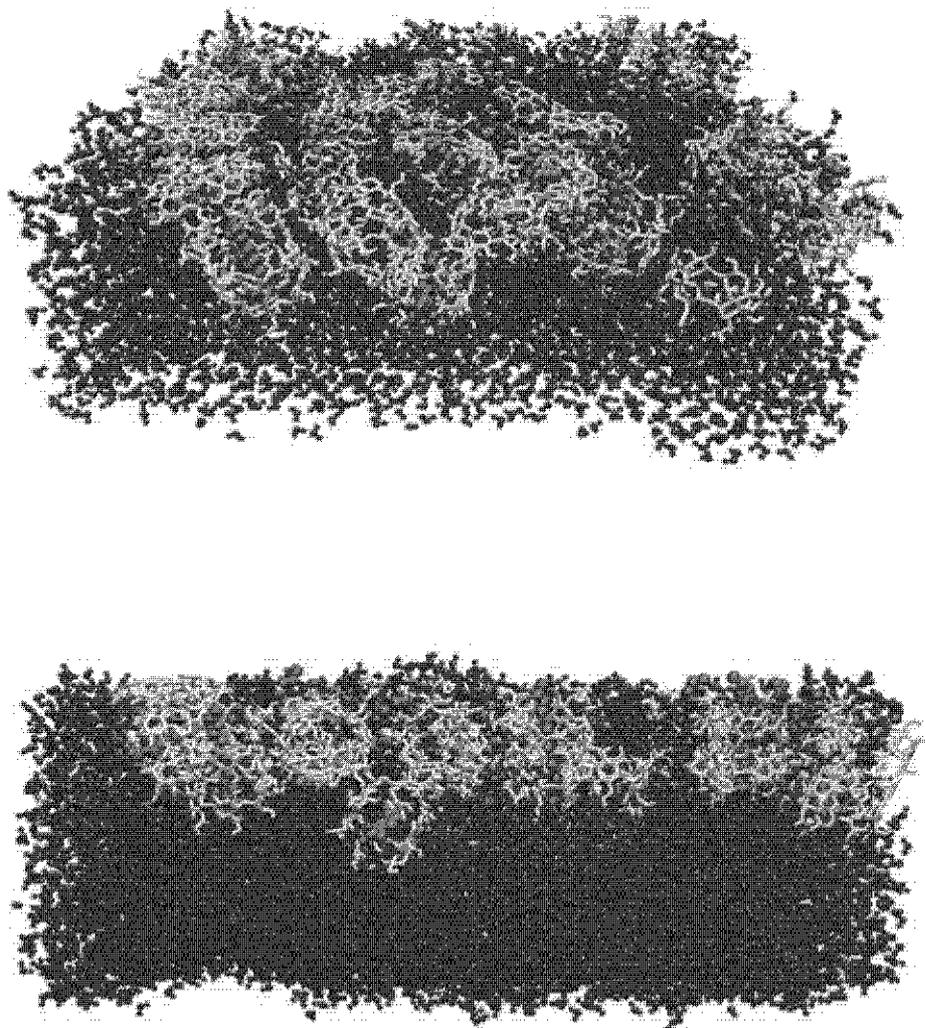
# Análisis de Resultados

Como se ve en la figura 4.1 la  $\alpha$ -ciclodextrina prácticamente no muestra actividad superficial en un intervalo bastante amplio de concentraciones (de 0 a 70 mM). El DSS puro (fig.4.2) se comporta de manera similar a la mayoría de los tensoactivos, a mayor concentración menor es la tensión superficial hasta alcanzar la concentración micelar crítica, a partir de la cual la tensión se mantiene en un valor constante. En la figura 4.3, que fue el primer experimento que se realizó, se puede observar cómo a 10° C aparece un máximo, el cual está por encima del valor del agua pura a la misma temperatura, este máximo fue la primera razón que nos llevó a cambiar los objetivos originales del trabajo para estudiar mejor este fenómeno. La figura 4.4 fue construida con concentraciones más altas de los compuestos del sistema lo que explica el porqué las curvas de 10, 20, 30 y 40 tienen valores de tensión por arriba de los del agua pura a sus respectivas temperaturas. Para la figura 4.5, se trató de disminuir la concentración de los compuestos, directamente el del DSS (de 11 mM en la figura 4.4 a 6 mM) esto explica porqué en este grupo de isotermas

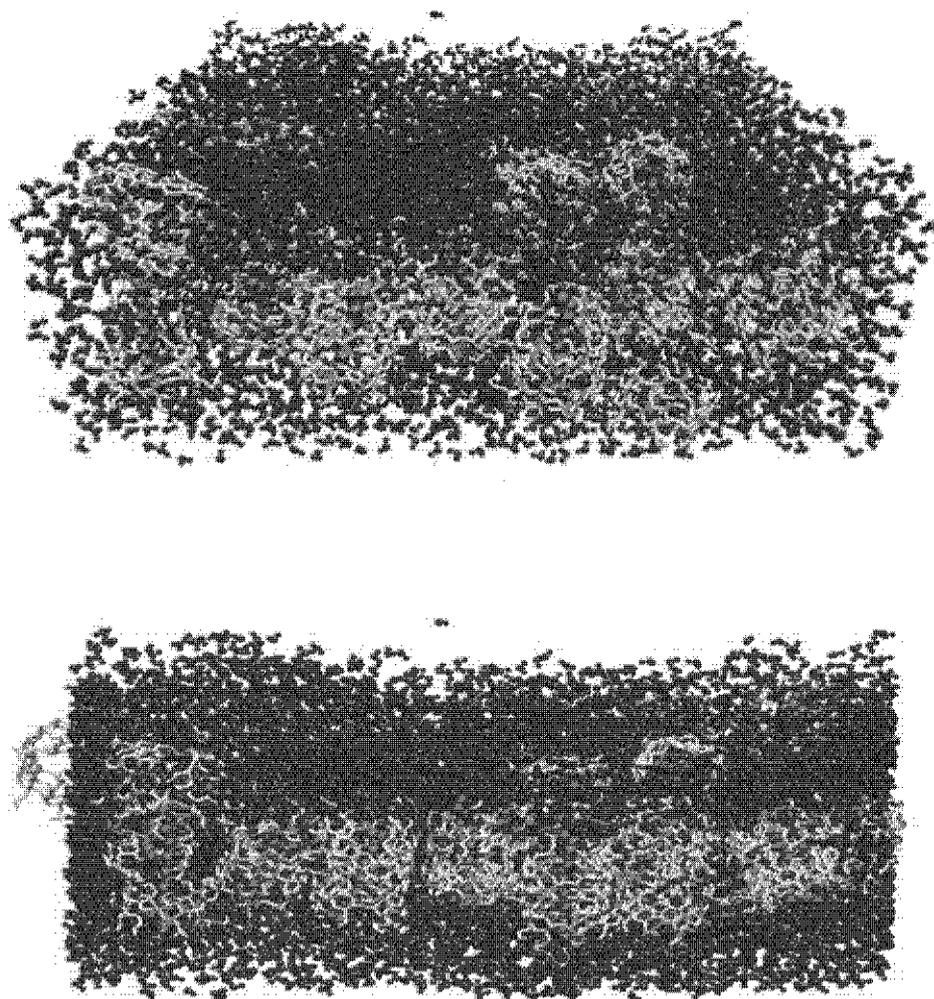
sólo las de 10 y 20° C tienen valores de tensión superficial superiores a los del agua, ya que al disminuir la concentración de los compuestos también se disminuye proporcionalmente la concentración de los complejos 2:1. En la figura 4.6 el objetivo era poder apreciar el comportamiento de los complejos a diferentes concentraciones, por lo que se hicieron diluciones de una solución madre que tenía una relación de  $[DSS]/[\alpha\text{-CD}]$  igual a 0.4 es decir 10 moléculas de  $\alpha\text{-CD}$  por cada 4 de DSS. Al diluir esta solución madre se mantuvo constante esta relación en todos los puntos. Así pretendimos variar, al agregar agua, la concentración de los complejos 2:1.

A raíz de los resultados aquí presentados del sistema de  $\alpha\text{-CD}$  más DSS en solución acuosa se empezaron a realizar en el laboratorio de Termofísica de la Facultad de Química de la UNAM, simulaciones de dinámica molecular de este mismo sistema. Aquí se presentan los resultados preliminares de este trabajo que el estudiante Isaac Jiménez Fabián realiza en su tesis de licenciatura.

Para llevar a cabo las simulaciones de dinámica molecular se colocaron 36 complejos 2:1 en una caja de simulación con agua y los resultados parciales muestran como los complejos 2:1, a 10° C (fig. 6.1) se mantienen en la superficie del agua, mientras que a 50°C (fig. 6.2) migran hacia el bulto del líquido. Esta misma tendencia es compatible con las gráficas construidas con las medidas de tensión superficial: a una temperatura de 10° C se aprecian los aumentos más significativos en la tensión superficial mientras que a temperaturas más altas estos máximos disminuyen, hasta, en algunos casos desaparecer.



**Figura 6.1:** *Imágenes obtenidas a partir de una simulación de los complejos  $\alpha - CD_2DSS$ , en una interfase líquido vapor a  $10^\circ C$  después de  $10 ns$  de dinámica molecular. La imagen superior es de una vista en perspectiva, la inferior es una vista axial de la misma conformación. En amarillo se muestran las moléculas de  $\alpha$  ciclodextrina, en rojo las del DSS y en azul las del agua.*



**Figura 6.2:** *Imágenes obtenidas a partir de una simulación de los complejos  $\alpha - CD_2DSS$ , en una interfase líquido vapor a  $10^\circ C$  después de 50 ns de dinámica molecular. La imagen superior es de una vista en perspectiva, la inferior es una vista axial de la misma conformación. Las dos fueron creadas del mismo archivo. En amarillo se muestran las moléculas de  $\alpha$  ciclodextrina, en rojo las del DSS y en azul las del agua.*

## Capítulo 7

# Conclusiones

Se confirmó la importancia de purificar el DSS para realizar medidas confiables de tensión superficial con este compuesto como soluto. El método de purificación propuesto por nuestro colaborador en este trabajo, Xavier Banquy, resultó muy efectivo y simple en comparación de otros publicados en la literatura.

En mezclas de  $\alpha$ -CD con DSS en solución acuosa existe la formación de complejos supramoleculares. Nuestros resultados sugieren que los complejos con estequiometría 2:1 (dos moléculas de  $\alpha$ -CD por una de DSS) tiene actividad superficial con la capacidad, no de disminuir la tensión superficial, sino de aumentarla. Este fenómeno no ha sido reportado hasta el momento en la literatura y es la razón de que se haya optado por incrementar el número de experimentos con diferentes condiciones de concentración en lugar de seguir con las mediciones de los otros dos sistemas inicialmente propuestos ( $\beta$  y  $\gamma$ -CD más DSS).

Partiendo de la hipótesis que en este sistema ternario se forman complejos

supramoleculares de entre los cuales al menos el complejo 2:1 tiene actividad superficial, se modificó el modelo KFST para que considerara la posibilidad de adsorción a la superficie de cualquiera de las especies presentes en la solución. Hemos derivado varias versiones del modelo introduciendo mejoras de manera progresiva pero hasta el momento ninguna ha podido reproducir los máximos que describen nuestras medidas experimentales. Sin embargo las mejoras en el modelo han demostrado ser efectivas para analizar medidas de otros sistemas también realizadas por nuestro grupo de investigación.

Los resultados parciales de las simulaciones de dinámica molecular refuerzan la hipótesis de que los complejos 2:1 son los responsables de aumento de la tensión superficial, ya que a pesar de que sólo se tienen resultados a dos temperaturas, se aprecia claramente que el comportamiento en las simulaciones es compatible con la explicación sugerida a partir de los datos experimentales.

## 7.1 Pendientes

- Uno de los objetivos iniciales era medir tensiones superficiales de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -ciclodextrinas con DSS en solución acuosa y sólo se pudo medir el primero de estos tres sistemas ( $\alpha$ -CD con DSS). Se planea continuar con las mediciones de la  $\beta$  y  $\gamma$ -CD.
- A pesar de haber trabajado arduamente en el modelo termodinámico no se pudieron obtener buenos resultados para las mezclas de  $\alpha$ -CD con DSS. Sin embargo se sigue trabajando en él para lograr que ajusten a los datos y poder hacer una publicación del trabajo completo.

- Para redondear el trabajo con la  $\alpha$ -CD se van a realizar mediciones en diferentes condiciones de concentraciones a 7.5 y 12.5° C.
- Los resultados de dinámica molecular que aquí se presentan tienen una duración de 50 ns. Se están extendiendo las simulaciones para garantizar el equilibrio de los sistemas y se están también realizando simulaciones con distintas condiciones iniciales para estudiar la reproducibilidad de los resultados.
- Se necesita realizar análisis de contenido de agua para poder dar las concentraciones reales de la  $\alpha$ -CD y el DSS. Se sabe que el contenido de agua de la ciclodextrina es de alrededor del 10% en peso y la del DSS es de menos del 2%, pero es necesario conocer la cantidad exacta para poder corregir los datos de concentración.

## Bibliografía

- [1] Tovar E. A. CÁLCULO DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS CICLODEXTRINA-TENSOACTIVO A PARTIR DE MEDIDAS DE TENSIÓN SUPERFICIAL. *Fac. de Química UNAM*, **2004**.
- [2] Frömmling Karl-Heinz y Szejtli József. CYCLODEXTRINS IN PHARMACY. Topics in Inclusion science, Volumen 5. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **2004**.
- [3] Masahiko M. y Harada A. CONSTRUCTION OF SUPRAMOLECULAR POLYMERS WITH ALTERNATING  $\alpha$ -,  $\beta$ -CYCLODEXTRIN UNITS USING CONFORMATIONAL CHANGE INDUCED BY COMPETITIVE GUESTS. *Journal of American Chemical Society*, 126:11418–11419, **2004**.
- [4] Milović M. y Badjić D. CONJUGATE OF PALLADIUM(II) COMPLEX AND  $\beta$ -CYCLODEXTRIN ACTS AS A BIOMIMETIC PEPTIDASE. *Journal of American Chemical Society*, 126:696–697, **2003**.
- [5] Schlenk H. D. y Sand D. M. INTERIOR CAN COATING COMPOSITIONS CONTAINING CYCLODEXTRINS. *U.S. Patent 2,827,452*, **1958**.

- 
- [6] Harada A. CYCLODEXTRIN-BASED MOLECULAR MACHINES. *Accounts of Chemical Research*, 34:456–464, **2001**.
- [7] Hedges A. R. INDUSTRIAL APLICATIONS OF CYCLODEXTRINS. *Chemical Review*, 98:2035–2044, **1998**.
- [8] Bobo W. S. INTERIOR CAN COATING COMPOSITIONS CONTAINING CYCLODEXTRINS. *U.S. Patent 5,177,129*, January 5, **1993**.
- [9] Wilson, J. S. y Michels, J.S. Cacialli, F. CYCLODEXTRIN-THREADED CONJUGATED POLYROTAXANES AS INSULATED MOLECULAR WIRES WITH REDUCED INTERSTRAND INTERACTIONS. *Nature Materials*, 1:160–164, **2002**.
- [10] Ćosović, B. y Batina N. THE EFFECT OF TRACE AMOUNTS OF DODECYL ALCOHOL ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SODIUM DODECYL SULFATE: ELECTROQUEMICAL STUDY AT THE MERCURY ELECTRODE/SODIUM CHLORIDE INTERFACE. *Journal of Colloid and Inteface Science*, 125(1):69–79, **1988**.
- [11] Vollhardt D. y Munch H. Czichocki G. DETERMINATION OF DODECANOL TRACES IN SODIUM DODECYL SULFATE. *Journal fo Colloid and Inteface Science*, 95(1):275–276, **1983**.
- [12] Mysels K. J. SURFACE TENSION OF SOLUTIONS OF PURE SODIUM DODECYL SULFATE. *Langmuir*, pages 423–428, **1986**.
- [13] Voet Donald y Voet Judith. *Biochemistry*. John Wiley & Sons, 3<sup>rd</sup> edition, **2004**.

- [14] Freitag G. y Wolf H. H. Wilhelm K-P. SURFACTANT-INDUCED SKIN IRRITATION AND SKIN REPAIR. EVALUATION OF THE CASE OF THE ACUTE HUMAN IRRITATION MODEL BY NONINVASIVE TECHNIQUES. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 30:944–949, **1994**.
- [15] Langmuir I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40:1361–1403, **1918**.

# Apéndice A

## Tablas de Resultados

Concentración $\alpha$ -CD(mM)	T=10° C		T=20° C		T=30° C		T=40° C		T=50° C	
	$\sigma$	$\delta$								
<b>10</b>	73.64	$\pm 0.01$	72.37	$\pm 0.01$	70.78	$\pm 0.01$	69.25	$\pm 0.03$	67.60	$\pm 0.01$
<b>20</b>	73.50	$\pm 0.02$	72.08	$\pm 0.02$	70.51	$\pm 0.01$	69.09	$\pm 0.01$	67.41	$\pm 0.02$
<b>30</b>	73.37	$\pm 0.02$	71.83	$\pm 0.03$	70.28	$\pm 0.01$	68.79	$\pm 0.00$	67.11	$\pm 0.01$
<b>50</b>	72.99	$\pm 0.01$	71.44	$\pm 0.01$	69.93	$\pm 0.02$	68.51	$\pm 0.02$	66.85	$\pm 0.01$
<b>70</b>	72.10	$\pm 0.04$	71.02	$\pm 0.02$	69.10	$\pm 0.01$	68.15	$\pm 0.02$	66.62	$\pm 0.01$

**Tabla A.1:** *Datos experimentales con los que se construyeron las isotermas correspondientes a la figura 4.1 ( $\alpha$ -CD pura).  $\sigma$  representa la tensión superficial y  $\delta$  la desviación estándar.*

Concentración DSS (mM)	T=10° C		T=20° C		T=30° C		T=40° C		T=50° C	
	$\sigma$	$\delta$								
<b>0.51</b>	71.07	$\pm 0.01$	69.58	$\pm 0.01$	68.23	$\pm 0.03$	66.86	$\pm 0.01$	65.59	$\pm 0.01$
<b>1.01</b>	68.87	$\pm 0.01$	67.23	$\pm 0.02$	66.00	$\pm 0.01$	65.26	$\pm 0.01$	64.01	$\pm 0.01$
<b>2.02</b>	62.21	$\pm 0.02$	60.99	$\pm 0.02$	60.84	$\pm 0.01$	60.14	$\pm 0.00$	59.76	$\pm 0.00$
<b>2.99</b>	56.99	$\pm 0.01$	55.36	$\pm 0.01$	55.70	$\pm 0.01$	55.50	$\pm 0.01$	55.52	$\pm 0.02$
<b>4.05</b>	52.18	$\pm 0.01$	50.95	$\pm 0.01$	51.31	$\pm 0.03$	51.23	$\pm 0.02$	51.51	$\pm 0.01$
<b>6.01</b>	45.61	$\pm 0.01$	44.39	$\pm 0.01$	45.15	$\pm 0.00$	45.04	$\pm 0.01$	45.47	$\pm 0.02$
<b>7.98</b>	40.22	$\pm 0.02$	39.50	$\pm 0.00$	39.87	$\pm 0.02$	40.24	$\pm 0.01$	40.89	$\pm 0.01$
<b>10.04</b>	38.79	$\pm 0.01$	38.98	$\pm 0.02$	39.19	$\pm 0.02$	39.11	$\pm 0.01$	38.93	$\pm 0.02$
<b>12.00</b>	38.64	$\pm 0.01$	38.78	$\pm 0.01$	38.84	$\pm 0.02$	38.98	$\pm 0.00$	38.77	$\pm 0.01$
<b>14.10</b>	38.48	$\pm 0.02$	38.77	$\pm 0.01$	38.94	$\pm 0.01$	38.92	$\pm 0.01$	38.59	$\pm 0.01$
<b>16.00</b>	38.28	$\pm 0.02$	38.66	$\pm 0.01$	38.65	$\pm 0.01$	38.76	$\pm 0.01$	38.44	$\pm 0.00$
<b>18.02</b>	38.38	$\pm 0.00$	38.62	$\pm 0.01$	38.71	$\pm 0.03$	38.61	$\pm 0.01$	38.47	$\pm 0.01$
<b>20.05</b>	38.33	$\pm 0.00$	38.60	$\pm 0.00$	38.59	$\pm 0.01$	38.44	$\pm 0.03$	38.31	$\pm 0.01$
<b>21.97</b>	38.33	$\pm 0.01$	38.54	$\pm 0.00$	38.47	$\pm 0.01$	38.44	$\pm 0.04$	38.24	$\pm 0.01$

**Tabla A.2:** *Datos experimentales con los que se construyeron las isotermas correspondientes a la figura 4.2(DSS puro).  $\sigma$  representa la tensión superficial y  $\delta$  la desviación estándar.*

Concentración DSS (mM)	T=10° C		T=20° C		T=30° C		T=40° C		T=50° C	
	$\sigma$	$\delta$								
<b>0.00</b>	73.64	$\pm 0.01$	72.26	$\pm 0.02$	70.74	$\pm 0.01$	69.22	$\pm 0.02$	67.37	$\pm 0.01$
<b>0.99</b>	73.26	$\pm 0.02$	72.06	$\pm 0.01$	70.54	$\pm 0.02$	68.83	$\pm 0.01$	67.15	$\pm 0.01$
<b>2.01</b>	76.92	$\pm 0.03$	71.96	$\pm 0.01$	70.29	$\pm 0.01$	68.68	$\pm 0.01$	66.88	$\pm 0.00$
<b>2.51</b>	78.59	$\pm 0.02$	71.72	$\pm 0.01$	70.06	$\pm 0.01$	68.40	$\pm 0.01$	66.52	$\pm 0.02$
<b>2.99</b>	75.91	$\pm 0.02$	70.40	$\pm 0.01$	68.86	$\pm 0.01$	67.37	$\pm 0.01$	65.46	$\pm 0.02$
<b>3.50</b>	68.93	$\pm 0.02$	68.07	$\pm 0.03$	67.11	$\pm 0.02$	66.11	$\pm 0.03$	64.71	$\pm 0.01$
<b>4.01</b>	65.07	$\pm 0.01$	64.15	$\pm 0.00$	63.56	$\pm 0.00$	63.09	$\pm 0.02$	62.29	$\pm 0.02$
<b>4.50</b>	62.10	$\pm 0.03$	61.26	$\pm 0.02$	60.66	$\pm 0.01$	60.75	$\pm 0.03$	59.93	$\pm 0.01$
<b>5.99</b>	54.12	$\pm 0.01$	51.81	$\pm 0.01$	51.24	$\pm 0.02$	50.97	$\pm 0.01$	52.49	$\pm 0.01$
<b>9.01</b>	43.82	$\pm 0.01$	43.53	$\pm 0.01$	43.09	$\pm 0.01$	43.78	$\pm 0.02$	44.49	$\pm 0.02$
<b>12.99</b>	38.15	$\pm 0.01$	38.24	$\pm 0.03$	38.11	$\pm 0.01$	38.01	$\pm 0.01$	37.56	$\pm 0.02$
<b>15.51</b>	38.00	$\pm 0.02$	38.10	$\pm 0.01$	38.11	$\pm 0.02$	38.00	$\pm 0.02$	37.89	$\pm 0.02$
<b>17.99</b>	37.80	$\pm 0.02$	38.07	$\pm 0.01$	38.05	$\pm 0.02$	38.00	$\pm 0.02$	37.76	$\pm 0.01$
<b>20.98</b>	37.76	$\pm 0.01$	37.87	$\pm 0.02$	37.83	$\pm 0.02$	37.82	$\pm 0.02$	37.66	$\pm 0.03$
<b>24.07</b>	37.67	$\pm 0.02$	37.78	$\pm 0.01$	37.77	$\pm 0.01$	37.71	$\pm 0.02$	37.31	$\pm 0.02$

**Tabla A.3:** Datos experimentales con los que se construyeron las isotermas correspondientes a la figura 4.3 (12 mM de  $\alpha$ -CD más concentración variable de DSS).  $\sigma$  representa la tensión superficial y  $\delta$  la desviación estándar.

Concentración $\alpha$ -CD(mM)	T=10° C		T=20° C		T=30° C		T=40° C		T=50° C	
	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$
<b>0.00</b>	38.54	$\pm 0.02$	39.00	$\pm 0.01$	38.70	$\pm 0.01$	38.59	$\pm 0.03$	38.49	$\pm 0.02$
<b>5.02</b>	38.34	$\pm 0.01$	38.21	$\pm 0.03$	37.80	$\pm 0.01$	37.90	$\pm 0.01$	38.46	$\pm 0.02$
<b>10.16</b>	42.61	$\pm 0.02$	42.71	$\pm 0.03$	42.15	$\pm 0.01$	43.01	$\pm 0.02$	44.30	$\pm 0.01$
<b>14.66</b>	48.16	$\pm 0.01$	48.29	$\pm 0.03$	48.72	$\pm 0.01$	49.02	$\pm 0.02$	49.98	$\pm 0.01$
<b>17.48</b>	52.95	$\pm 0.03$	53.37	$\pm 0.00$	52.98	$\pm 0.02$	53.87	$\pm 0.03$	53.95	$\pm 0.01$
<b>20.01</b>	58.45	$\pm 0.00$	59.03	$\pm 0.01$	59.13	$\pm 0.02$	59.59	$\pm 0.01$	59.33	$\pm 0.01$
<b>22.04</b>	64.89	$\pm 0.01$	64.91	$\pm 0.02$	-	-	-	-	-	-
<b>24.50</b>	83.86	$\pm 0.01$	80.08	$\pm 0.02$	73.08	$\pm 24.50$	65.76	$\pm 0.01$	63.18	$\pm 0.01$
<b>26.93</b>	86.50	$\pm 0.02$	83.20	$\pm 0.01$	77.64	$\pm 26.93$	71.50	$\pm 0.02$	65.90	$\pm 0.01$
<b>29.45</b>	87.84	$\pm 0.02$	84.52	$\pm 0.03$	80.69	$\pm 29.45$	74.21	$\pm 0.01$	66.30	$\pm 0.01$
<b>31.01</b>	88.27	$\pm 0.03$	84.23	$\pm 0.01$	80.19	$\pm 31.01$	74.62	$\pm 0.01$	66.81	$\pm 0.01$
<b>33.01</b>	87.17	$\pm 0.04$	84.88	$\pm 0.05$	80.37	$\pm 33.01$	75.35	$\pm 0.01$	67.52	$\pm 0.02$
<b>34.99</b>	87.62	$\pm 0.02$	84.65	$\pm 0.04$	80.24	$\pm 34.99$	75.38	$\pm 0.03$	67.23	$\pm 0.02$
<b>39.97</b>	87.88	$\pm 0.01$	84.57	$\pm 0.01$	80.14	$\pm 39.97$	75.89	$\pm 0.02$	67.45	$\pm 0.02$

**Tabla A.4:** *Datos experimentales con los que se construyeron las isotermas correspondientes a la figura 4.4 (concentración variable de  $\alpha$ -CD más 11 mM de DSS).  $\sigma$  representa la tensión superficial y  $\delta$  la desviación estándar.*

Concentración $\alpha$ -CD (mM)	T=10° C		T=20° C		T=30° C		T=40° C		T=50° C	
	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$
<b>0.00</b>	56.66 $\pm$ 0.02	54.96 $\pm$ 0.01	54.96 $\pm$ 0.01	54.96 $\pm$ 0.01	54.96 $\pm$ 0.01	54.48 $\pm$ 0.01	53.82 $\pm$ 0.01			
<b>2.31</b>	61.63 $\pm$ 0.02	59.54 $\pm$ 0.01	59.54 $\pm$ 0.01	59.54 $\pm$ 0.01	59.54 $\pm$ 0.01	58.16 $\pm$ 0.03	58.41 $\pm$ 0.02			
<b>3.43</b>	64.47 $\pm$ 0.03	63.37 $\pm$ 0.01	63.37 $\pm$ 0.01	63.37 $\pm$ 0.01	63.37 $\pm$ 0.01	62.82 $\pm$ 0.00	62.22 $\pm$ 0.02			
<b>4.67</b>	68.31 $\pm$ 0.02	66.77 $\pm$ 0.01	66.77 $\pm$ 0.01	66.79 $\pm$ 0.03	66.79 $\pm$ 0.03	65.76 $\pm$ 0.02	64.65 $\pm$ 0.01			
<b>5.97</b>	76.01 $\pm$ 0.02	70.65 $\pm$ 0.04	70.65 $\pm$ 0.04	69.15 $\pm$ 0.03	69.15 $\pm$ 0.03	67.63 $\pm$ 0.02	66.00 $\pm$ 0.01			
<b>7.95</b>	80.37 $\pm$ 0.01	71.68 $\pm$ 0.00	71.68 $\pm$ 0.00	70.50 $\pm$ 0.02	70.50 $\pm$ 0.02	68.68 $\pm$ 0.01	66.87 $\pm$ 0.01			
<b>12.05</b>	80.84 $\pm$ 0.03	71.79 $\pm$ 0.01	71.79 $\pm$ 0.01	70.60 $\pm$ 0.02	70.60 $\pm$ 0.02	69.04 $\pm$ 0.01	67.37 $\pm$ 0.02			
<b>15.99</b>	81.63 $\pm$ 0.00	71.68 $\pm$ 0.01	71.68 $\pm$ 0.01	70.40 $\pm$ 0.01	70.40 $\pm$ 0.01	68.99 $\pm$ 0.00	67.35 $\pm$ 0.01			
<b>20.52</b>	81.01 $\pm$ 0.04	-	-	70.34 $\pm$ 0.02	70.34 $\pm$ 0.02	68.92 $\pm$ 0.02	67.39 $\pm$ 0.03			
<b>24.27</b>	81.21 $\pm$ 0.01	73.09 $\pm$ 0.02	73.09 $\pm$ 0.02	70.24 $\pm$ 0.01	70.24 $\pm$ 0.01	68.89 $\pm$ 0.01	67.37 $\pm$ 0.01			
<b>28.72</b>	81.36 $\pm$ 0.01	73.11 $\pm$ 0.01	73.11 $\pm$ 0.01	70.24 $\pm$ 0.01	70.24 $\pm$ 0.01	68.82 $\pm$ 0.01	67.22 $\pm$ 0.02			
<b>35.94</b>	81.77 $\pm$ 0.01	74.46 $\pm$ 0.03	74.46 $\pm$ 0.03	70.05 $\pm$ 0.01	70.05 $\pm$ 0.01	68.70 $\pm$ 0.02	67.21 $\pm$ 0.01			
<b>48.95</b>	81.31 $\pm$ 0.02	75.41 $\pm$ 0.03	75.41 $\pm$ 0.03	69.82 $\pm$ 0.03	69.82 $\pm$ 0.03	68.46 $\pm$ 0.02	66.88 $\pm$ 0.02			
<b>70.63</b>	80.82 $\pm$ 0.02	75.39 $\pm$ 0.01	75.39 $\pm$ 0.01	69.46 $\pm$ 0.00	69.46 $\pm$ 0.00	67.68 $\pm$ 0.01	66.56 $\pm$ 0.01			

**Tabla A.5:** *Datos experimentales con los que se construyeron las isotermas correspondientes a la figura 4.5 (concentración variable  $\alpha$ -CD más 6 mM DSS).  $\sigma$  representa la tensión superficial y  $\delta$  la desviación estándar.*

Concentración (mM)		T=10° C		T=20° C		T=30° C		T=40° C		T=50° C	
DSS	$\alpha$ -CD	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$
<b>1.42</b>	<b>3.55</b>	73.72 ± 0.01	72.04 ± 0.01	70.49 ± 0.01	68.70 ± 0.01	66.98 ± 0.02					
<b>3.55</b>	<b>8.88</b>	82.45 ± 0.03	77.93 ± 0.01	70.27 ± 0.02	68.49 ± 0.02	66.71 ± 0.02					
<b>5.68</b>	<b>14.20</b>	84.31 ± 0.02	81.47 ± 0.01	75.28 ± 0.01	68.31 ± 0.02	66.43 ± 0.00					
<b>7.81</b>	<b>19.53</b>	86.27 ± 0.02	83.79 ± 0.00	79.16 ± 0.00	70.58 ± 0.02	66.26 ± 0.01					
<b>9.23</b>	<b>23.08</b>	87.02 ± 0.02	84.89 ± 0.00	79.53 ± 0.00	73.35 ± 0.02	66.19 ± 0.01					
<b>10.65</b>	<b>26.63</b>	87.13 ± 0.01	85.57 ± 0.01	80.57 ± 0.01	75.22 ± 0.01	66.06 ± 0.01					
<b>14.20</b>	<b>35.51</b>	89.04 ± 0.02	87.11 ± 0.03	81.87 ± 0.01	76.95 ± 0.02	68.96 ± 0.01					
<b>16.33</b>	<b>40.84</b>	90.01 ± 0.02	87.68 ± 0.03	81.95 ± 0.02	77.41 ± 0.02	70.43 ± 0.01					
<b>18.47</b>	<b>46.16</b>	-	87.82 ± 0.01	82.65 ± 0.02	77.32 ± 0.04	71.41 ± 0.01					
<b>20.60</b>	<b>51.49</b>	-	87.94 ± 0.02	82.62 ± 0.02	77.93 ± 0.01	71.63 ± 0.00					
<b>23.44</b>	<b>58.59</b>	-	-	82.97 ± 0.02	78.27 ± 0.03	72.10 ± 0.01					
<b>24.86</b>	<b>62.14</b>	-	-	82.97 ± 0.02	78.55 ± 0.01	71.96 ± 0.02					

**Tabla A.6:** *Datos experimentales con los que se construyeron las isotermas correspondientes a la figura 4.6 ( $[DSS]/[\alpha\text{-CD}]=0.4$ ).  $\sigma$  representa la tensión superficial y  $\delta$  la desviación estándar.*

## Apéndice B

# Características de las Sustancias Utilizadas

Nombre técnico	Peso molecular	Pureza	Marca	Presentación	Fórmula condensada
Dodecil Sulfato de Sodio <sup>a</sup> (DSS)	273.3 g/mol	98.0 %	Sigma-Aldrich	100 g	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$
Alfa-Ciclodextrina ( $\alpha$ -CD)	972.8 g/mol	98.0 %	Fluka	25 g	$C_{36}H_{60}O_{30}$
Alcohol etílico (Etanol)	46.0 g/mol	99.8 %	Fluka	1 L	$CH_3CH_2OH$

**Tabla B.1:** *Especificaciones de las sustancias utilizadas en este trabajo*

<sup>a</sup>Purificado con alcohol etílico