



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO EN CELAYA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN
MICELAR CRÍTICA DEL OCTIL SULFATO DE
SODIO (SOS) EN MEDIO ACUOSO USANDO
DINÁMICA MOLECULAR**

POR

I.Q. Luis Alejandro Salas Hernández

TESIS PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL
GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

ASESOR:

Dr. Edgar Omar Castrejón González

Celaya, Gto., a 10 de Octubre del 2019



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
en Celaya

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Celaya, Gto., **2019-OCTUBRE-09**

DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA
Oficio No. 234/2019

Asunto: Aprobación de Impresión Tesis

DRA. CRISTINA CORONADO VELASCO
JEFE DE DEPARTAMENTO DE ING. QUÍMICA
PRESENTE

De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de tesis de **MAESTRÍA**, titulado:

Determinación de la concentración micelar crítica del Octil Sulfato de Sodio (SOS) en medio acuoso usando dinámica molecular


El (la) C. **LUIS ALEJANDRO SALAS HERNÁNDEZ**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente
La Técnica por un México Mejor®


Dr. Edgar Omar Castrejón González
Presidente


Dr. Juan Francisco Javier Alvarado
Secretario


SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CELAYA
DEPTO. ING. QUÍMICA


Dr. Alejandro Estrada Baltazar
Vocal

c.c.p. expediente
/crl*



Av. Antonio García Cubas #600 esq. Av. Tecnológico, Colonia Alfredo V. Bonfil, C.P.38010
Celaya, Gto. Ap 57, Conmutador 01 (461) 611 75 75 e-mail: lince@itcelaya.edu.mx
www.tecnm.mx | www.itcelaya.edu.mx

Agradecimientos

Dedicatorias

A mis padres **Gustavo** y **Ma. de los Ángeles** por apoyarme en todo momento, no solo en el transcurso del posgrado sino durante toda mi vida. Por haber depositado en mi toda mi confianza, amor y sobre todo el sacrificio que han hecho para vernos a mi y a mis hermanos ser hombres de bien. Los amo con todo mi corazón.

A mis hermanos **Christopher** y **Oliver** por brindarme su apoyo y paciencia a lo largo de los días difíciles y de desvelo, los quiero mucho, son gran parte de mi.

A **Cristina** por apoyarme incondicionalmente en todas mis decisiones a lo largo de este tiempo que hemos estado juntos, por ser mi estabilidad y creer incondicionalmente en mí y no dejarme caer en ningún momento. Gracias por la confianza, comprensión, paciencia y motivación y sobre todo, por tu amor que me has brindado durante estos años. Te amo.

A mis abuelos y tíos, los que están presentes y los que se nos adelantaron en el camino. Muchas gracias por brindarme el conocimiento tanto en lo profesional como en lo personal y a enseñarme que la vida necesita siempre la sencillez, humildad y que con el esfuerzo y dedicación se logran grandes cosas.

Agradecimientos

Al **Dr. Omar** por darme la oportunidad de trabajar bajo su tutela durante este periodo y por estar siempre que necesitaba orientación. Gracias por enseñarme bastante, tanto en la parte científica como en la parte personal y profesional, a establecer bien mis objetivos y mis metas y tener siempre su apoyo. Gracias por todo. Al **Dr. Alvarado**, gracias por sus buenos consejos y aportes al proyecto, también por la orientación al ingresar a la maestría.

A **Ricardo Jamaica** por estar siempre apoyándome y brindarme su conocimiento y experiencia en el proyecto.

A todos mis compañeros y amigos de generación, a Argelia, Lupita 1 (Celaya) y 2 (Orizaba), a Roberto 1 (Cuba) y 2 (San Luis Potosí), Saúl, Gabriel y Chucho, también al Dr. Gustavo Iglesias que siempre estuvo apoyándome en lo personal y siempre motivándonos al grupo en general. A mis amigos y compañeros del grupo de Simulación, a Ricardo, Isidro, Andrea, Gabriel, Sergio y Roberto, siempre dispuestos a apoyarnos entre sí.

Este trabajo se lo dedico y agradezco principalmente a **Dios**, por darme la oportunidad de vivir y la dicha de haber culminado esta meta. Gracias por todo lo que me has dado y por no dejarme solo en ningún momento.

Resumen

Determinación de la concentración micelar crítica del octil sulfato de sodio (SOS) en medio acuoso usando dinámica molecular

Alumno: Luis Alejandro Salas Hernández

Asesor: Dr. Edgar Omar Castrejón González

El Octil Sulfato de Sodio (SOS) es un surfactante aniónico que se auto-asocia en un medio polar como el agua para generar estructuras micelares. La concentración micelar crítica (CMC) es la concentración a la cual la primera micela es formada en el sistema y ésta puede variar dependiendo de la constante dieléctrica del medio, la longitud de la cadena alquílica, de la temperatura, presión y el ambiente fisicoquímico. La CMC reportada en la literatura, para este sistema, oscila entre 130-140 mM a una temperatura de 298 K. La simulación de dinámica molecular es una herramienta computacional utilizada para reproducir algún fenómeno tal como la micelización y determinar diversas propiedades entre las cuales se encuentran la densidad, la viscosidad y la tensión superficial. En este trabajo se utilizó el código LAMMPS para determinar la CMC en un sistema SOS-agua con un campo de fuerzas con sitios repulsivos en la cadena alquílica del surfactante. Para comprobar la formación micelar se propusieron sistemas con 24 moléculas de surfactante, que corresponden al número de moléculas reportado experimentalmente. La CMC se obtuvo al graficar las energías potencial y cinética del sistema en función de la concentración de surfactante en agua, donde se observó un cambio de pendiente alrededor de 120 mM, lo que se aproxima considerablemente al valor reportado de manera experimental. Los resultados sugieren que el campo de fuerzas utilizado es adecuado y que la propuesta de utilizar energías potencial y cinética es de gran utilidad para determinar CMC en este sistema.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	IV
Lista de figuras	VI
Lista de tablas	VII
Nomenclatura	IX
1. Introducción	1
1.1. Surfactantes	1
1.2. Concentración Micelar Crítica (CMC)	2
1.3. Antecedentes	4
1.4. Objetivos e Hipótesis	9
2. Marco Teórico	10
2.1. Dinámica molecular	10
2.1.1. Simulación	11
2.1.2. Inicialización	11
2.1.3. Cálculo de fuerzas	12
2.1.4. Integración de las ecuaciones de movimiento	12
2.1.4.1. Equilibración	13
2.1.4.2. Producción	13
2.1.5. Condiciones frontera periódicas	14
2.2. Micelización	14
3. Metodología	16
3.1. Detalles de la simulación	16
3.1.1. Campo de fuerzas	16
3.2. Número de agregados	19
3.3. Análisis de estructura micelar	19
3.3.1. Excentricidad	20
3.3.2. Esfericidad	20
3.4. Algoritmo Shake	20
3.5. Función de distribución radial	21

4. Análisis de Resultados	23
4.1. Formación micelar	23
4.2. Concentración Micelar Crítica	26
4.2.1. Análisis del número de agregados	26
4.2.2. Análisis de la energía potencial y cinética	28
5. Conclusiones	31
5.1. Trabajos futuros	31
A. Réplicas de cajas de simulación	33
B. Elaboración de cajas de simulación	35

Lista de figuras

1.1.	Representación esquemática del surfactante aniónico octil sulfato de sodio (SOS)	2
1.2.	Concentración Micelar Crítica determinada por varias propiedades físicas	5
1.3.	Concentración micelar crítica en función de la Temperatura	5
1.4.	Tendencia de la CMC con la variación de la longitud de la cadena alquilo de los surfactantes alquil sulfatos de sodio en agua a 313 K.	7
1.5.	Variación de la CMC en función de la temperatura para el surfactante n-dodecil polioxietilenglicol monoéter con tres diferentes longitudes de cadena de oxietileno 4, 6 y 8	8
3.1.	Esquema del SOS con un modelo de todos los átomos	16
3.2.	Esquema del SOS con un modelo de átomo unido	17
3.3.	Aplicación del algoritmo <i>shake</i> para la restricción de enlaces y ángulos a sus valores en equilibrio	21
3.4.	Esquemmatización de la función de distribución radial	22
4.1.	Energía total y densidad del sistema con la formación de una micela de 24 SOS en agua	23
4.2.	Número de agregados en función del tiempo de simulación	24
4.3.	Función de distribución radial para los pares Na-S, Na-O y S-S.	25
4.4.	Comparación de la micela obtenida de SOS y una de SDS	26
4.5.	Número de agregados en función de la concentración	27
4.6.	Energía potencial en función de la concentración de SOS en agua	29
4.7.	Energía cinética en función de la concentración de SOS en agua	30
A.1.	Replica de una caja de simulación.	34
B.1.	Instrucciones para cargar las moléculas.	38
B.2.	Instrucciones para indicar especificaciones de elaboración de caja de simulación.	39
B.3.	Instrucciones para realizar una caja de simulación sin traslape de átomos.	40
B.4.	Instrucciones para vincular la caja de simulación a un archivo de entrada para LAMMPS.	42
B.5.	Instrucciones para obtener archivos de entrada de LAMMPS.	43

Lista de tablas

1.1. Entalpía de micelización del octil sulfato de sodio en función de la temperatura [30].	6
3.1. Interacciones par con la adición de potenciales repulsivos R9 y R12 para el sistema SOS-agua.	17
3.2. Parámetros del modelo propuesto para dodecíl sulfato de sodio.	18

Nomenclatura

Abreviaturas

<i>CMC</i>	—	Concentración Micelar Crítica.
<i>SOS</i>	—	Octil Sulfato de Sodio.
<i>SDS</i>	—	Dodecíl Sulfato de Sodio.
<i>CTAB</i>	—	Cetiltrimetil amonio.
<i>UV</i>	—	Ultravioleta.
<i>SPC/E</i>	—	Extended simple point charge.
<i>Nagg</i>	—	Número de agregación.
<i>MedeA</i>	—	Materials Exploration and Design Analysis .
<i>LAMMPS</i>	—	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator.
<i>AA</i>	—	All Atoms.
<i>LJ</i>	—	Lennard-Jones.
<i>OPLS</i>	—	Optimized Potential for Liquid Simulations.

Letras griegas

χ	—	Conductancia específica.
Γ	—	Punto en el espacio de fase.
λ	—	Conductancia.
τ	—	Turbidez.
σ	—	Tensión superficial (en sección 1).
ε_0	—	Constante de permitividad en el vacío.
ε	—	Energía potencial.
σ_{ij}	—	distancia entre átomos i y j .
σ	—	diámetro de una partícula (en sección 3) .
θ_0	—	Valor del ángulo en equilibrio.
Ψ	—	Valor del ángulo en equilibrio entre 3 átomos.
ΔH_M	—	Entalpía de micelización.

Símbolos y variables

R	—	Índice de refracción.
-----	---	-----------------------

D	—	Densidad.
S	—	Solubilidad .
C	—	Concentración.
g	—	Coefficiente osmótico.
V	—	Volumen.
K_e	—	Constante de enlace en ecuación de enlace armónico.
K_a	—	Constante de ángulo en ecuación de ángulo armónico.
T	—	Temperatura .
$U(r_{ij})$	—	Potencial en función de la distancia entre partículas i y j .
q	—	Carga parcial.
r_0	—	Distancia de enlace en equilibrio.
E_P	—	Energía Potencial.
E_K	—	Energía Cinética .
m	—	Masa de cada átomo en el sistema (en sección 3).
v	—	Velocidad de cada átomo en el sistema.
d	—	Valor de longitud de enlace.
Rg	—	Constante de gases.

Capítulo 1

Introducción

A continuación se describen brevemente algunos trabajos, tanto experimentales como teóricos, relacionados con los surfactantes y su Concentración Micelar Crítica (CMC). En la última parte de esta sección se establecen los objetivos y las hipótesis que regirán a este trabajo.

1.1. Surfactantes

Los surfactantes son moléculas anfífilas también llamados tensoactivos, agentes de superficie activa o detergentes y se encuentran en diversos productos químicos. En particular, los surfactantes aniónicos tienen varias aplicaciones en la industria química (cinética química y equilibrio), biológica y farmacéutica [1, 2]. Además, mejoran la extracción de aceites reduciendo la tensión interfacial de aceite-agua, actúan como mejoradores de electrodeposición de metales en superficies sólidas y con el incremento de la longitud de la cadena alquílica incrementan la velocidad de reacción en sistemas específicos [3-5].

Los surfactantes son moléculas que están compuestas de una parte hidrofílica (cabeza), la cual está enlazada covalentemente a una parte hidrofóbica (tallo) (Figura 1.1). Dependiendo del carácter de cada cabeza, los anfífilos pueden ser distinguidos entre aniónicos, catiónicos, zwitteriones y no iónicos [6-8].

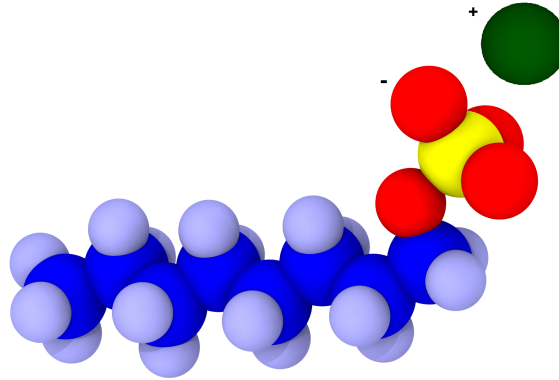


Figura 1.1: Representación esquemática del surfactante aniónico octil sulfato de sodio (SOS). En color azul oscuro 8 carbonos del tallo, en azul claro 17 hidrógenos del tallo, en rojo 4 oxígenos, en amarillo el azufre y en verde el contraión sodio.

Una de las propiedades fundamentales de los surfactantes es su auto-asociación en estructuras moleculares organizadas tales como micelas, vesículas, microemulsiones, membranas de bicapas y cristales líquidos [9]. En el caso de las micelas, la parte hidrofóbica del agregado forma la coraza de la micela, mientras que el conjunto de átomos que conforman la cabeza polar, se encuentra localizada en la interfase solvente-micela [10].

Las micelas formadas por los surfactantes pueden ser usadas en procesos de extracción, debido a la capacidad de solubilizar diferentes componentes dependiendo de su estructura química [7]. Las micelas se pueden usar para imitar las membranas celulares en el cuerpo humano con el fin de estudiar la absorción de los fármacos [11]. Por otra parte, la estabilidad de medicamentos como vitaminas incrementa en presencia de micelas [12].

1.2. Concentración Micelar Crítica (CMC)

Las micelas son conjuntos bien organizados que se forman espontáneamente por encima de una concentración crítica de surfactante en la solución (micelización). Esta concentración es conocida como concentración micelar crítica (CMC). Por encima de esta concentración ocurren varios cambios en las propiedades físicas y químicas de la solución [13]. La CMC es un rango de concentración estrecho donde se observa un cambio abrupto en ciertas propiedades físicas, como la conductividad eléctrica,

la tensión superficial, la presión osmótica, la densidad, la dispersión de la luz o el índice de refracción [14].

La energía libre del sistema incrementa con el aumento de la concentración de surfactante en la solución, debido al número de contactos desfavorables entre la cadena alquílica con el agua, por lo tanto, al aumentar el número de monómeros de surfactante en la solución, el surfactante comienza a auto-asociarse en micelas para prevenir dicho incremento de energía [15-18]. Los surfactantes, a muy bajas concentraciones, se adsorben preferentemente en la interfaz aire/solución para evitar la interacción energéticamente desfavorable entre su parte no polar con el dipolo del agua, de tal manera que la cabeza polar de los surfactantes son solvatadas debido a la interacción entre el dipolo inducido y el dipolo del agua (para tensoactivos no iónicos) o por interacción ión-dipolo (para tensoactivos iónicos) orientando así su parte no-polar a la fase del aire [19].

La CMC puede ser afectada por muchas variables [16] tales como la constante dieléctrica del medio, la longitud de la cadena alquílica del surfactante, la temperatura y la presión, siendo estas últimas dos relativamente de menor impacto en relación a las demás variables. La CMC decrece con el incremento de la longitud de la cadena alquílica del surfactante, y por el tipo de ión del surfactante; también depende de la naturaleza y concentración de los contraiones en solución.

La micelización puede ser explicada en base a las interacciones hidrofóbicas [20] entre los tallos y la repulsión electrostática entre las cabezas iónicas [21]. La interacción hidrofóbica depende de la constante dieléctrica del medio y, al decrecer esta, las interacciones hidrofóbicas son menores, y por lo tanto, la CMC incrementa. Con lo anterior, si se adicionan electrolitos al sistema, éste tiende a bajar la constante dieléctrica y con ello aumentar la CMC. Con un aumento de la temperatura, la CMC aumenta debido a que existe una disminución de puentes de hidrógeno, lo que le permite a las moléculas de surfactante tener mayor movilidad dentro de la solución [22].

Experimentalmente, la CMC es encontrada trazando un gráfico de una propiedad física en función de la concentración de surfactante. Un cambio abrupto de pendiente marca a la CMC. La elección de la CMC nunca es inequívoca, ya que el cambio

de pendiente ocurre en un rango más o menos estrecho de concentraciones, cuya magnitud depende de la propiedad física que se mide y, a veces, de la naturaleza de los datos y de la forma en que se trazan [10].

1.3. Antecedentes

El octil sulfato de sodio (SOS) es un surfactante aniónico que se ha estudiado junto con la variación de su cadena alquílica en presencia de agua como soluciones micelares, o bien, con otros surfactantes. La habilidad de los surfactantes aniónicos para solubilizar aditivos incrementa con la formación de la primera micela [23]. La capacidad de encapsulación incrementa por encima de la concentración micelar crítica [24]. Sistemas que contienen bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y SOS (surfactante catiónico y aniónico respectivamente) en agua han sido estudiados para determinar las microestructuras formadas [25, 26], así como la habilidad de atrapamiento de esas microestructuras con o sin sus contraiones. Sin embargo, el análisis de las microestructuras de SOS en agua ha sido poco estudiada.

Para determinar la CMC existen varias técnicas experimentales basadas en absorción UV, densidad, tensión superficial, viscosidad, constante dieléctrica, conductancia específica, entre otras; o bien, algunas técnicas antes mencionadas que pueden ser reproducidas mediante simulación molecular [27-30].

Para ejemplificar con mayor detalle la zona de la CMC y cómo identificarla, se presenta la Figura 1.2, donde se aprecia el cambio abrupto de algunas propiedades en función de la concentración de surfactante. Entre las propiedades de la Figura 1.2 se encuentran el índice de refracción R , densidad D , conductancia específica χ , turbidez τ y solubilidad S de un colorante insoluble en agua en función de concentración (C), la conductancia λ y el coeficiente osmótico g se traza en función de la raíz de la concentración ($C^{1/2}$) y la tensión superficial σ en función del logaritmo de la concentración ($\log(C)$) [7] para una mejor visualización del cambio de pendiente. El valor de la CMC depende ligeramente del método de determinación.

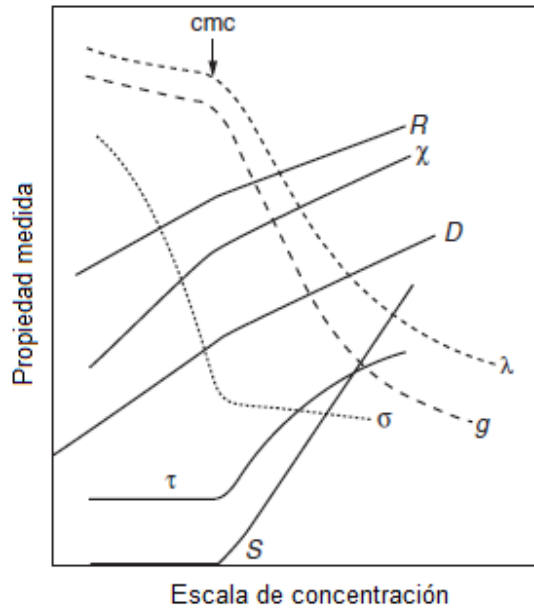


Figura 1.2: Concentración micelar crítica de los surfactantes determinada con varias propiedades [7].

El valor de la CMC para el SOS en medio acuoso se ha reportado entre 0.13-0.14 M [23, 28, 30, 31].

Goddard *et al.*, (1957) [30] determinaron la conductividad eléctrica del octil, decil y dodecil sulfato de sodio en función de la concentración en un rango de 273-328 K con el fin de analizar el efecto de la temperatura en la CMC. Como se observa en la Figura 1.3 existe un mínimo en aproximadamente 298 K para los 3 sistemas.

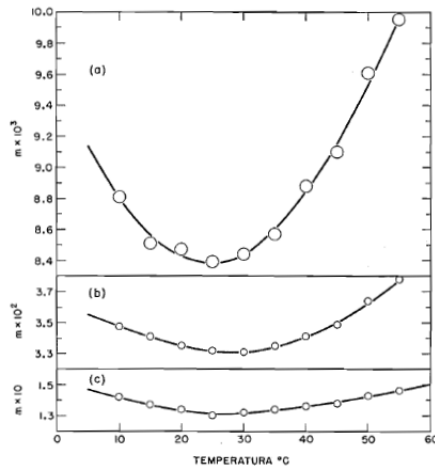


Figura 1.3: Concentración micelar crítica en función de la Temperatura. La curva (a) dodecil sulfato de sodio, (b) decil sulfato de sodio y (c) octil sulfato de sodio [30].

Con los datos de la CMC en función de la temperatura, los autores calcularon la entalpía de micelización (ΔH_M) con la siguiente Ecuación 1.1 la cual describe dicho proceso.

$$\Delta H_M = -RgT^2 \frac{d(\ln CMC)}{dT} \quad (1.1)$$

donde Rg es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. Además, observaron que los valores (Tabla 1.1) por debajo de 298 K corresponden a un proceso endotérmico, mientras que por encima de 298 K, es un proceso exotérmico. Concluyeron que la agregación es un efecto energético resultante de la eliminación o reducción de la interfaz tallo-agua en la micelización y que dicho comportamiento se puede asociar con la estructura del agua en la vecindad de los monómeros y de las micelas.

Tabla 1.1: Entalpía de micelización del octil sulfato de sodio en función de la temperatura [30].

Temp, K	$\Delta H_M, kcal/mol$
283	1.12
288	0.96
293	0.71
298	0.20
303	-0.28
308	-0.63
313	-0.79
318	-0.94
323	-1.02
328	-1.17

Dentro de un marco de simulación, Lebecque *et al.*, (2017) [34] han estudiado las propiedades estructurales de SOS en solución acuosa. Encontraron que la excentricidad e es 0.248 cuando el número de moléculas que constituyen la micela está alrededor del valor experimental ($N_{agg} = 24$) y su radio es 15.8 Å. Con el valor de excentricidad obtenido, reportaron que la micela formada no es totalmente esférica. Sin embargo, se ha encontrado un mayor número de trabajos que involucran al surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS), el cual contiene 4 grupos CH más en la cadena alquílica en comparación del octil sulfato de sodio. Por lo anterior, se ha

propuesto una modificación al campo de fuerzas para el SDS [38] que está basado en modelos moleculares de todos los átomos y que genera un costo computacional diez veces menor en comparación con otros campos de fuerza para llevar a cabo la formación micelar. La reducción de costo computacional se atribuye a los dos sitios repulsivos en los átomos de carbono del tallo hidrofóbico. Entre algunos estudios de SOS en solución acuosa reportados, se encuentran las simulaciones de dinámica molecular del CTAB y SOS donde utilizan un modelo de átomo unido para describir al surfactante en medio acuoso utilizando el modelo SPC/E para el agua. En ese trabajo se determinan propiedades estructurales de varias mezclas de los dos surfactantes [32]. También se ha encontrado la tendencia que se obtiene en los valores de CMC al variar la longitud de la cadena alquílica en surfactantes de alquil sulfato de sodio (Figura 1.4), donde se aprecia claramente que el incremento de la parte hidrofóbica de las moléculas de surfactante favorece la formación micelar a una concentración cada vez más baja [33].

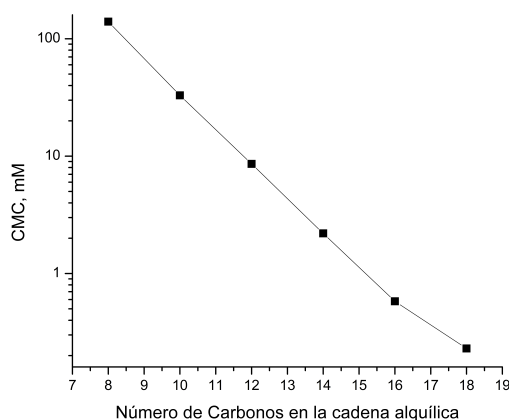


Figura 1.4: Concentración micelar crítica en función de la longitud de la cadena alquílica de surfactantes alquil sulfato de sodio en agua a 313 K [33].

Otra tendencia que se aprecia es la temperatura en función de la concentración de surfactante. La disminución inicial de la CMC con la temperatura es una consecuencia de la disminución de la hidrofiliidad de las moléculas de surfactante, debido a una menor probabilidad de formación de enlaces de hidrógeno a temperaturas más altas. El aumento de la temperatura también provoca que las moléculas de agua que

rodea el grupo alquílico hidrófobo tengan un mayor movimiento no sólo de interacción con el tallo, sino entre sí mismas. Por lo tanto, a medida que la temperatura aumenta, el efecto de los grupos hidrófobos comienza a ejercer una influencia y finalmente predomina a medida que la CMC alcanza un valor mínimo y finalmente aumenta con la temperatura [46].

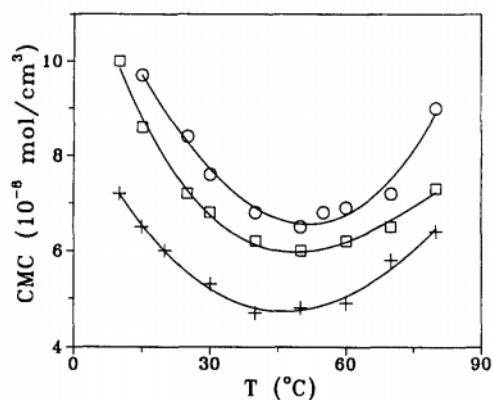


Figura 1.5: La variación de la CMC en función de la temperatura para el surfactante n-dodecíl poli-oxietilenglicol monoéter con tres diferentes longitudes de cadena de oxietileno, hepta-oxietileno (+), hexa-oxietileno (\square) y octa-oxietileno (\circ) [46].

1.4. Objetivos e Hipótesis

El objetivo general de este trabajo es validar las modificaciones al campo de fuerza aplicado al sistema de dodecil sulfato de sodio (SDS) [38], mediante la determinación de la CMC para el sistema octil sulfato de sodio (SOS) en solución acuosa.

Por lo anterior se establecen 2 hipótesis:

1. La energía cinética y potencial en función de la concentración muestran un cambio de pendiente al alcanzar la CMC.
2. El campo de fuerzas utilizado reproduce correctamente el valor de CMC para el sistema SOS, de acuerdo con la información experimental.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Dinámica molecular

La simulación de dinámica molecular es una técnica para calcular las propiedades de equilibrio y transporte [35]. El procedimiento general en una simulación por Dinámica Molecular (DM) consiste, primero, en preparar la muestra: se selecciona un modelo del sistema que consiste en N partículas y se resuelven para este sistema las ecuaciones de movimiento propuestas por Newton hasta que las propiedades no cambien con el tiempo (etapa de equilibración).

Después de la equilibración, se realizan las mediciones. De hecho, algunos de los errores más comunes que se pueden cometer cuando se realizan experimentos mediante simulación son muy similares a los errores que se pueden cometer en la experimentación (tales como la forma incorrecta de preparar la muestra y que la medición sea muy corta, el sistema se somete a un cambio irreversible durante el experimento o no medimos lo que pensamos).

Para medir una cantidad observable en una simulación de DM primero se debe expresar esta cantidad en función de las posiciones y momentos inerciales de las partículas del sistema [36].

Los sistemas se representan por ensambles, los cuales están definidos en términos de variables termodinámicas. Las propiedades del sistema se calculan a través de los promedios de dichos ensambles. La elección del ensamble depende del tipo de problema a tratar. En el ensamble canónico, se especifican el número de partículas

N , el volumen V y la temperatura T . Algunos tipos de ensambles son los siguientes:

1. Microcanónico: donde se define el número de partículas (N), el volumen (V) y la energía (E)
2. Canónico: donde se define el número de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T)
3. Gran canónico: donde se define el potencial químico (μ), el volumen (V) y la temperatura (T)
4. Isobárico Isotérmico: donde se define el número de partículas (N), la presión (P) y la temperatura (T)

2.1.1. Simulación

El procedimiento general de las simulaciones de dinámica molecular son las siguientes:

1. Construir la caja de simulación con las partículas de interés.
2. Leer los parámetros que especifican las condiciones de la corrida (por ejemplo, temperatura inicial, número de partículas, densidad, paso de integración).
3. Iniciar el sistema (por ejemplo, seleccionar las posiciones iniciales y velocidades).
4. Calcular las fuerzas en todas las partículas utilizando el campo de fuerzas descrito previamente con los parámetros adecuados para cada átomo.
5. Integrar las ecuaciones de movimiento propuestas por Newton repetidamente hasta alcanzar el tiempo deseado.
6. Calcular los promedios de las cantidades medidas.

2.1.2. Inicialización

Para iniciar la simulación, se deben asignar posiciones iniciales y velocidades para todas las partículas del sistema. Las partículas deben ser posicionadas en sitios donde no ocurra un traslape de los átomos o núcleos moleculares.

2.1.3. Cálculo de fuerzas

La parte que consume más tiempo en dinámica molecular es el cálculo de las fuerzas actuando sobre cada partícula. Si consideramos un modelo del sistema con interacciones pares aditivas, tenemos que considerar la contribución a la fuerza en la partícula i debido a todas sus partículas vecinas. Si contemplamos sólo la interacción entre una partícula y su imagen más cercana de otra partícula, debemos evaluar $N \times (N - 1)/2$ distancias pares.

Esto implica que, si no se utilizan estrategias, el tiempo necesario para la evaluación de las fuerzas se escalará como N^2 . Existen técnicas eficientes para acelerar la evaluación de fuerzas tanto de corto alcance como de largo alcance, de tal forma que el tiempo de cálculo se escala como N , en lugar de N^2 . Las fuerzas se calculan para los diferentes átomos en función del tiempo, esto implica que cada vez que haya un cambio de posición y velocidad, se tendrá que calcular nuevamente las propiedades del sistema en cuestión, lo cual exige altas capacidades de cómputo.

2.1.4. Integración de las ecuaciones de movimiento

Una vez calculadas todas las fuerzas entre las partículas, podemos integrar las ecuaciones de movimiento. Algunos algoritmos han sido diseñados para este fin, como el algoritmo de Verlet [55]. Este algoritmo se deriva de una expansión de Taylor de la coordenada de una partícula, a lo largo de un tiempo t . Para estimar una nueva posición el algoritmo contiene un error que es de orden Δt^4 , donde Δt es el paso de integración. Una de las características del algoritmo de Verlet es que no usa la velocidad para calcular una nueva posición. Durante la implementación de este algoritmo, se genera una energía total del sistema que debería permanecer aproximadamente constante durante la simulación. Un cambio de esta cantidad puede ser señal de errores de programación. Por ello, es importante monitorear esta cantidad. Los programas usan las velocidades para calcular la energía cinética y la temperatura instantánea.

2.1.4.1. Equilibración

Al resolver las ecuaciones de movimiento el sistema se relaja desde sus condiciones iniciales hasta un estado de equilibrio. A esta fase de relajación se le conoce como *equilibración* y el tiempo para alcanzarlo depende del sistema y de las condiciones iniciales.

Una vez alcanzado el equilibrio, se pueden calcular los promedios de las propiedades en el tiempo. El objetivo de esta etapa de equilibración es asegurar que los promedios de las propiedades de equilibrio no dependan de las condiciones iniciales. Existen algunos criterios para identificar el equilibrio:

1. La energía total debe oscilar alrededor de un valor constante.
2. Las propiedades termodinámicas deben fluctuar alrededor de un valor promedio.
3. Los promedios de las propiedades deben ser estables a pequeñas perturbaciones.

2.1.4.2. Producción

El espacio de fase es el conjunto de todos los posibles microestados del sistema, de modo que un punto de dicho espacio es el conjunto de coordenadas y momentos que permiten la descripción completa del material a nivel microscópico [56]. La etapa de producción se inicia una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio. Lo anterior implica seguir resolviendo las ecuaciones de movimiento para generar una porción de la trayectoria dinámica del sistema en un punto Γ del espacio de fase y acumular las contribuciones de las propiedades promedio por calcular.

Las propiedades observables como la presión, temperatura, coeficientes de transporte, etc., están dadas por promedios de funciones de r^N y V^N las cuales dependen a su vez del estado microscópico obtenido de las trayectorias. Por lo tanto, el concepto relevante en mecánica estadística es la probabilidad de observar un valor particular de cualquier propiedad. El estado microscópico se determina por la posición y velocidad de cada partícula del sistema, en cambio los valores promedio de las propiedades de interés describen el estado macroscópico del sistema [36].

2.1.5. Condiciones frontera periódicas

Las condiciones de frontera periódicas permiten que un sistema conformado por N partículas pueda reproducir el comportamiento en condiciones de bulto. El uso de condiciones frontera periódicas permite que una partícula que se encuentra cerca de la frontera de la región de simulación interactúe con aquellas que están en las imágenes que rodean a la región, cuando una partícula tiende a salir de la región de simulación es remplazada por su imagen periódica que ingresa por el lado opuesto. Al iniciar una simulación, las paredes interiores de la caja de simulación final (caja que contienen a las réplicas de la celda primaria) eliminan su efecto periódico para que todas las moléculas replicadas interactúen entre sí y posteriormente se vuelve una caja con sólo 6 fronteras periódicas.

2.2. Micelización

Existen diversas explicaciones para entender la formación micelar a partir de moléculas de surfactante. Una de ellas hace referencia a un modelo de separación de fases [53], en el cual se considera la micela como una fase mientras que los surfactantes libres y el solvente son considerados como otra. La separación de dichas fases tiene lugar cuando se alcanza la CMC. Además, para que exista un equilibrio entre las fases y que la micela sea más estable que tener surfactantes libres en la solución se debe cumplir que el potencial químico [44] de todas las moléculas idénticas en diferentes agregados sea el mismo.

Otra manera de poder analizar la micelización es con el modelo de acción de masas, en donde las micelas y los surfactantes libres están en un equilibrio dinámico de asociación-disociación en donde el tiempo de vida promedio de una molécula de surfactante en una micela es corto, típicamente de $10^{-5} - 10^{-3}$ s [44].

La energía libre de Gibbs del proceso es un valor negativo, siendo éste, un proceso espontáneo, que se puede descomponer en sus términos de entropía y entalpía. En éste sistema la micelización es un proceso exotérmico y la CMC incrementa con el incremento de la temperatura. Sin embargo, no siempre ocurre de esa manera. Por

ejemplo, en un sistema de SDS en agua, al trazar un gráfico de CMC en función de la temperatura se puede observar un mínimo entre 293 y 298 K. A menor temperatura, la entalpía de micelización es positiva, por lo cual este proceso es impulsado por la entropía. Para que el sistema siga manteniendo la energía libre de Gibbs negativa, la entropía tiene que ser positiva. Por lo cual se explica [54] que la micelización tiene dos contribuciones a la entropía. La primera ocurre cuando el proceso libera moléculas de agua que inicialmente solvatan al surfactante y esto genera una entropía positiva. La segunda cuando la organización de las moléculas de surfactante en micelas genera un valor de entropía negativo. Por lo tanto, la ganancia de entropía excede la pérdida debido a la auto-asociación de los surfactantes y genera un cambio positivo de entropía general.

El punto de Krafft [45] es definido como la temperatura a la cual existe un incremento de solubilidad de los surfactantes para llevar a cabo la micelización. Por debajo de ésta no se logra la formación micelar, dicho de otro modo es similar a hablar de una temperatura micelar crítica. A medida que aumenta la temperatura, la solubilidad aumenta lentamente hasta que, a la temperatura de Krafft, existe la formación micelar.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Detalles de la simulación

En esta sección se presenta el modelo molecular utilizado para la molécula de Octil Sulfato de Sodio (SOS), así como algunos aspectos generales de la simulación.

3.1.1. Campo de fuerzas

El modelo de SOS es descrito como un modelo de todos los átomos (AA) (Figura 3.1), donde se muestran los enlaces hidrógeno-carbono del tallo del surfactante, a diferencia de un modelo de átomo unido (Figura 3.2), en donde se toma como un sitio al grupo CH_n con sus respectivas dimensiones.

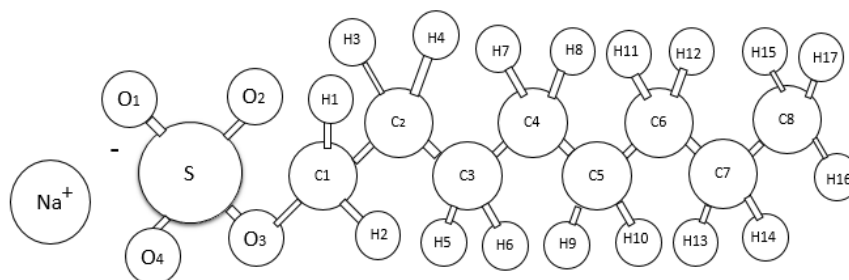


Figura 3.1: Representación esquemática del SOS con un modelo de todos los átomos.

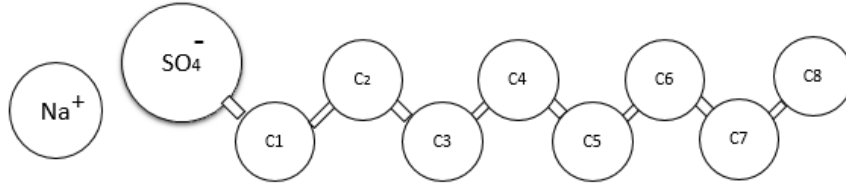


Figura 3.2: Representación esquemática del SOS con un modelo de átomo unido.

Las interacciones par son resumidas en la Tabla 3.1. Se añadieron dos potenciales repulsivos a los carbonos finales de la cadena de SOS con la finalidad de acelerar el proceso de micelización [38].

Tabla 3.1: Interacciones par con la adición de potenciales repulsivos R9 y R12 para el sistema SOS-agua.

Interacción	Potencial usado
SO_4, Na, H_2O	Lennard-Jones, $TIP4P/\varepsilon$ (para agua)
C_{1-7}, C_8, H_{1-17}	Lennard-Jones
SO_4, Na, H_2O	$TIP4P/\varepsilon$ (para agua), C_{1-7} (R12), C_8 (R9)

El potencial de Lennard-Jones (Ecuación 3.1) con interacciones coulómbicas fue usado en el modelo de todos los átomos.

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_{ij}^{cut} \\ 0, & r_{ij} > r_{ij}^{cut} \end{cases} \quad (3.1)$$

donde ϵ_0 es la constante de permitividad en el vacío, q_i y q_j son las cargas parciales de los átomos i y j respectivamente; la energía ϵ_{ij} y la distancia σ_{ij} se obtuvieron mediante la regla de combinación de Lorentz-Berthelot dada por $\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} * \epsilon_{jj})^{0.5}$ y $\sigma_{ij} = 0.5(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$ respectivamente.

Para las interacciones de cabeza-tallo y tallo-agua (interacciones hidrofóbicas), se utiliza un potencial repulsivo denominado R12 (Ecuación 3.2).

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} \right], & r_{ij} \leq r_{ij}^{cut} \\ 0, & r_{ij} > r_{ij}^{cut} \end{cases} \quad (3.2)$$

Para las interacciones entre el último carbono (C_8) con la cabeza del surfactante y las moléculas de agua, se utilizó un potencial repulsivo más fuerte, denominado R9 (Ecuación 3.3).

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{27}{4}\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^9 \right], & r_{ij} \leq r_{ij}^{cut} \\ 0, & r_{ij} > r_{ij}^{cut} \end{cases} \quad (3.3)$$

Los parámetros del modelo propuesto se muestran en la Tabla 3.2. Los valores de los parámetros de enlaces, ángulos y dihedros fueron tomados del campo de fuerza de OPLS [39]. El campo de fuerzas $TIP4P/\epsilon$ [40, 41] fue usado para modelar las moléculas de agua, en las cuales los átomos de hidrógeno tienen sólo interacciones coulómbicas con el resto de los átomos. Se utilizó un radio de corte (r_{ij}^{cut}) de 13 Å. Para los átomos S y O_{1-4} los datos reportados por Canongia *et al.*, (2008) fueron utilizados [42]. Los parámetros utilizados para representar la molécula de SOS (sodio, hidrógenos y carbonos) se obtuvieron del campo de fuerzas OPLS [43].

Tabla 3.2: Parámetro de energía ϵ , diámetro de la partícula σ , y las cargas parciales q , para el modelo de SDS de todos los átomos propuesto. Na es el ión sodio, O_{water} y H_{water} son los átomos de oxígeno e hidrógeno del agua, respectivamente; S, O_{1-3} y O_4 son el azufre, tres átomos de oxígeno en un enlace simple con el S, y el átomo de oxígeno enlazado entre S y C_1 , respectivamente; C_{1-8} y H_{1-17} son los átomos de carbono e hidrógeno formadores del tallo hidrofóbico, respectivamente.

Átomo	id	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)	q (e)
Na	Na	0.0468	2.8215	+1.0000
O_{water}	Ow	0.1627	3.1644	-1.0540
H_{water}	Hw	0.0000	0.0000	+0.5270
S	So	0.2500	3.5499	+1.330
O_{1-3}	Os	0.2000	3.1500	-0.6500
O_4	Oc	0.1400	2.8999	-0.2800
C_1	Co	0.0670	3.4999	-0.2480
C_{2-7}	Cc	0.0670	3.4999	-0.148
C_8	Cf	0.0670	3.4999	-0.2220
H_{1-17}	Hc	0.0335	2.5000	+0.074

Las contribuciones a la energía potencial total del sistema (E_P) son:

$$E_P = \sum E_{enlace} + \sum E_{ángulo} + \sum E_{dihedro} + \sum E_{LJ} + \sum E_Q \quad (3.4)$$

donde los términos del lado derecho de la Ecuación 3.4 son la energía de enlace, energía de ángulo, energía de torsión, energía de interacción de Lennard-Jones entre átomos y la energía de interacción coulombica respectivamente. La contribución de la energía de enlace está dada por el tipo armónico $E_{enlace} = K_e(r - r_0)^2$, donde r_0 es la distancia de enlace en equilibrio y K es una constante. La contribución de la energía de ángulo está dada por $E_{ángulo} = K_a(\theta - \theta_0)^2$, donde θ_0 es el valor del ángulo en equilibrio y K es un prefactor.

El cálculo de la energía cinética (E_K) se realiza mediante la siguiente ecuación.

$$E_K = \sum \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.5)$$

donde m y v son la masa y la velocidad, respectivamente de cada átomo que se encuentre en el sistema.

3.2. Número de agregados

El número de agregados es el número de micelas presentes en el sistema. Una manera de encontrar el número de agregados consiste en determinar la distancia entre los centros de masa de las moléculas de surfactante; si los surfactantes se encuentran lo suficientemente cerca uno del otro, se considera que son parte de una micela. Las micelas son definidas por medio de la distancia entre ciertos átomos de carbono y el centro de masa de un sólo surfactante. Este procedimiento ya ha sido desarrollado y validado [37]. Dentro del programa utilizado se define en el archivo inicial el átomo o grupo de átomos que serán la base de este procedimiento. Posteriormente se define el grupo y la distancia dentro de la cual los átomos fijados anteriormente serán parte del mismo grupo.

3.3. Análisis de estructura micelar

Con el fin de analizar la forma de los agregados micelares se tomaron en cuenta dos parámetros, la excentricidad y la esfericidad de la micela constituida por 24

moléculas de surfactante SOS.

3.3.1. Excentricidad

La excentricidad $\langle e \rangle$ es un parámetro para evaluar la esfericidad del agregado micelar y es calculado por la siguiente ecuación [49]:

$$\langle e \rangle = 1 - \frac{I_{min}}{I_{avg}} \quad (3.6)$$

donde I_{min} es la menor de las tres componentes diagonales del tensor de inercia e I_{avg} es el promedio de las 3 componentes diagonales del tensor inercial. De modo que, un valor de excentricidad cercano a cero indica mayor esfericidad.

3.3.2. Esfericidad

De igual manera a la excentricidad, Macias-Jamaica *et al.*, (2019) [50] propusieron el parámetro de esfericidad de las micelas, E_A . Este parámetro es función de las distancias entre el átomo de mayor masa atómica en la cabeza hidrofóbica del surfactante y el centro de masa del agregado, el cual es calculado con la siguiente expresión:

$$E_A = 1 - \frac{D_{i-min}}{D_{i-max}} \quad (3.7)$$

donde D_{i-min} es la distancia mínima y D_{i-max} es la distancia máxima desde el átomo i seleccionado (Azufre para el SOS) al centro de masa de la micela. La elasticidad micelar, se entiende como la variación de las distancias del grupo polar del centro de masa total, es determinado por la desviación estándar del parámetro de esfericidad.

3.4. Algoritmo Shake

A cada paso de tiempo, los enlaces y ángulos especificados se re-establecen a sus longitudes de equilibrio y valores angulares a través del algoritmo *shake* [48]. Esto se logra aplicando una fuerza de restricción adicional para que las nuevas posiciones

conserven las separaciones de átomos deseadas. El código LAMMPS [47] permite la restricción de los siguientes tipos de agrupaciones: un átomo central unido a 1 o 2 o 3 átomos, o un átomo central unido a otros 2 y el ángulo entre los 3 átomos también restringidos. Esto significa que las moléculas de agua o los grupos CH_2 y CH_3 pueden ser restringidos, pero no todos los enlaces de la cadena principal de carbono-carbono de una cadena polimérica larga. Para nuestro caso, las moléculas de agua fueron restringidas a sus valores de equilibrio tanto de enlaces como de ángulos. Como se aprecia en la Figura 3.3-a, aplicando el algoritmo *shake* para restringir los valores angulares y de enlace en equilibrio y, además, se observa una rigidez en la molécula que le impide estirarse y flexionar el ángulo entre la molécula comparado con la Figura 3.3-b.

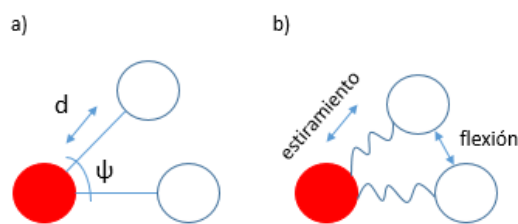


Figura 3.3: Aplicando el algoritmo *shake* a) para una molécula rígida donde d es el valor de la longitud del enlace y Ψ el valor del ángulo en equilibrio entre los 3 átomos, y b) cuando la molécula permanece en estiramiento y flexión hasta llegar al equilibrio.

3.5. Función de distribución radial

El estado de un fluido se caracteriza por la ausencia de estructura definida permanentemente. Sin embargo, hay correlaciones estructurales mediante las cuales es posible conocer el estado de agregación de un sistema. La función de distribución radial (FDR) describe el promedio de la organización esférica alrededor de un átomo central definido. La definición de $g(r)$ para un material isotrópico está dada por:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} \quad (3.8)$$

Donde $\rho(r)$ es la densidad local de las partículas dentro de una coraza esférica de radio r con incrementos Δr y ρ es la densidad macroscópica. En la Figura 3.4 se representa este concepto.

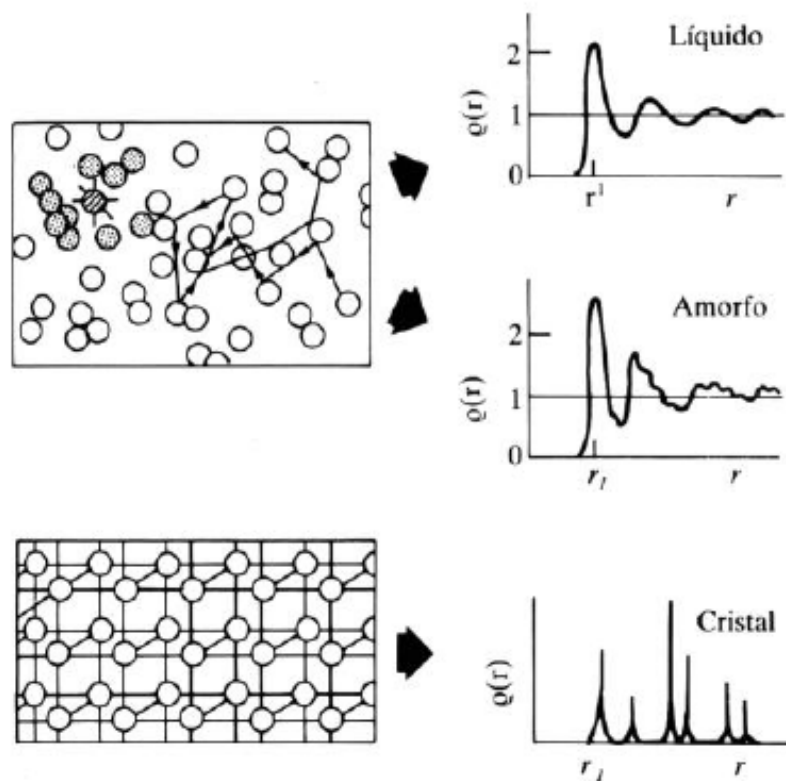


Figura 3.4: Esquemmatización de la función de distribución radial [51].

Capítulo 4

Análisis de Resultados

4.1. Formación micelar

Se realizaron simulaciones de 24 moléculas de surfactante inmersas en 2400 moléculas de agua. Las simulaciones se llevaron a cabo en un ensamble NPT a 298 K y 1 atm utilizando 16 procesadores Intel Xeon de 3.2 GHz con un tiempo de simulación de 20 ns y un paso de integración de 2 fs. La configuración inicial se generó posicionando las moléculas aleatoriamente. Durante este tiempo de simulación, la energía del sistema se estabilizó hasta la formación de una micela con número de agregación de 24 (Figura 4.1).

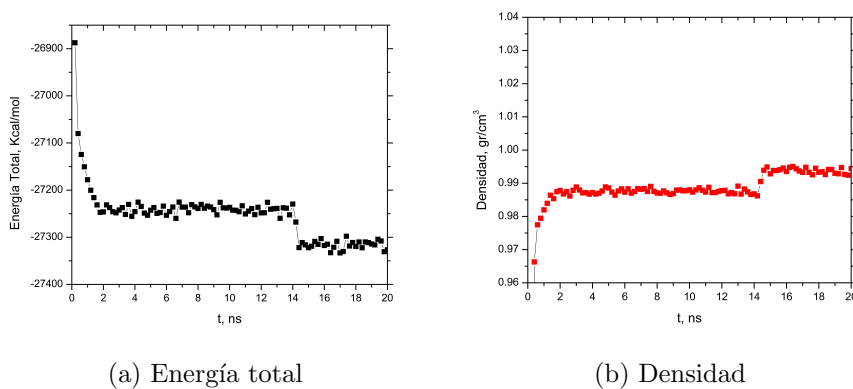


Figura 4.1: Energía total y densidad del sistema al alcanzar la formación de una micela de 24 moléculas de surfactante.

En la Figura 4.1-(a) se muestra la evolución de la energía total, donde se aprecia un cambio en la tendencia alrededor de 14 ns, tiempo en el cual se logra la formación de una micela constituida por 24 moléculas de SOS. Estas contribuciones a la energía

total se deben a las interacciones entre la parte hidrofóbica del surfactante y las partículas de agua, ya que al formarse una micela, las interacciones tallo-agua son reducidas. Por otra parte, en la Figura 4.1-(b) se aprecia el cambio en el mismo tiempo que en la energía total (en 14 ns) donde la densidad del sistema se ajusta a un valor diferente al que tenía el sistema cuando presentaba 2 agregados, en el rango de 4 -12 ns (Figura 4.2).

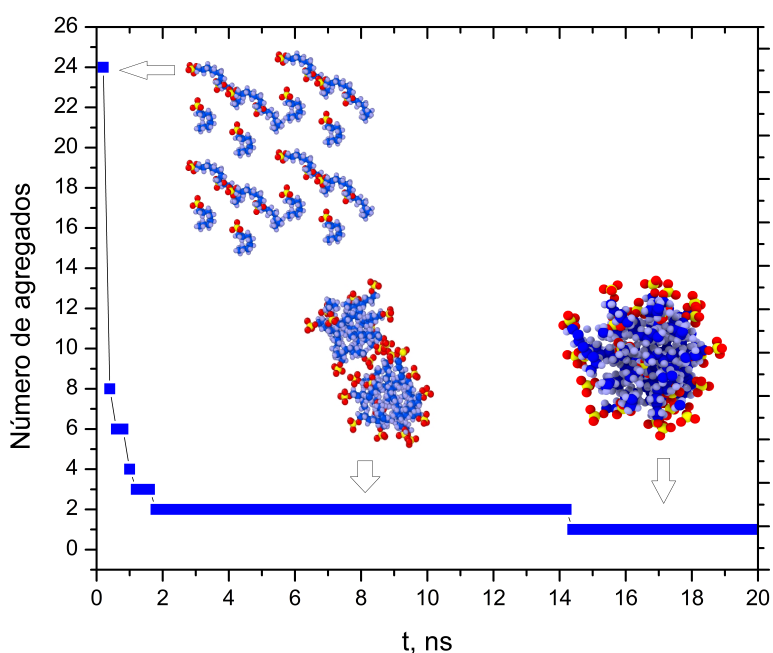


Figura 4.2: Número de agregación en función del tiempo de simulación.

Para determinar la estructura del sistema se obtuvo la función de distribución radial (FDR) (ver Figura 4.3). La FDR para las interacciones entre el azufre-sodio alcanzan un primer pico a 3.76 \AA el cual es un valor aproximado, comparado con las mismas interacciones pero de una molécula de SDS [38]. Dicha distancia es el punto en el cual existe una mayor probabilidad de encontrar átomos de sodio partiendo de un átomo de azufre. Para la interacción sodio-oxígeno, se encuentra el primer pico a 2.57 \AA . Esto indica que a esa distancia se encuentra el oxígeno que interactúa tanto con los átomos de sodio como con el agua, siendo éste, la parte externa de la coraza de la

micela, además, en un segundo pico a una distancia de 5.7 Å muestra la distancia del sodio a los oxígenos que están enlazados al tallo. En la interacción azufre-azufre, se encuentra un primer pico a una distancia de 6.93 Å, es la distancia entre las cabezas hidrofílicas del surfactante el cual también es un valor aproximado comparado con la micela de SDS.

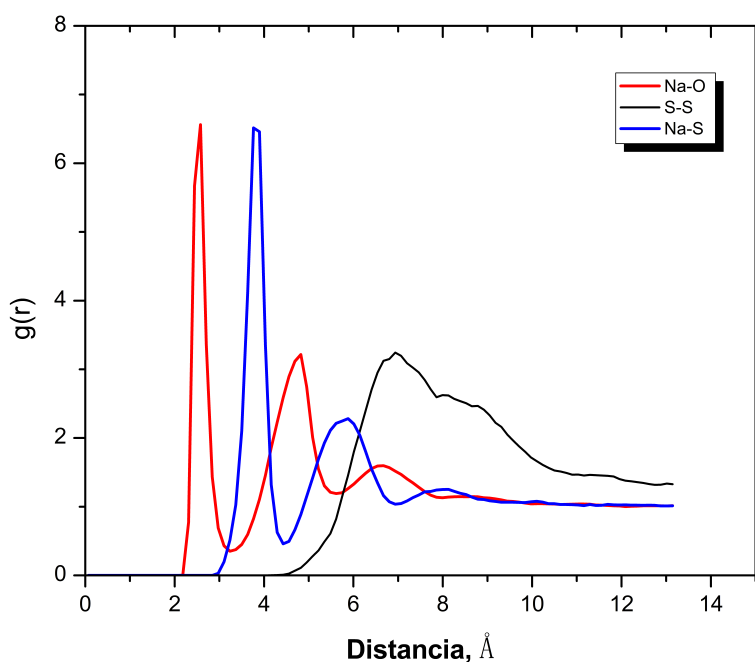


Figura 4.3: Función de distribución radial para los pares sodio-azufre (Na-S), sodio-oxígeno (Na-O) y azufre-azufre (S-S).

Algunos trabajos han mostrado que la forma de la micela de SOS no es totalmente esférica. Por ello, se comparó una micela de 24 SOS con una micela de 32 moléculas de dodecil sulfato de sodio (SDS) reportada en la literatura [38] (ver Figura 4.4). De manera visual podemos notar que para el caso del agregado de SOS, la micela no es esférica, tiene forma de elipse y al realizar el cálculo del parámetro de esfericidad (E_A) se obtuvo un valor de 0.266 ± 0.04511 . Es importante recordar que un valor de esfericidad de 0 indica una esfera perfecta. Por otra parte, la excentricidad del SDS es de 0.0404 ± 0.0087 [38] y utilizando el mismo modelo y campo de fuerzas el valor obtenido de excentricidad de este trabajo es de 0.1508 ± 0.019 . Con esto podemos determinar que la micela de SDS es más esférica que la micela de SOS.

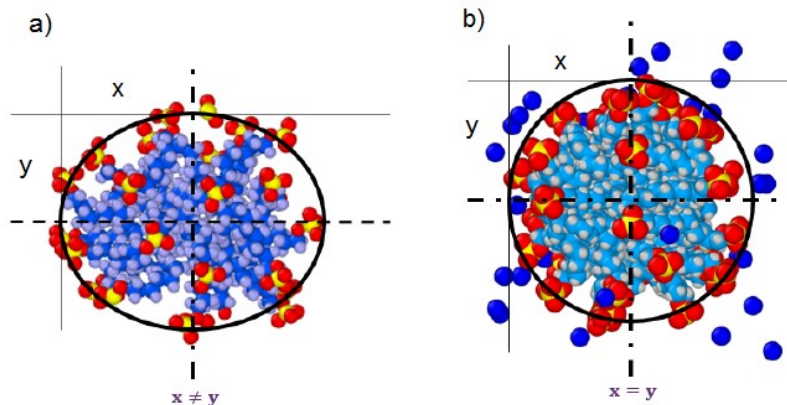


Figura 4.4: Comparación de las estructuras obtenidas de las micelas formadas por a) SOS y b) SDS. Se observa una mayor esfericidad en la micela de SDS, mientras que la micela de SOS se asemeja a una elipse.

4.2. Concentración Micelar Crítica

La concentración micelar crítica del octil sulfato de sodio reportada [23, 28, 30, 31] oscila entre 130 y 140 mM. Con la finalidad de realizar las simulaciones, se prepararon sistemas de concentraciones en el rango de 60 a 210 mM con intervalos de 10 mM, usando el programa Medea [52]. Para las concentraciones anteriores se varió el número de moléculas de agua manteniendo fijo el valor de 24 moléculas de surfactante. El tiempo de simulación establecido para la etapa de equilibración es de 20 ns y 4 ns para la etapa de producción. El paso de integración utilizado fue de 2 fs.

4.2.1. Análisis del número de agregados

El valor final del número de agregados en cada sistema se observa en la Figura 4.5, donde se puede apreciar que a partir del valor de 130 mM, el número de agregados se mantiene uniforme y antes de esa concentración, el número de agregados es mayor por el número de moléculas que se ven involucradas en impedir que las micelas se formen. El valor uniforme de número de agregados a partir de 130 mM se debe a

que existe una mayor probabilidad de que una molécula de surfactante se encuentre con otra ya que a mayor concentración, el número de moléculas de agua disminuye en el caso de mantener el número total de moléculas de surfactante fijo. También, existe una reducción en las interacciones entre moléculas de surfactante y agua por la formación de agregados con números de agregación elevados.

A menores concentraciones, se encuentran en el sistema una gran cantidad moléculas de agua y a esto se le atribuyen más interacciones desfavorables energéticamente entre el tallo del surfactante y el agua. Debido a que la micelización implica que el surfactante tiende a escapar de las interacciones con el agua, se puede apreciar que al aumentar la concentración, las micelas que se forman son de tamaño más grande y que la superficie libre del tallo en contacto con el agua es menor. La micela juega un papel importante desde el punto de vista energético ya que, como previamente se ha analizado, la auto-asociación no es más que una estrategia del surfactante para evitar las interacciones energéticamente desfavorables con el agua.

Por otra parte, las estructuras formadas a partir de 130 mM son de números de agregación menores a 24, probablemente debido a que se requiere un tiempo mayor de simulación para que se genere una micela de tamaño experimental aunque se observa una tendencia del sistema en formar agregados antes y después del valor de 130 mM.

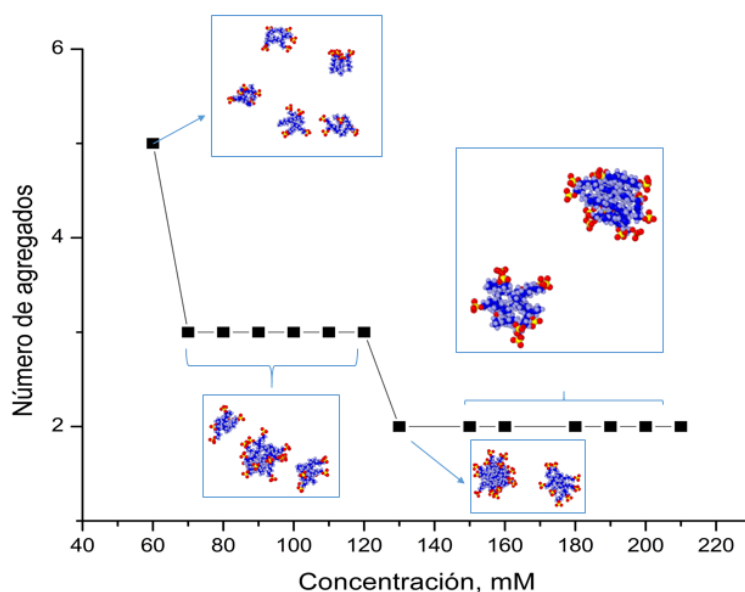


Figura 4.5: Número de agregados en función de la concentración.

4.2.2. Análisis de la energía potencial y cinética

Puesto que previamente en los análisis de formación micelar existían cambios de energía al formarse una micela de tamaño experimental, se optó por observar también la tendencia que tienen las energías potencial y cinética en función de la concentración.

Como se aprecia en la Figura 4.6 existen dos regiones, en la región I existe un aumento en la energía potencial al incrementar la concentración de surfactante en agua y una pendiente elevada de la recta de ajuste generada. Esto se debe a que a concentraciones bajas existe una mayor cantidad de interacciones entre la parte no polar del surfactante (tallo) y las moléculas de agua, lo que genera un incremento de energía calculada a partir del potencial utilizado, así como un cambio en la energía de enlace y ángulo por parte del tallo al estar en contacto con las moléculas de agua.

En la región II el número de micelas disminuye y con esto existen más moléculas de surfactante en cada micela. La pendiente de la recta en esta región disminuyó en comparación con la pendiente de la región I. Las cabezas del surfactante se posicionan en la parte exterior de la micela, lo que genera que existan menos interacciones agua-tallo y por ende, la tasa de crecimiento de la energía potencial disminuya. También se deben tener en cuenta las restricciones de ángulo y distancia de enlace que provee el algoritmo *shake* en las moléculas de agua, por lo que el aporte a la energía potencial de las moléculas de agua es principalmente debido a las interacciones intermoleculares. Al generarse una disminución en la tasa de crecimiento de la energía potencial en la Figura 4.6 se observa un cambio de pendiente a una concentración de aproximadamente 120 mM, a lo cual se le atribuye la concentración micelar crítica.

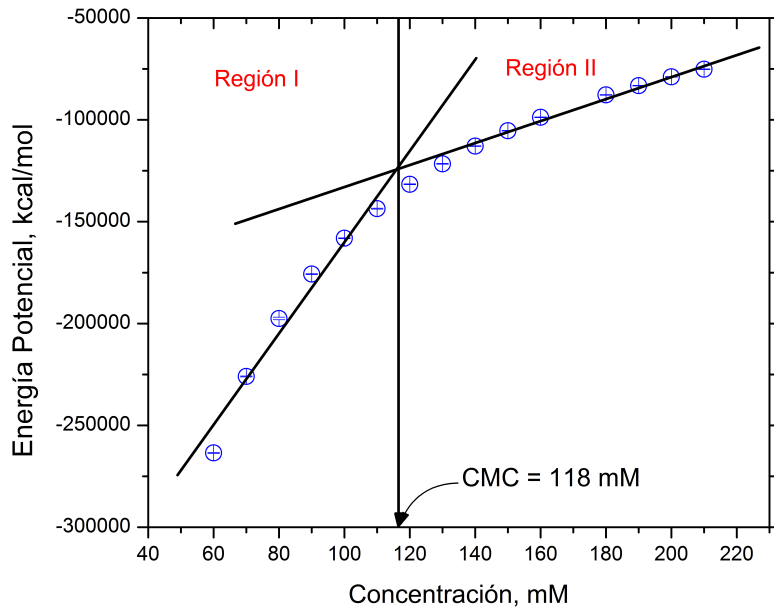


Figura 4.6: Comportamiento de la energía potencial en función de la concentración de surfactante SOS en agua.

Por otra parte, como se observa en la Figura 4.7, existe una disminución de la energía cinética, este comportamiento se debe a que a medida que aumenta la concentración de SOS, el volumen del sistema disminuye al igual que el número de moléculas de agua. Al reducirse el volumen, se reduce el espacio disponible para los movimientos y las velocidades de las moléculas de SOS y Agua.

En la región I, a concentraciones bajas, las moléculas del sistema se encuentran en constante movimiento debido a que el volumen del sistema es alto, por lo que a mayor espacio disponible, las velocidades de las mismas es elevado. En la región II, a concentraciones altas, el espacio del sistema gradualmente decrece y con esto, existe menos libertad de movimiento que se traduce en velocidades bajas de las moléculas.

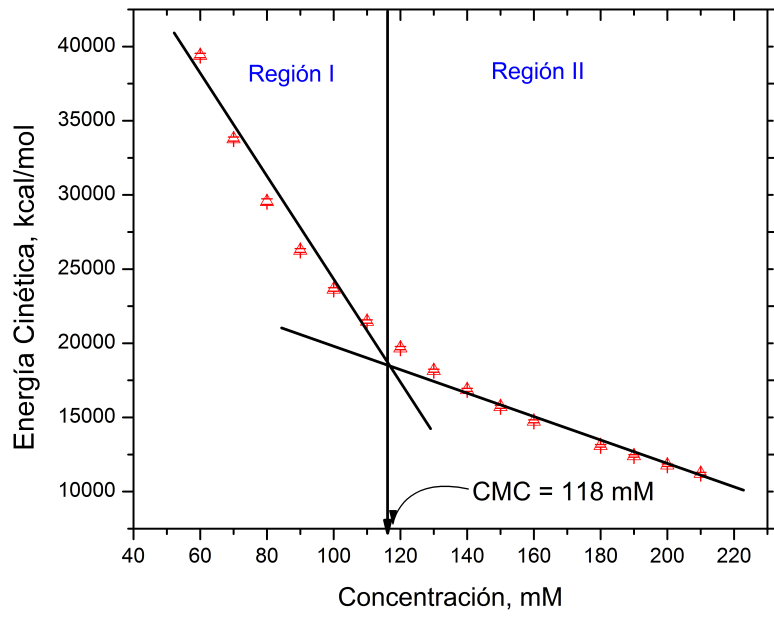


Figura 4.7: Comportamiento de la energía cinética en función de la concentración de surfactante SOS en agua.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se utilizó Dinámica Molecular en Equilibrio para determinar la concentración micelar crítica mediante cambios en las energías cinética y potencial. Se observó una tendencia a generarse un valor menor de agregados después de la concentración de 120 mM (CMC) con lo cual podemos concluir que se requiere un tiempo mayor de las simulaciones para poder obtener una micela conformada por 24 moléculas de surfactante a partir de la CMC. El campo de fuerzas utilizado para este trabajo describe interacciones fundamentales en la micelización tal como la hidrofobicidad que tiene el tallo al estar en contacto con el medio acuoso. El modelo de agua TIP4P/ ϵ fue de gran importancia para reproducir el fenómeno de la formación micelar ya que ajusta adecuadamente la constante dieléctrica, una variable importante en la micelización.

La energía cinética y potencial en función de la concentración muestran un cambio en la tendencia al alcanzar la CMC, por lo cual se puede utilizar esta estrategia para éste y otros sistemas donde se requiera obtener la CMC con Dinámica Molecular. La CMC calculada es similar a la reportada en la literatura, lo que valida el campo de fuerzas utilizado para el octil sulfato de sodio.

5.1. Trabajos futuros

Para trabajos futuros sería recomendable determinar la CMC del sistema SOS en agua calculando alguna otra propiedad mediante dinámica molecular como lo puede ser la viscosidad, tensión superficial y conductividad térmica. Además de obtener

la CMC para varios sistemas de SOS en agua al variar la temperatura, lo cual se pretendería analizar si existe un mínimo de CMC. Además otro tema importante sería variar la longitud de la cadena hidrocarbonada de los surfactantes derivados del alquíl sulfato de sodio y realizar un análisis estructural de la micela que se lograra formar para así poder ser comparada con la obtenida en este trabajo y la reportada para el SDS.

Apéndice A

Réplicas de cajas de simulación

Antes de la elaboración de cajas de simulación se debe tomar en cuenta ésta herramienta de replica de cajas de simulación. Puesto que existen sistemas a analizar con una gran cantidad de átomos se opta por apoyarse en ésta opción que brinda el software. Para replicar cajas de simulación se debe tener en cuenta si se realizará una simulación en 2 dimensiones o en 3 dimensiones. En el caso de 2 dimensiones las cajas se pueden replicar en la dimensión x y y (replicas llamadas también celdas de imagen), mientras que en el caso de 3 dimensiones se tiene en cuenta que la caja de simulación se puede replicar en la dimensión x , y y z . Por ejemplo, si nosotros deseamos obtener un sistema en 3d con 24 moléculas de surfactante SOS, podemos elaborar una caja de simulación (ver Apéndice B) la cual se llama celda primaria que contenga 3 moléculas de SOS y replicarla 2 veces en las 3 dimensiones (2 veces hacia el eje x , 2 veces hacia el eje y y 2 veces hacia el eje z) de modo que obtengamos un sistema con 8 réplicas de la caja simulación inicial, la cual contiene por caja 3 moléculas de SOS como se puede apreciar en la Figura A.1.

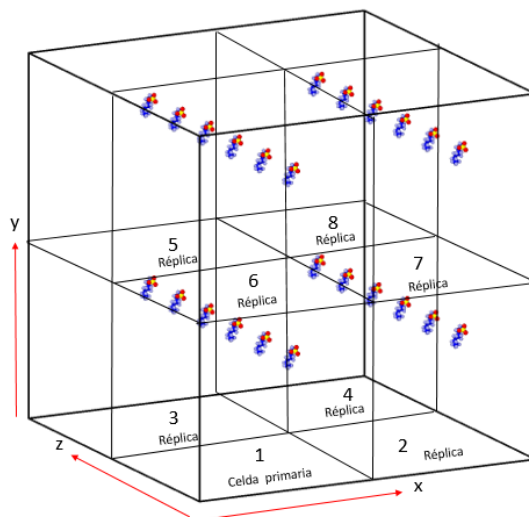


Figura A.1: Cada replica está rotulada en su cara inferior, la celda primaria contiene 3 moléculas de surfactante la cual se replica 2 veces hacia el eje x , y y z . Por lo cual, el sistema contiene 24 moléculas de surfactante.

Este método lo podemos extrapolar a sistemas más grandes que contengan además de moléculas de surfactante también moléculas de agua como es nuestro caso. Por otra parte, se debe tener en cuenta una adecuada elaboración de la caja de simulación que se desee replicar ya que, si el sistema contiene por lo menos una molécula está afuera de los límites de la caja o se extiende por la caja y está unida a sí misma a través de un límite periódico la herramienta de réplica no se podrá utilizar. La elaboración de cajas de simulación que contengan las moléculas necesarias para las muestras a analizar se describen en el apéndice B (ver Apéndice B).

Apéndice B

Elaboración de cajas de simulación utilizando el software MEDEA

En MEDEA se puede construir estructuras desde cero o se pueden usar estructuras experimentales como plantillas o bloques de construcción. En el caso de diseño de moléculas, el software permite con una adecuada interfaz, elaborar cualquier molécula de interés y además, viene equipado con campos de fuerza predeterminados que ayudan, desde un punto de vista primario, a que el usuario realice con facilidad una caja de simulación que pueda ser útil llevar a cabo en el software donde se realizará la simulación, en este caso LAMMPS. El programa MEDEA incluye una extensión con LAMMPS, es decir, que al momento de realizar una caja de simulación con las posiciones de la molécula también se obtienen archivos de parámetros y un archivo de `input`, los cuales son esenciales para simular en LAMMPS. Los archivos necesarios antes mencionados para realizar una simulación en LAMMPS son: `structure.dat` (archivo que contiene las posiciones de las moléculas), `pairparameters.dat` (archivo que contiene los datos de cargas de átomos, energías pares, tamaños de enlaces, tamaños de átomos y los potenciales que se necesiten para describir el sistema) y un archivo `input.dat` (contiene características de lo que leerá LAMMPS tal es el caso de condiciones de frontera, estilo de átomos y enlaces que usará así como las propiedades que se calculará en la simulación, etc.) A continuación se describirán los pasos a seguir para realizar una caja de simulación teniendo en cuenta estos puntos:

1. Las moléculas de interés deben estar previamente realizadas en el software ME-

DEA las cuales deben estar en un archivo `.sci`.

2. Existen varios campos de fuerza predeterminados por MEDEA, tanto para moléculas orgánicas e inorgánicas, para compuestos metálicos, semiconductores, etc. Todos estos campos de fuerza se pueden visualizar desde la pestaña de MEDEA llamada “Forcefields”. Elegir el campo de fuerzas adecuado y que contenga la(s) molécula(s) de interés.

Una vez analizados los puntos previos procedemos a describir los pasos a seguir para la elaboración de la caja de simulación.

Paso 1.

En la pestaña de “file” desde la interfaz de MEDEA seleccionamos la opción de abrir (Ctrl+O), seleccionamos el recuadro de “file from disk” y nos dirigimos a la ubicación de la carpeta que contenga las moléculas con las cuales realizaremos las cajas. Repetimos tantas veces como moléculas necesitemos tener en la caja. En el caso de que se tenga moléculas con enlaces iónicos, se pueden cargar las moléculas individualmente, en nuestro caso, existe un contraión en el surfactante que es el Sodio, se diseña la molécula de surfactante sin el Sodio y después cargamos la molécula individual.

Paso 2.

Dado que ya tenemos las moléculas del sistema, ahora es momento de anexar el campo de fuerzas que contenga todas las moléculas que se han cargado previamente. En la pestaña de “Forcefields” seleccionamos la opción de “read” y a continuación nos dirigimos a la carpeta que contenga el campo de fuerzas a utilizar.

Nota: Si deseamos crear nuestro propio campo de fuerzas debemos tener en cuenta que debemos crear un `pairparameters.dat`, el caso del campo de fuerzas cargado en MEDEA principalmente no es el que ocuparemos en LAMMPS si no es necesario solamente para crear la caja de simulación. Sin embargo, debemos tomar en cuenta lo siguiente.

Los campos de fuerza existentes predeterminados por MEDEA tales como *opls*, *compass*, entre otros, poseen moléculas que pueden ser de nuestro interés y si en dado caso no encontramos nuestra molécula, podemos modificar parcialmente

el archivo por default que contiene MEDEA. Por ejemplo, los campos de fuerzas que contiene MEDEA tienen una estructura propia del programa, debemos ajustar alguno que contenga nuestra molécula de interés verificando en “*atom types*” que exista un enlace que describa nuestra molécula, de igual manera verificar la columna de “*connections*” ya que esa columna provee de los enlaces que pudiera tener cierto átomo, *connections* = 1 describe un enlace simple, *connections* = 2,3 describe un enlace doble o triple y *connections* = 0 describe que hay ausencia de enlace (tal es el caso de enlaces iónicos con carga y/o para gases nobles). Por simplicidad y puesto que se trabajará en LAMMPS, no se añaden cargas en éste pre-campo de fuerzas. Como se comentó previamente, en caso de tener moléculas con enlaces iónicos, se separa el catión y el anión en dos átomos distintos para realizar la caja. En el caso de estos para la elaboración de la caja se pueden elegir los gases nobles que no contienen conexiones, cualquier tipo de átomo se puede sustituir por uno de interés, solo se debe tener cuidado en modificarse sus propiedades como masa, tamaño y energía en el archivo `pairparameters.dat`.

Paso 3.

Una vez cargado las moléculas y el campo de fuerzas procedemos a realizar las cajas de simulación. Elegimos la pestaña de “*Builders*”, seguido de “*Amorphous Materials*” en la cual seleccionaremos el recuadro de “*add*” para añadir cada molécula que previamente se cargó en MEDEA (como se muestra en la figura B.1).

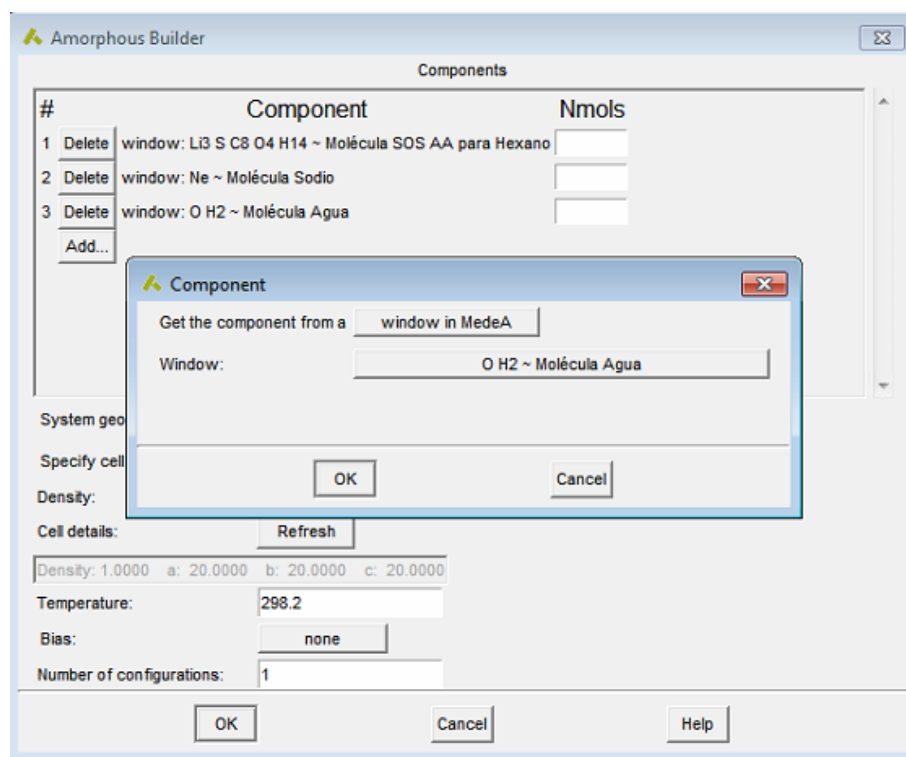


Figura B.1: Interfaz de MEDEA para cargar las moléculas.

Una vez cargadas las moléculas, se procede a indicar el número de moléculas de cada tipo en la columna de "Nmols". En el caso de la elaboración de algunas cajas de simulación particulares como el caso de obtener una caja rectangular o de alguna medida específica se procede a seleccionar el recuadro de "specify cell" como en la Figura B.2 en el cual para nuestro caso se utilizaron las opciones de "density" y "a,b,c" ya que se tomaron las siguientes condiciones: Dado que para concentraciones muy bajas se requiere un sistema con muchas moléculas, se puede optar por la opción de "a,b,c" donde modificamos las dimensiones de la caja para así, al momento de replicar, tengamos el número de moléculas necesario si el caso es que no tenemos un número cúbico exacto.

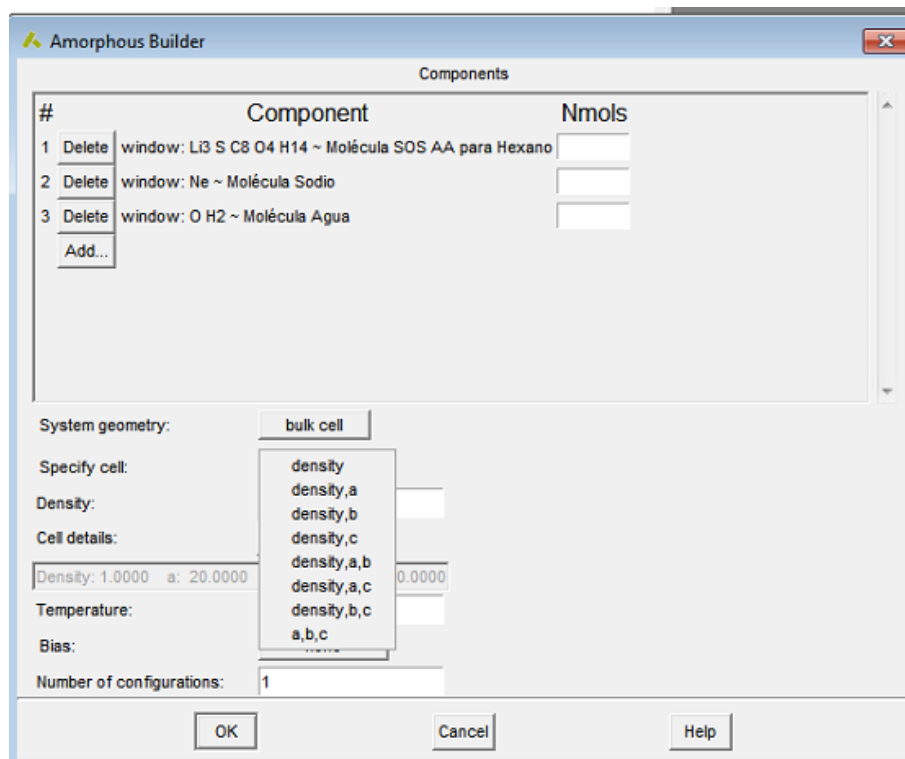


Figura B.2: Interfaz de MEDEA para indicar especificaciones de creación de caja de simulación.

Para el caso de “*density*”, se debe tener en cuenta que para sistemas que contengan moléculas con algún anillo en su estructura, la densidad que se debe indicar está entre 0.4-0.6 y para sistemas sin anillos la densidad puede variar entre 0.6-1 siendo 0.6 para moléculas de gran tamaño. Las siguientes opciones son la temperatura, la cual, por default está en unidades absolutas (Kelvin). En la parte inferior existe un recuadro de “*Number of configurations*” la cual provee un número de cajas dado con una configuración aleatoria de posiciones de las moléculas, así que, si elegimos un número al azar, por ejemplo 2, nos realizará 2 cajas de simulación con el número indicado de moléculas con las dimensiones indicadas. Después de haber realizado lo anterior se selecciona la opción de “*OK*”.

Paso 4.

Una vez obtenidas las diversas configuraciones deseadas del sistema se procede a un paso importante para el proceso. Se debe hacer un chequeo de las cajas para observar si existe una molécula que se encuentra por fuera de los límites de la caja en

todas sus caras, de haber alguna molécula con alguno de sus átomos por fuera (como en la figura B.3) se procede a seleccionar la caja y dar click derecho y seleccionar la opción de “*Edit in molecular builder*”, para mostrar las dimensiones de la caja se selecciona la caja y se da click en *edit > showbuilderpanel > cell > showcell*.

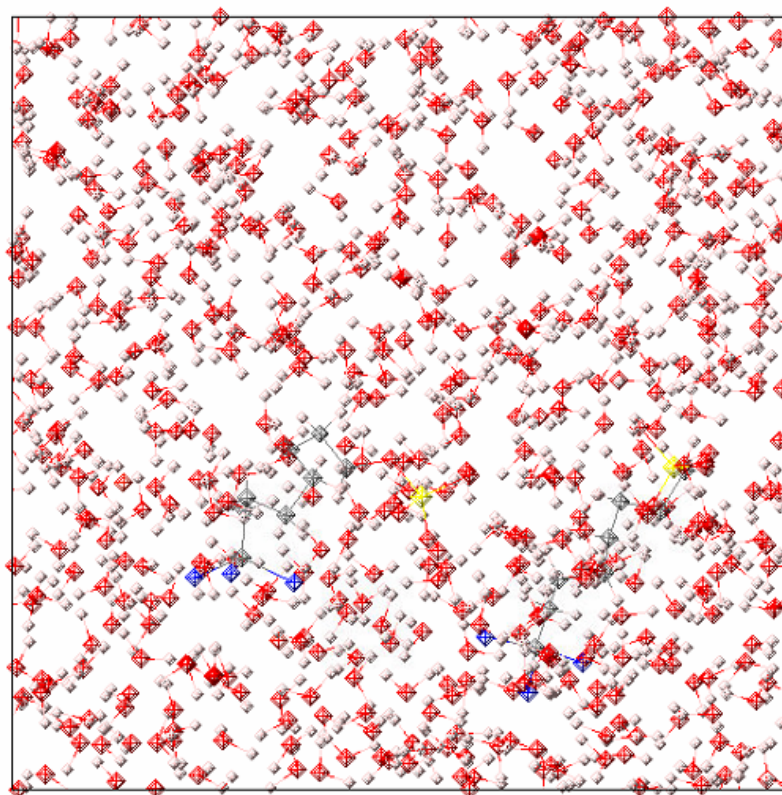


Figura B.3: Interfaz de MEDEA para realizar caja de simulación sin traslape de átomos.

En dado caso de que algún átomo se haya salido de la caja, en la pestaña de “cell” se encuentran las opciones de a, b y c que son las dimensiones de la caja, en estas opciones se trata de ajustar la caja para que todos los átomos queden dentro de la caja, es decir, si nosotros aumentamos en “a” una unidad porque algún átomo se salió en la dimensión “a”, tenemos que añadir la unidad con el resto de las dimensiones en el caso de que la caja que deseemos sea cúbica (dimensiones iguales). Se debe tener cuidado de solamente aumentar lo necesario de modo que no haya huecos grandes en la caja sin átomos, ya que al correr la simulación nos puede acarrear errores. Y viceversa, si existe por lo menos un átomo fuera de la caja, también se

generan errores al momento de replicarla en LAMMPS. También cabe mencionar que si existen moléculas que se salen de la caja en su totalidad podemos cerrar la pestaña de esa caja y continuar con alguna otra configuración elaborada y si no, regresamos al paso 3.

Después de haber analizado la caja y observar que todos los átomos están dentro de la caja elaborada seguiremos con el paso de crear periodicidad en la caja en todas las direcciones, damos click derecho sobre la caja y seleccionamos la opción “*create periodic copy*”.

Paso 5.

Una vez obtenida la caja los pasos siguientes son esenciales para obtener el archivo `structure.dat` que se necesita para correr la simulación en LAMMPS. Se da click derecho y se selecciona la opción de “*FF Find atom types*” para que MEDEA busque todos los átomos que están en la caja de simulación que se encuentran en el campo de fuerzas utilizado. Una vez seleccionado se da click derecho y se selecciona la opción de “*FF Find charges*”.

Paso 6.

Finalizamos la elaboración de las cajas de simulación en MEDEA con la obtención del archivo de estructura para LAMMPS. En la pestaña de LAMMPS damos click en “*run*” y procedemos a seleccionar algunas opciones que se encuentran en la parte derecha de la ventana. Seleccionamos “*Start*” y después “*LAMMPS: Molecular Dynamics and Statics*” como se aprecia en la figura B.4.

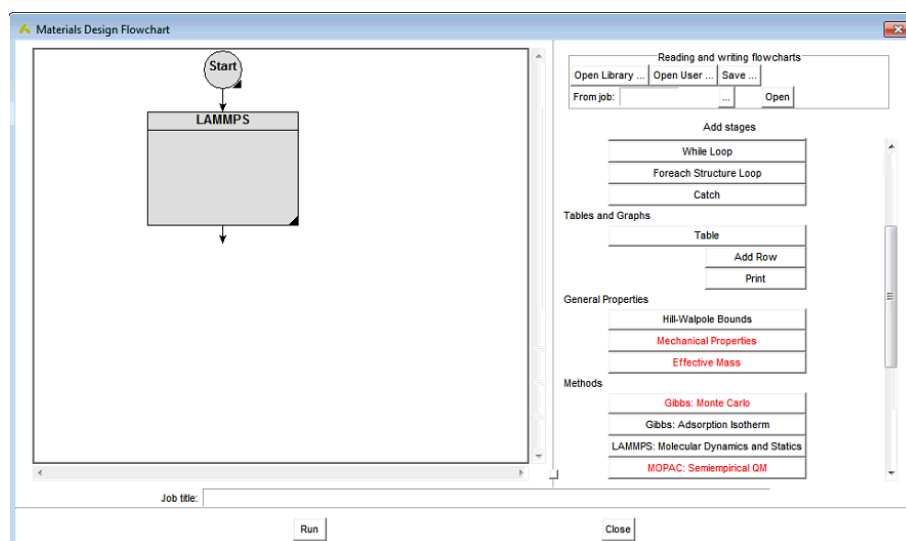


Figura B.4: Interfaz de MEDEA para vincular con LAMMPS para obtener el archivo de entrada para LAMMPS.

Se da doble click sobre el recuadro gris sobre la izquierda que dice “LAMMPS”. Nos arrojará otra ventana que tiene un menú de nuevo en la parte derecha, en la cual seleccionaremos opciones de simulación que nos arrojará en un archivo input. Seleccionamos “*Start*”, después “*initialize LAMMPS*” seguido de “*minimize*” y “*initialize velocities*” y finalmente el tipo de ensamble, el cual para nuestro caso se inicializa una simulación con un ensamble NPT para ajustar la caja en un tiempo determinado a un volumen, seleccionamos la opción “*NPT ensemble*”. Una vez hecho lo anterior se edita la opción de “*initialize velocities*” dando click en el recuadro y modificando la temperatura a la de interés. Adicional a esto se modifica de la misma manera la opción de “*NPT ensemble*” con la temperatura y presión deseada, en este caso el ensamble es a temperatura y presión constantes, por lo tanto, se edita la temperatura y presión con los mismos valores iniciales y finales. Tener en cuenta las unidades. Como último paso se modifica el tiempo de simulación para obtener el archivo de estructura. Se elige un valor de manera arbitraria para el tiempo de simulación, por recomendación damos un valor bajo de 10 ps en “*time*” y el paso de integración debe de estar acorde con el que se utilizará en la simulación, el cual para nuestro caso es de 2 fs como se observa en la figura B.5. Se selecciona “OK” en la ventana y en la anterior le damos un nombre al archivo en la opción de “*job title*”

y se da “run”. Automáticamente MEDEA comienza a correr la caja de simulación el tiempo deseado.

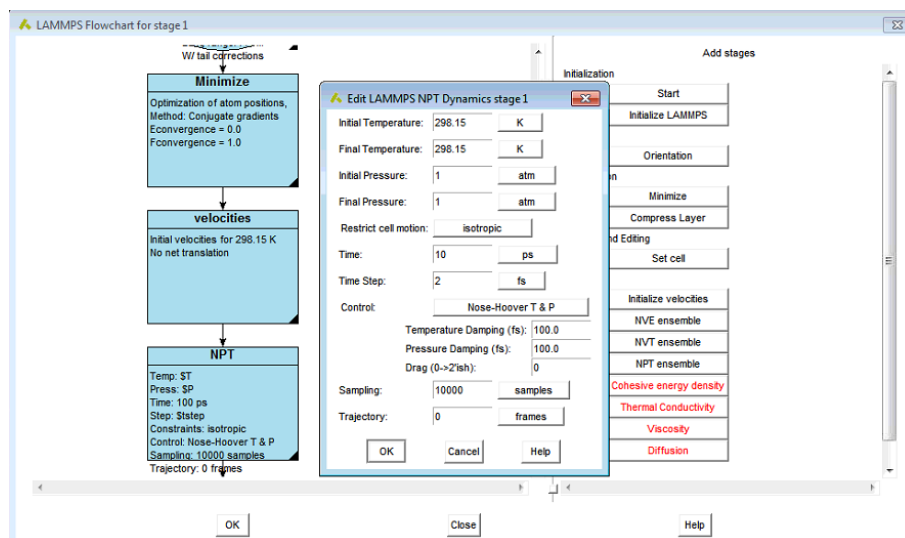


Figura B.5: Interfaz de MEDEA con vínculo de LAMMPS para la creación de la caja de simulación.

Paso 7.

Para la obtención del archivo de estructura nos vamos a la pestaña en la ventana inicial que indica “Job control” y seleccionamos “view and control Jobs”. A continuación nos arroja un enlace en internet con los trabajos previamente realizados, damos click en “Jobs” y nos muestra como última opción nuestro archivo con un número de trabajo en la columna “Job#”. A continuación nos vamos a la liga siguiente para visualizar nuestro archivo de estructura junto con un archivo de `pairparameters.dat` y un input inicial para comenzar editar y posteriormente a simular. `Equipo > C :> MD > 2.0 > Jobs > dir500 > #Job` (el job obtenido de internet) `> Stage1`, en este enlace nos mostrara algunos archivos de los cuales los importantes serán `input.dat`, `pariparameters.dat` y `structure.dat`.

Bibliografía

- [1] FENDLER J. H., FENDLER E. H., Catalysis in Micellar and Macromolecular systems, *Ed. Academic Press*, New York, 1975.
- [2] BUNTON C. A., NOME F., QUINA F. H., ROMSTED L. S., Ion Binding and Reactivity at Charged Aqueous Interfaces, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 24, p. 357-364, 1991.
- [3] PADHY S. K., PATNAIK P., TRIPATHY B. C., GHOSHA M. K., BHATTACHARYA I. N., Electrodeposition of manganese metal from sulphate solutions in the presence of sodium octyl sulphate, *Hydrometallurgy*, Vol. 165, p. 73-80, 2016.
- [4] ZHAO R., ZHANG L., ZHANG L., ZHAO S., YU J., Effect of the Hydrophilic-Lipophilic ability on dynamic interfacial tensions of alkylbenzene sulfonates, *Energy Fuels*, Vol. 24, p. 5048-5052, 2010.
- [5] FLETCHER P. D. I., REINSBOROUGH V. C., Effect of short-chained sodium alkylsulfate micelles on the kinetics of metal complex formation, *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 59, p. 1361-1367, 1981.
- [6] STORM S., JAKIBTORWEIHEN S., SMIRNOVA I., PANAGIOTOPOULOS A. Z., Molecular dynamics simulation of SDS and CTAB micellization and prediction of partition equilibria with COSMOmic, *Langmuir*, Vol. 29, p. 11582-11592, 2013.
- [7] ZANA R., Dynamics of surfactant self-assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases, *Surfactant Science Series*, Vol. 125, p. 12-16, 2005.

- [8] SIDDIQUI U. S., GHOSH G., DIN K., Dynamic light scattering studies of additive effects on the microstructure of aqueous gemini micelles, *Langmuir*, Vol. 22, p. 9874-9878, 2006.
- [9] SHAH S. S., SHAH S. W. H., NAEEM K., SOMASUNDARAN P., HUBBARD A., Surfactant-Dye Aggregate, *Encyclopedia of surface and colloid science*, Vol. 1, Marcel Dekker, No. 6082, 2006.
- [10] DOMÍNGUEZ A., GONZÁLEZ N., IGLESIAS E., MONTENEGRO L., Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques, *Journal of Chemical Education*, Vol. 74, No. 10, 1997.
- [11] INGRAM T., STORM S., KLOSS L., MEHLING T., Prediction of Micelle/water and Liposome/water Partition Coefficients Based on Molecular Dynamics Simulations, COSMO-RE, and COSMOmic, *Langmuir*, Vol. 29, p. 3527-3537, 2013.
- [12] MEHLING T., INGRAM T., STORM S., BOBE U., LIU F., Estimation of LPC/water partition coefficients using molecular modeling and micellar liquid chromatography, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 431, p.105-113, 2013.
- [13] ROSEN M. J., KUNJAPPU JT., Surfactants and Interfacial Phenomena, *J. Wiley and Sons*, New York, 1989.
- [14] SHAH S. S., JAMROZ N. U., SHARIF Q. M., Micellization parameters and electrostatic interactions in micellar solution of sodium dodecyl sulfate (SDS) at different temperatures, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 178, p. 199-206, 2001.
- [15] HARTLEY G. S., Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts. A Study of Micelle Formation, *Ed. Herman, Paris*, 1936.
- [16] MYERS D., Surfactant Science and Technology, *VCH Publ. Inc.*, Weinheim, Germany, 1988.

- [17] MOROI Y., *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*, Plenum Press, New York, 1992.
- [18] MUKERJEE P., MYSELS K. J., *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*, National Bureau of Standards, 1971.
- [19] CHAKRABORTY T., CHAKRABORTY I., GHOSH S., The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol.4, p. 265-270, 2011.
- [20] CHANDLER D., Review article interfaces and the driving force of hydrophobic assembly, *Nature*, Vol. 437, p. 640-647, 2005.
- [21] GHOSH K. K., BAGHEL V., Micellar properties of benzyldimethyldodecylammonium bromide in aquo-organic solvent media, *Indian Journal of Chemistry*, Vol.47 A, p. 1230-1233, 2008.
- [22] PERGER T., BESTER-ROGAC M., Thermodynamics of micelle formation of alkyltrimethylammonium chlorides from high performance electrical conductivity measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 313, p. 288-295, 2007.
- [23] CHRISTIAN S. D., TUCKER E. E., LANE E. H., Precise Vapor Pressure Measurements of the Solubilization of Cyclohexane by Sodium Octyl Sulfate and Sodium Octyl Sulfate Micelles, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 84, p. 423-432, 1981.
- [24] CAILLET C., HEBRANT M., TONDRE C., Sodium Octyl Sulfate/Cetyltrimethylammonium Bromide Catanionic Vesicles: Aggregate Composition and Probe Encapsulation, *Langmuir*, Vol. 16, p. 9099-9102, 2000.
- [25] BRASHER L. L., HERRINGTON K. L., KALER E. W., Electrostatic Effects on the Phase Behavior of Aqueous Cetyltrimethylammonium Bromide and Sodium Octyl Sulfate Mixtures with Added Sodium Bromide, *Langmuir*, Vol. 11, p. 4267-4277, 1995.

- [26] YATCILLA M. T., HERRINGTON K. L., BRASHER L. L., KALER E. W., CHIRUVOLU S., ZASADZINSKI A., Phase Behavior of Aqueous Mixture of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) and Sodium Octyl Sulfate (SOS), *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, p. 5874-5879, 1996.
- [27] FU J., CAI Z., GONG Y., O'REILLY S. E., HAO X., ZHAO D., A new technique for determining critical micelle concentrations of surfactants and oil dispersants via UV absorbance of pyrene, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, Vol. 484, p. 1-8, 2015.
- [28] EVANS H. C., Alkyl sulphates. Part I. Critical Micelle Concentrations of the Sodium Salts, *Journal of chemical society*, p. 579-586, 1956.
- [29] OTTAVIANI M. F., BAGLIONI P., MARTINI G., Micellar Solutions of Sulfate Surfactants studied by electron spin resonance of Nitroxide Radicals, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 87, p. 3146-3153, 1983.
- [30] GODDARD E. D., BENSON G. C., Conductivity of Aqueous Solutions of Some Paraffin Chain Salts, *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 35, p. 986-991, 1957.
- [31] VAN OS N. M. HAAK J. R. RUPERT L. A. M. , Physico-Chemical properties of selected anionic, cationic and noionic surfactants, *Ed. Elsevier Science*, p. 14, 2012.
- [32] CHEN J. HAO J., Molecular dynamics simulation of cetyltrimethylammonium bromide and sodium octyl sulfate mixtures: aggregate shape and local surfactant distribution, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 15, p. 5563-5571, 2013.
- [33] ROSEN M. J., Surfactants and interfacial phenomena, *J. Wiley & sons*, 5ta edición, p.86, 1978.
- [34] LEBECQUE S., CROWET J. M., NASIR M. N., DELEU M., LINS L., Molecular dynamics study of micelles properties according to their size, *Journal of molecular graphics and modelling*, Vol. 72, p. 6-15, 2017.
- [35] HAILE J., Molecular Dynamics Simulation, *J. Wiley & Sons.*, 1992.

- [36] FRENKEL D. AND SMIT B., Understanding Molecular Simulation, *Academic Press*, 2nd Edition, 2002.
- [37] SAMMALKORPI M., KARTTUNEN M., HAATAJA M., Structural properties of ionic detergent aggregates: A large-scale molecular dynamics study of sodium dodecyl sulfate, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 11, p. 11722-11733, 2007.
- [38] MACIAS-JAMAICA R. E., CASTREJÓN-GONZÁLEZ E. O., GONZÁLEZ-ALATORRE G., ALVARADO J. F. J., DÍAZ-OVALLE C. O., Molecular models for sodium dodecyl sulphate in aqueous solution to reduce the micelle time formation in molecular simulations, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 274, p. 90-97, 2019.
- [39] JORGENSEN W. L., MAXWELL D. S., TIRADO-REYES J., Development and testing of the OPLSS All-Atom Force Field on conformational energetics and properties of organic liquids, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 118, p. 11225-11236, 1996.
- [40] JORGENSEN W. L., CHANDRASEKHAR J., MADURA J. D., IMPEY R. W., KLEIN M. L., Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 79, p. 926-935, 1983.
- [41] FUENTES-AZCATL R., ALEJANDRE J., Non-polarizable force field of water based on the dielectric constant: TIP4P/ ϵ , *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 118, p. 1263-1272, 2014.
- [42] CANONGIA J. N., PÁDUA A. A. H., SHIMIZU K., Molecular force Field for ionic liquids IV: Trialkylimidazolium and Alkoxy carbonyl-Imidazolium cations; Alkylsulfonate and Alkylsulfate anions, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 112, p. 5039-5046, 2008.
- [43] SIU S. W. I., PLUHACKOVA K., BOCKMANN R. A., Optimization of the OPLS-AA force field for long hydrocarbons, *Journal of Chemical Theory and Computation*, Vol. 8, p. 1459-1470, 2012.

- [44] ISRAELACHVILI J. N., Intermolecular and Surface Forces, *3ra. Edición, Ed. Academic Press*, p. 504-510, 2011.
- [45] ADAMSON A. W., GAST A. P., Physical Chemistry of surfaces, *5ta. Edición, J. Wiley & Sons*, p. 93, 1990.
- [46] CHEN L-J., LIN S-Y., HUANG C-C. AND CHEN E-M., Temperature dependence of critical micelle concentration of polyoxyethylenated non-ionic surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 135, p. 175-181, 1998.
- [47] PLIMPTON S., Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *Journal of Computational Physics*, Vol. 117, p. 1-19, 1995.
- [48] RYCKAERT J.P., CICCOTTI G., BERENDSEN H. J. C., Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes, *Journal of Computational Physics*, Vol. 23, p. 327-341, 1977.
- [49] SALANIWAL S., CUI S. T., COCHRAN H. D., CUMMINGS P. T., Molecular Simulation of a Dichain Surfactant/Water/Carbon Dioxide System. 1. Structural Properties of Aggregates, *Langmuir*, Vol. 17, p. 1773-1783, 2001.
- [50] MACIAS-JAMAICA R.E., Análisis estructural de micelas de SDS en solución acuosa mediante Dinámica Molecular, Tesis de Doctorado, 2019, Tecnológico Nacional de México Campus Celaya, Guanajuato, México.
- [51] GUTIÉRREZ, G., Elementos de simulación computacional; Dinámica Molecular y método de Monte Carlo, *Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Física*, 2001.
- [52] MEDEA; MATERIALS DESIGN, MEDEA 2.15.9: MATERIALS EXPLORATION AND DESIGN ANALYSIS, versión 2.15.9; Materials Design Inc, 2014.
- [53] TARDAJOS-RODRIGUEZ G., ALCARAT-SOSPEDRAE., Coplejos de inclusión de ciclodextrinas en medios micelares, Universidad Complutense de Madrid, Tomo I, Madrid, 1992.

- [54] DONG R., HAO J., Complex Fluids of Poly(oxyethylene) Monoalkyl Ether Nonionic Surfactants, *Chemica Reviews*, Vol. 110, p. 4978-5022, 2010.
- [55] VERLET L., Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Physical Review*, Vol. 159, p. 98-102, 1967.
- [56] ALLEN M. P., TILDESLEY D. J., Computer Simulation of Liquids, *Oxford University Press*, 2da Edición, p. 48-50, 2017.