

## 8

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA ESTRUCTURA  
Y COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS ACUOSAS  
DE 10-UNDECENOATO DE SODIO-  
BROMURO DE DODECILTRIMETILAMONIO****8.1 INTRODUCCIÓN**

---

Con la finalidad de comprender mejor el comportamiento de las mezclas catiónicas estudiadas en esta Tesis, se realizó, en colaboración con la Dra. María Luján Ferreira, un modelamiento molecular de las mezclas de 10-undecenoato de sodio (SUD) con bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) y de undecanoato de sodio (SUDECA) con DTAB con fines comparativos, para diferenciar los efectos de las interacciones electrostáticas de las causadas por la presencia o ausencia del doble enlace en uno de los componentes de la mezcla.

La modelamiento computacional fue realizada por la Dra. Ferreira, mientras que el análisis fisicoquímico, la aceptación o rechazo de los resultados de acuerdo con su coherencia con la estructura de agregados de surfactantes (por ejemplo, no son aceptables agregados con huecos internos, ni con grupos polares sumergidos en la región hidrocarbonada), la interpretación de los resultados computacionales y su correlación con los experimentales, fue realizada por la autora de la tesis.

Conocer las fuerzas de interacción que gobiernan el comportamiento de la fase es de crucial importancia para mejorar la comprensión de las interacciones en las mezclas de surfactantes y el desarrollo de usos más eficientes de estas mezclas. Los principales trabajos

---

de la literatura han sido dedicados a las interacciones electrostáticas, pero no se ha estudiado mucho sobre interacciones hidrofóbicas / hidrofílicas y estéricas.

En los capítulos anteriores se demostró que la presencia del doble enlace en la cadena alquílica de un componente de la mezcla, otorga propiedades que no estaban contempladas en las teorías de mezclas de surfactantes [1, 2, 3, 4]. También, la presencia del doble enlace y su interacción con el agua explica el comportamiento de la polimerización en diferentes microestructuras (micelas, mesofase laminar o hexagonal) de surfactantes polimerizables [5,6].

El mecanismo molecular que produce hidrofobicidad es uno de los más importantes que determina la estabilidad termodinámica de proteínas globulares, micelas y membranas biológicas. La hidrofobicidad es usualmente medida por los cambios de energía libre de Gibbs transfiriendo una molécula de soluto no polar desde un solvente no acuoso al agua [7]. Los cambios en la energía de hidratación de Gibbs son mayores y positivos para hidrocarburos alifáticos, pero son negativos para hidrocarburos aromáticos. En el caso de la hidratación de hidrocarburos alifáticos, la entalpía y entropía de reorganización del solvente se compensan entre ellas tanto que el cambio de energía libre debido a la reorganización del solvente es pequeño [7, 8]. Cuando la molécula de soluto es polar y puede formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua en la capa de hidratación, esas moléculas de agua de hidratación forman también un enlace de hidrógeno débil con las que están en el seno del agua. Por lo tanto, la energía de interacción solvente – solvente aumenta considerablemente incluso cuando la energía vinculada a cada molécula del solvente permanece sin cambios. La entropía de reorganización del solvente es comparable en magnitud con el cambio de la energía total vinculada a las moléculas del solvente y no solamente con el cambio en la energía de interacción solvente – solvente.

Hay pocos estudios teóricos sobre la interacción del agua con compuestos aromáticos, insaturados y ácidos grasos o sus sales en microestructuras de surfactantes. Incluso para el benceno existe una controversia acerca de la naturaleza de las interacciones con el agua. El grupo de Leed ha desarrollado varios estudios sobre este tema [7, 8]. Estos autores estudiaron la naturaleza de la interacción  $\pi$ -H en complejos eteno- $H_2O$ , benceno- $H_2O$  y benceno- $(H_2O)_2$ . El análisis demostró que el cambio de energías de repulsión juega un rol crucial en el gobierno de las energías y preferencias geométricas de estos complejos. Las energías de dispersión son importantes para describir el enlace  $\pi$ -H. En estudios teóricos del benceno dimérico se encontró una mezcla de los enlaces  $\sigma$ -H y  $\pi$ -H. Por lo tanto, la tarea de modelar

---

esas interacciones no es fácil debido a la falta de un adecuado potencial superficial [8]. Se realizaron estudios utilizando la dinámica molecular de la hidratación de benceno y esto mostró que las moléculas de agua se unen fuertemente con un enlace hidrógeno orientado a la cara plana del anillo del benceno. Un mapa de alta resolución de la estructura del agua alrededor del benceno y ciclohexano reveló detalles de posición preferencial del agua no resuelto por otros métodos. Las caras del benceno son diferentes debido a la carga negativa localizada, cada cara actúa como enlace de hidrógeno aceptor de una molécula de agua, aumentando la solubilidad del benceno en agua [9]. Otro trabajo sobre la interacción de un dímero de agua con sistemas- $\pi$  estableció dos propiedades diferentes: las frecuencias de estiramiento y curvamiento de los sistemas- $\pi$  son los indicadores más exactos de la naturaleza de interacción que prevalecen entre dímeros de agua ((H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>) y los sistemas- $\pi$ . La consideración de las fuerzas intermoleculares de van der Waals en la interacción resultó una aproximación útil al estudio del problema para reproducir las energías vinculadas al dímero con el sistema- $\pi$  [10].

Se han llevado a cabo simulaciones dinámicas en sistemas con micelas de surfactantes iónicos pero no se han realizado estudios a grandes escalas de tiempo. Se estudió el comportamiento del surfactante dodecilsulfato de sodio (SDS) [11, 12]. Se encontró por simulación dinámica que la micela compuesta por 60 monómeros de SDS y 7579 moléculas de agua es estable. La micela no es completamente esférica pues tiene componentes elipsoidales, los monómeros no están perfectamente ordenados alrededor del centro de la micela. El estado líquido del interior de la micela permite el movimiento torsional por el cual las cadenas hidrocarbonadas se orientan hacia distintas direcciones hacia el centro del núcleo hidrocarbonado o hacia fuera del mismo mientras se asocian con otras cadenas. El radio promedio de la micela fue de 2.2 nm [13]. Actualmente la hidratación hidrofóbica es objeto de numerosas investigaciones [14], también lo son las sales de ácido carboxílico como parte de sistemas de surfactantes [15]. Los autores de esos trabajos evaluaron dos metodologías que se acercan al estudio de líquidos complejos por simulaciones computacionales. Concluyeron que hay otras características que deben ser evaluadas para validar los protocolos de simulación. Se puede obtener información estructural y dinámica confiable por simulación, ya que esto complementa los datos experimentales porque provee información a intervalos de tiempo y distancia que no se pueden alcanzar experimentalmente. También incluyeron resultados *ab initio* de la interacción entre los dímeros sodio – agua y sodio – propanoato. Sin embargo ellos calcularon solo los parámetros de mínimo de energía y el perfil de la energía

---

potencial de las interacciones a nivel del dímero. Este capítulo se enfoca en las interacciones de van der Waals y no enlazantes (es decir, donde no se forman enlaces covalentes), y en este sentido, los resultados *ab initio* no son considerados porque no se esperan resultados cuantitativos.

Para obtener un mejor conocimiento de lo hallado experimentalmente e informado en capítulos anteriores, se realizó una simulación computacional modelando la estructura de las micelas mezcladas teniendo un componente con un doble enlace en su cadena alquílica, el 10 undecenoato de sodio (SUD) y el otro con una cadena saturada, el bromuro de dodeciltrimetilamonio. Se modeló el sistema usando el método semiempírico MM2 y el método semiempírico PM3. Para determinar el efecto de la presencia de agua en la estructura de los agregados, se modelaron mezclas con y sin agua. El efecto del doble enlace en los sistemas SUD – DTAB se comparó con las interacciones en el sistema DTAB – undecanoato de sodio (SUDECA).

## 8.2 TEORIA

---

Se utilizó el programa Chem 3D (de Cambridge Soft, versión 5.0) que emplea la modificación de campo de fuerzas Allinger MM2. El método MM2 proporciona un valor de energía estérica que es una aproximación muy inexacta de la energía total. En todos los casos se consideran los átomos como esferas rígidas y se calculan las interacciones usando ciertas funciones. La principal adición al campo de fuerzas Allinger MM2 es un término que considera la interacción carga dipolo, un término cuártico de estiramiento elevado, límites para los términos electrostáticos y de van der Waals con una función polinomial de quinto orden, que realiza cálculos de sistemas  $\pi$  cuando son necesarios y restricciones torsionales y no enlazantes. Otro método utilizado en este capítulo es PM3, este método provee la entalpía estándar de formación  $\Delta H_f^\circ$  basada en una aproximación semiempírica para la solución del Hamiltoniano.

Aunque el sistema micelar es complejo, el estudio de la interacción micela – agua se puede separar en varias partes. Las interacciones locales son importantes para entender la naturaleza del enlace y esto se estudia por el método semiempírico MM2 y por niveles de teoría *ab initio* con diferentes grados de complejidad y aplicación, dependiendo de considerar o no el solvente. Las interacciones globales deben ser consideradas en el análisis del efecto de

---

miles de moléculas de agua. Sin embargo, todas las interacciones están condicionadas por la adición de interacciones de par de corto y largo alcance. La estructura inicial del modelo afecta los resultados. Es necesario conocer las interacciones locales para proponer una estructura inicial coherente y así poder modelar luego estructuras mayores. Estas situaciones aplicadas a diferentes niveles de complejidad se informan en las referencias [16, 17, 18].

Para el estudio de modelos pequeños se obtienen diferentes tendencias de interacciones locales. Si se incrementa el tamaño del modelo, considerando un mayor número de moléculas, se debe tratar el efecto del tamaño. Pero las interacciones locales son muy útiles para proponer las primeras suposiciones para la simulación y para entender una tendencia general que se encuentre bajo ciertas condiciones.

Así se estudiaron diferentes sistemas, primero se consideró una olefina terminal: etileno, propileno y 1-buteno interactuando con uno a tres dímeros de agua. Luego se analizó 2-buteno (cis y trans), también se realizaron estudios con alquenos más largos y ácidos carboxílicos insaturados y sus interacciones con el agua.

Las comparaciones presentadas en este capítulo incluyen las estructuras de undecenoato de sodio (SUD) - bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) estudiadas por separado o en diferentes conformaciones de interacciones, simulando las posibles estructuras que se pueden encontrar en las micelas y otras microestructuras en soluciones acuosas diluidas. Las configuraciones se analizaron con o sin contacto con el agua. También se hicieron estudios a cerca del rol de la energía del enlace de hidrógeno en la interacción de hidrocarburos insaturados con agua y en ácidos grasos/surfactantes, incluyendo los contraiones, con agua. El método PM3 considera principalmente los efectos electrónicos en lugar de los efectos estéricos, mientras que estos últimos son contemplados por el método MM2.

Utilizando el mismo número de átomos y bajo ciertas restricciones, el método da resultados que pueden ser comparados cualitativamente con los obtenidos experimentalmente. Se evaluaron posibles conformaciones que responden al trabajo experimental y en éstas se basaron los modelos estudiados en este capítulo. Los modelos propuestos no son los únicos posibles, los seleccionados son los que concuerdan con la evidencia experimental y con el conocimiento general de la estructura de agregados de surfactantes. Se analizaron diferentes geometrías de micelas considerando las proporciones de ambos componentes para así obtener distintas estructuras e interacciones. La evidencia experimental disponible es suficiente para diseñar un modelo.

---

### 8.3 EXPERIMENTAL

---

El sistema SUD – DTAB ha sido ampliamente estudiado en los capítulos anteriores, y los resultados son resumidos aquí para mejor comprensión del estudio. El sistema es altamente no ideal, con la presencia de micelas y la aparición de un coacervato en determinadas proporciones cuando el potencial  $\zeta$  tiende a cero [19]. Las micelas tienen una composición preferencial de SUD de 0.37 (en fracción molar). Esto también corresponde al mínimo en el valor del parámetro de interacción  $\beta_M$ , al mínimo de la energía libre de micelización en exceso  $\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$  y a la estabilización del coeficiente de actividad del SUD [3]. Este comportamiento fue atribuido a la presencia del doble enlace en el extremo distal de la cadena hidrocarbonada del SUD, que tiene cierta afinidad con el agua, pudiendo formar enlaces de H entre ésta y los electrones  $\pi$  del doble enlace terminal. Esto hace que dicho extremo se sitúe preferentemente en la interfaz micela-agua, alterando la curvatura de dicha interfaz, lo que favorece la formación de micelas en lugar de un cristal líquido laminar o de un precipitado cristalino [3]. En los capítulos anteriores se comprobó que las cadenas completamente saturadas del DTAB se sitúan totalmente en el interior de las micelas, dejando la interfaz núcleo hidrocarbonado micelar / agua a los grupos  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  del SUD, esto produce un comportamiento no ideal del volumen molar parcial que ha sido explicado por la interacción entre los electrones  $\pi$  del doble enlace y el agua [4].

### 8.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

#### 8.4.1 INTERACCIÓN ENTRE HIDROCARBURO INSATURADO – AGUA

La Tabla 8.1 presenta los resultados obtenidos para la interacción entre agua e hidrocarburos insaturados de diferentes longitudes y también ácidos grasos. Los resultados se ven influenciados por la longitud del hidrocarburo y la ubicación del doble enlace (interno o terminal). Si se compara etileno con propileno y 1- buteno resulta de gran importancia la longitud de la cadena y el número de hidrocarburos que interacciona con el agua. Se puede ver que las interacciones son más importantes en términos electrónicos ya que resultan más fuertes cuando la minimización se realiza por el procedimiento 2: minimización MM2 y PM3 en secuencia. Se pensó que el efecto neto podría ser una repulsión estérica, pero aumentando

---

la cantidad de agua ocurre una disminución de esta repulsión y se hace más eficiente el enlace hidrógeno con el doble enlace. El valor más bajo obtenido para la interacción está cerca de -46 kJ/mol, que es cercano a los valores obtenidos comúnmente para enlace hidrógeno.

**Tabla 8.1**

Entalpía de formación en kJ/mol para interacciones entre agua – hidrocarburos.

(1) Minimización MM2 y PM3 en el mínimo obtenido. (2) Minimización MM2 y PM3 en secuencia.

<i>Configuración</i>	<i>(1) MM2 + (PM3)</i>	<i>(2) PM3</i>
<b>Dímero Agua</b>	- 443.1	- 473.2
<b>Etileno</b>	70.7	69.5
Dímero Agua – 1-Etileno	- 367.7 (+ 4.6)	- 401.2 (+ 2.9)
Dímero Agua – 2-Etileno	- 1230.5 (+ 12.1)	- 346.9 (- 15.1)
Dímero Agua – 3-Etileno	- 223.8 (- 0.4)	- 280.7 (- 3.3)
<b>Propileno</b>	28.1	26.8
Dímero Agua – 1-Propileno	- 409.6 (+ 5.4)	- 444.8 (+ 1.7)
Dímero Agua – 2-Propileno	- 382.2 (+ 4.01)	- 429.3 (- 9.6)
Dímero Agua – 3-Propileno	- 352.3 (+ 6.44)	- 420.2 (- 27.3)
<b>1-Buteno</b>	8.78	5.9
Dímero Agua – 1-Buteno	- 429.3 (+ 5.0)	- 465.3 (+ 2.1)
Dímero Agua – 2,1-Buteno	- 425.5 (- 0.42)	- 482.0 (- 20.5)
Dímero Agua – 3,1-Buteno	- 418.4 (- 2.1)	- 450.0 (- 44.4)
<b>Cis-2-Buteno</b>	- 8.8	- 15.1
Dímero Agua – 1-cis-2-Buteno	- 444.3 (+ 7.5)	- 480.7 (+ 7.5)
Dímero Agua – 2-cis-2-Buteno	- 462.3 (- 1.7)	- 515.9 (- 12.5)
Dímero Agua – 3-cis-2-Buteno	- 444.9 (24.6)	- 544.3 (- 25.9)
<b>Trans-2-Buteno</b>	- 13.6	- 16.0
Dímero Agua – 1-trans-2-Buteno	- 452.3 (+ 2.3)	- 486.6 (+ 0.92)
Dímero Agua – 2-trans-2-Buteno	- 461.5 (+ 8.8)	- 528.4 (- 25.5)
Dímero Agua – 3-trans-2-Buteno	- 475.3 (+ 8.58)	- 566.7 (- 45.6)

Notación: Dímero Agua – n molécula orgánica significa que un dímero de agua interactúa con n moléculas orgánicas. La diferencia entre las entalpías de formación y la suma de éstas de los componentes por separado se muestra entre paréntesis.

## 8.4.2 INTERACCIONES DE SUD-DTAB CON O SIN AGUA

Se analizaron diferentes configuraciones. Se estudió también el sistema undecanoato de sodio (SUDECA) – DTAB con fines comparativos.

### 8.4.2.1 Configuración 1

En esta configuración la molécula de jabón se curva para incluir su doble enlace en la capa polar, esto se muestra en la Figura 8.1. Se analizó con o sin contacto con agua.

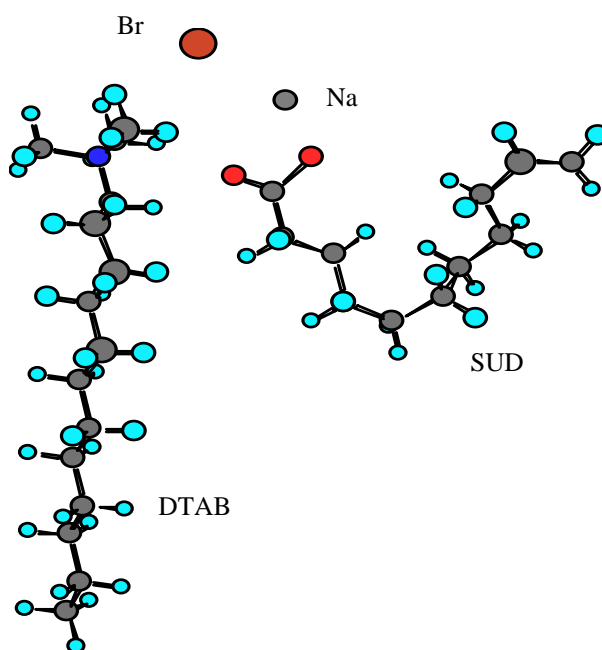


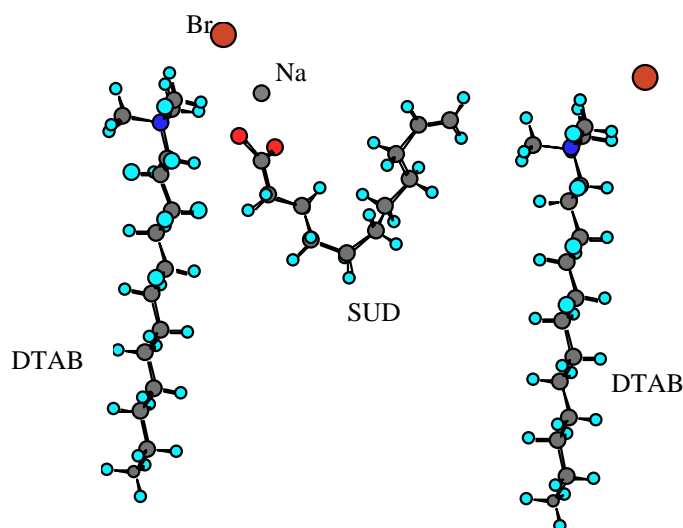
Figura 8.1 Configuración 1, complejo SUD – DTAB sin agua

#### 8.4.2.1.1 Configuración 1 sin agua

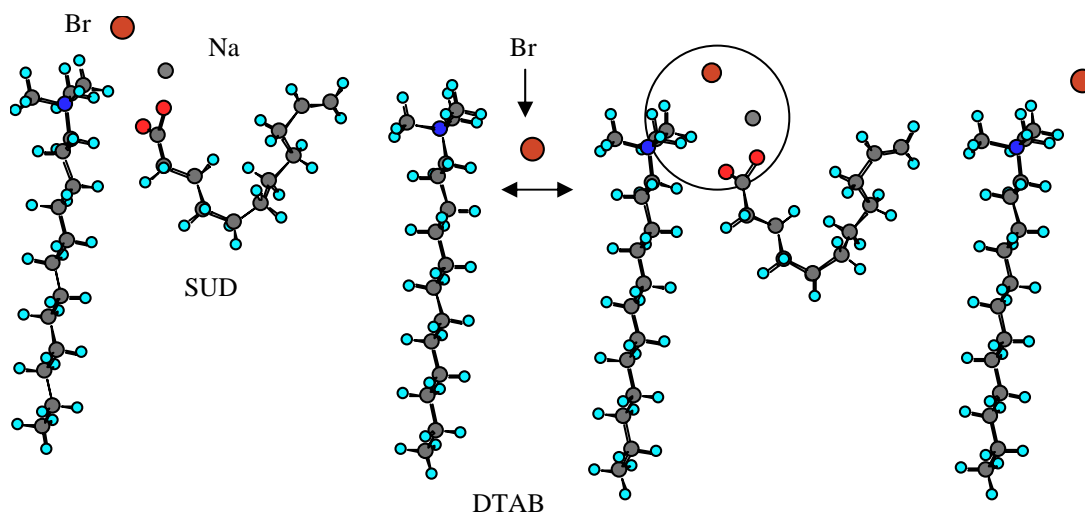
La Figura 8.1 muestra la configuración para el sistema mezclado SUD – DTAB sin contacto con agua en proporción 1:1, considerando al doble enlace terminal del SUD incluido en la capa polar, por lo tanto el SUD ocupa mas superficie micelar comparado con exponer solamente los grupos carboxilato. La contribución del DTAB a estabilizar el doble enlace terminal se determina considerando dos moléculas de DTAB por una de SUD. La Figura 8.2 presenta la posición de la segunda molécula de DTAB cerca del doble enlace del SUD y en la Figura 8.3 se puede observar el complejo SUD – DTAB en proporción 4:2. Si se analizan las dos últimas figuras puede verse claramente que ha cambiado la posición del contraión al interactuar con las cadenas del surfactante, observar la flecha en la Figura 8.3 y comparar la posición del bromuro en Figuras 8.2 y 8.3. La presencia de la segunda molécula de surfactante



hace que la posición del ión bromuro que proviene de la primera molécula de DTAB sea la más favorable entre cadenas, balanceando las cargas positivas, mientras que el segundo ión bromuro y un ión sodio del SUD interactúan con la co-coordinación de la carga negativa del carboxilato, ver círculo en la Figura 8.3. Esta disposición otorga una estabilización adicional y probablemente genera una distribución de carga diferente.



**Figura 8.2** Configuración 1, complejo SUD – DTAB sin agua, proporción 1:2



**Figura 8.3** Configuración 1, complejo SUD – DTAB sin agua, proporción 2:4, mostrando el cambio de posición del ión bromuro.

En el capítulo anterior se vio que las medidas de potencial  $\zeta$  de las mezclas SUD – DTAB son más negativas que las esperadas de acuerdo a la composición de las micelas, lo cual fue explicado con la suposición de que los iones bromuro son capturados por las micelas,

aún si hay exceso de SUD. Esto se corresponde con los resultados computacionales de este capítulo.

La Tabla 8.2 resume los resultados obtenidos para la entalpía de formación de diferentes proporciones de la mezcla SUD - DTAB sin contacto con agua. Como se puede observar para los valores de  $\Delta H_f$ , la combinación más estable resulta la de proporción 2:4.

**Tabla 8.2**

Resultados de cálculos de MM2 de la Energía Estérica (SE) y los cálculos de PM3 de la Entalpía de Formación ( $\Delta H_f$ ), en kJ/mol, para el sistema SUD-DTAB sin agua.

<i>Complejo</i>	<i>SE (MM2)</i>	<i><math>\Delta H_f</math> (PM3)</i>
Undecenoato de Sodio (SUD)	- 405.0	- 774.9
Bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB)	- 147.9	- 186.2
1:1 SUD-DTAB	- 639.36 (-86.46)	- 1087.2 (- 126.4)
1:2 SUD-DTAB	- 814.2 (-113.4)	- 1238.6 (- 91.2)
2:3 SUD-DTAB	- 1490.6 (-236.9)	- 2424.6 (- 316.3)
2:4 SUD:DTAB	- 1648.7 (-247.1)	- 2590.7 (- 296.2)

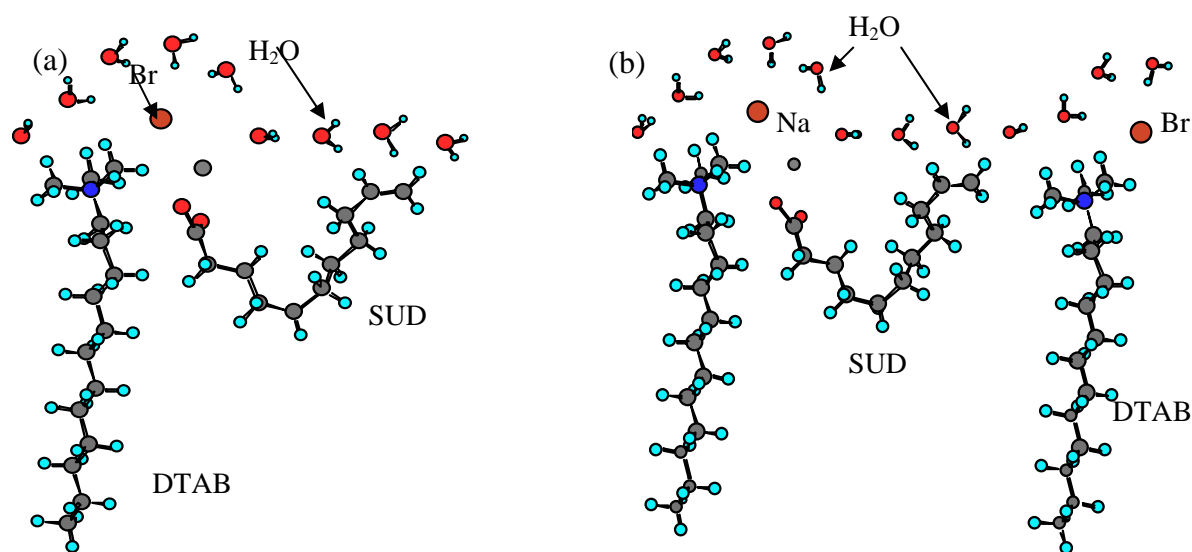
Se reporta para todos los casos: Estado Final (moléculas juntas) menos Estado Inicial (moléculas separadas).  
Los resultados entre paréntesis corresponden a la configuración 1.

Muchos de los trabajos hallados en la literatura han centrado la atención en simulaciones en ausencia de agua y con tiempos menores que 200 ps [20, 21], en estos casos los estudios computacionales son estudios de dinámica molecular que consideran el efecto de la temperatura. Además, estos estudios consideran pocos monómeros y moléculas, [22, 23, 24, 25]. En cambio, en este capítulo, el estudio involucra sistemas en equilibrio con varias moléculas y no se toma en cuenta el efecto de la temperatura.

#### 8.4.2.1.2 Configuración 1 con agua

Para determinar el efecto del agua en la estabilidad de las mezclas SUD – DTAB, se le agregó a la configuración original 1:1 y 1:2, una monocapa de moléculas de agua. La Figura 8.4 (a), (b) muestra la distribución de las moléculas de agua. La Tabla 8.3 presenta los resultados de los cálculos de MM2 y PM3 aplicados a estas combinaciones. Se puede ver que

la conformación 1:2 es la más estable, aunque la diferencia con la proporción 1:1 no es muy notoria.



**Figura 8.4** (a) Configuración 1, complejo SUD – DTAB proporción 1:1 con monocapa de agua en contacto con capa polar, (b) Configuración 1, complejo SUD – DTAB proporción 1:2 con monocapa de agua.

**Tabla 8.3**

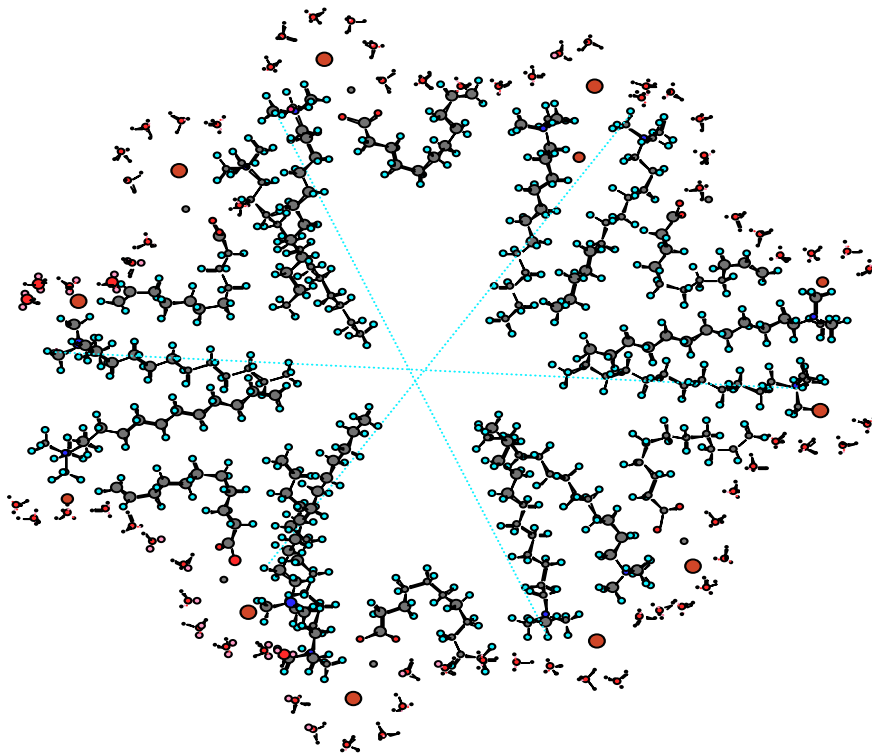
Resultados de cálculos de MM2 de la Energía Estérica (SE) y los cálculos de PM3 de la Entalpía de Formación ( $\Delta H_f$ ), en kJ/mol, para el sistema SUD-DTAB con agua

<i>Complejo</i>	<i>SE</i>	<i><math>\Delta H_f</math> (PM3)</i>
Undecenoato de Sodio (SUD)	-405.0	-774.9
Bromuro de Dodeciltrimetilamonio (DTAB)	-147.9	-186.2
Conformación 1:1	-975.54	-3138.0
SUD-DTAB con 8 moléculas de agua	(-422.64)	(-399.6)
Conformación 1:2	-1272.8	-4054.7
SUD-DTAB con 11 moléculas de agua	(-572.0)	(-463.6)
Conformación 2:4	-2649.8	-2694.1
SUD-DTAB con 11 moléculas de agua	(-1248.2)	(-399.5)

La diferencia de entalpía entre las moléculas de SUD y DTAB por separado y juntas, para configuración 1 con presencia de agua, se muestra entre paréntesis.

Cuando se analizó la conformación del sistema SUDECA – DTAB en proporción 1:2 en presencia de 11 moléculas de agua, la diferencia en la entalpía de formación es cercana a 126 kJ/mol a favor del sistema con SUD ( $\Delta H_f = -293$  kJ/mol para SUDECA versus -463.6 kJ/mol para SUD). La única diferencia entre los sistemas es la ausencia del doble enlace en el SUDECA.

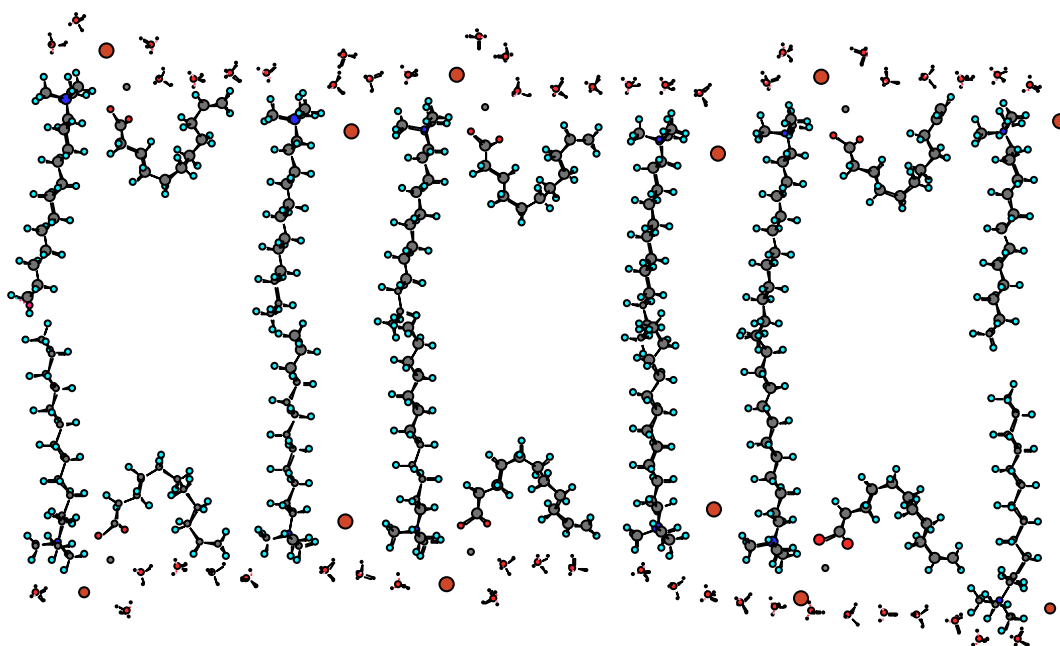
La Figura 8.5 muestra una posible organización de las moléculas de SUD y DTAB en un modelo de micela esférica, donde por rotación alrededor de un eje se genera la micela total (esta estructura es también compatible con una micela cilíndrica). El diámetro de esta micela resultó entre 4.4 y 5 nm, cercano al obtenido en el Capítulo 5, donde también se encontró que las micelas mezcladas SUD – DTAB tienen una fracción molar de SUD en las micelas variando en un intervalo de  $X_{\text{SUD}}=0.33-0.4$  [3]. Se observó que el parámetro de interacción  $\beta_M$  presenta un mínimo para la composición  $X_{\text{SUD}}=0.37$  con  $\beta_M = -6.15 k_B T$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta; para  $X_{\text{SUD}}=0.33$  se obtuvo  $\beta_M = -5.61 k_B T$ , valores bastante cercanos. Se comprobó que el sistema presenta una composición preferencial de 0.37 en base a consideraciones geométricas utilizando un modelo similar al mostrado en la Figura 8.5. Teniendo en cuenta las aproximaciones realizadas en aquel capítulo y en éste, se puede concluir que distintos métodos dan resultados similares.



**Figura 8.5** Modelo de micela esférica para SUD-DTAB en proporción 1:2 para configuración 1 en contacto con agua. La relación mostrada es 12:24.

En la Figura 8.6 se puede observar una estructura laminar para la configuración 1 y una proporción 1:2. Los modelos para estructuras esféricas y laminares presentan diferentes energías. El modelo esférico sin agua tiene  $\Delta H_f = -4748$  kJ/mol, mientras que la estructura laminar sin agua presenta  $\Delta H_f = -5167$  kJ/mol, se observa que ésta última es más estable en

ausencia de agua. Cuando se agrega agua a los modelos, las entalpías resultan de -8036.6 y -6962 kJ/mol respectivamente. Se destaca que en presencia de agua la estructura más estable es la esférica. Ésta presenta un diámetro entre 4.4 y 5 nm mientras que para la estructura laminar el espesor es cercano a 7 nm. Se puede observar la inclusión del ión bromuro en la capa de Stern.

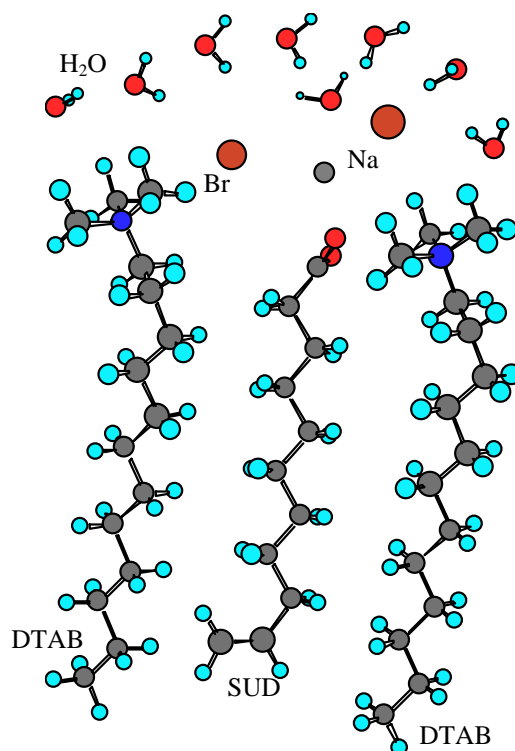


**Figura 8.6** Modelo de micela laminar para SUD-DTAB para la configuración 1 en la proporción 1:2 en contacto con agua. Se puede ver la inclusión del ión bromuro en la capa de Stern.

En el capítulo anterior se vio, por microscopía electrónica de transmisión por tinción negativa con acetato de uranilo, que el sistema acuoso SUD – DTAB presenta micelas esféricas, globulares y cilíndricas [19], pero no estructura laminares, lo cual está de acuerdo con lo encontrado por el modelamiento molecular realizado en este capítulo.

#### 8.4.2.2 Configuración 2

La configuración 2 muestra los grupos cabeza polares en la superficie polar, pero el doble enlace del SUD se encuentra en el núcleo hidrocarbonado de la microestructura, como en los sistemas que no tienen grupos hidrofílicos secundarios. Esta configuración se presenta en la Figura 8.7.



**Figura 8.7** Configuración 2 para el sistema SUD-DTAB en proporción 1:2 en contacto con agua.

#### 8.4.2.2.1 Configuración 2 sin agua

De los cálculos de MM2 puede verse claramente que para la proporción 1:1 de SUD-DTAB el grupo polar  $\text{COO}^-$  interactúa con  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ . Para analizar las diferencias también se estudió la interacción entre SUDECA y DTAB, los resultados se muestran en la Tabla 8.4. Se puede notar que no aparece una composición preferencial de los agregados que establezca la microestructura. La entalpía de formación se incrementa a medida que se incrementa el tamaño de las micelas para la proporción 1:1. Esto refleja la formación de un cristal para los sistemas SUD-DTAB y SUDECA-DTAB.

Tabla 8.4

Resultados de cálculos de MM2 de la Energía Estérica (SE) y los cálculos de PM3 de la Entalpía de Formación ( $\Delta H_f$ ), en kJ/mol, para la Configuración 2 sin agua.

<i>Complejo</i>	<i>SE</i>	<i><math>\Delta H_f</math> (PM3)</i>
Undecenoato de Sodio (SUD)	- 405.0	- 774.9
Undecanoato de Sodio (SUDECA)		- 897.0
Bromuro de Dodeciltrimetilamonio (DTAB)	- 147.9	- 186.2
SUD-DTAB 1:1	- 622.7 (-365.6)	- 997.7 (- 36.7)
SUDECA-DTAB 1:1		- 1224.2 (- 141.8)
SUD-DTAB 1:2	- 904.5 (-206.7)	- 1363.1 (- 215.9)
SUD-DTAB 2:2	- 1366.5 (-260.7)	- 2135.5 (- 213)
SUDECA-DTAB 2:2		- 2476.1 (- 309)
SUD-DTAB 3:3	- 2097.0 (-438.3)	- 3263.9 (- 381)
SUD-DTAB 4:4	- 2825.5 (-613.9)	

La diferencia entre las entre entalpías obtenidas para las moléculas por separado y juntas, para configuración 2, se muestra entre paréntesis.

#### 8.4.2.2.2 Configuración 2 con agua

En la Tabla 8.5 se pueden observar los resultados para la configuración 2 con sus grupos polares en contacto con agua. Los resultados muestran que el comportamiento para los sistemas SUD – DTAB y SUDECA – DTAB, en contacto con agua, no muestran diferencias importantes. En ausencia de la interacción electrón  $\pi$  - agua, ambos sistemas en la proporción 1:1 presentan entalpías de formación que aumentan con el incremento del tamaño de los agregados, esto favorece la formación de un cristal líquido laminar o un precipitado cristalino para esta proporción.

Tabla 8.5

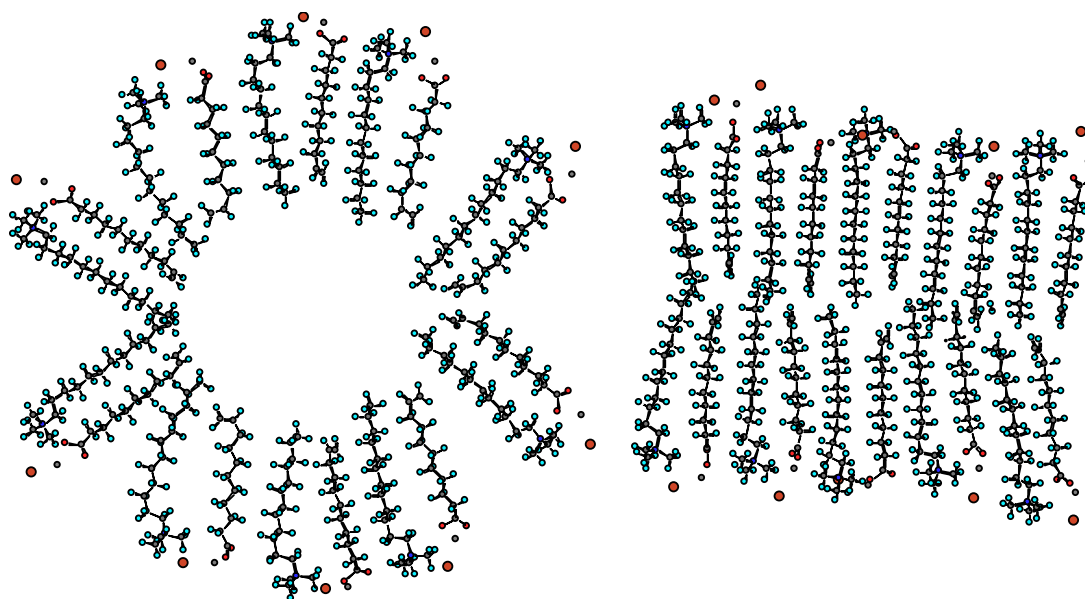
Resultados de cálculos de MM2 de la Energía Estérica (SE) y los cálculos de PM3 de la Entalpía de Formación ( $\Delta H_f$ ), en kJ/mol, para la Configuración 2 con agua.

<i>Complejo</i>	<i>SE</i>	<i><math>\Delta H_f</math> (PM3)</i>
Undecenoato de Sodio (SUD)	- 405.0	- 774.9
Undecanoato de Sodio (SUDECA)		- 897.0
Bromuro de Dodeciltrimetilamonio (DTAB)	- 147.9	- 186.2
SUD-DTAB 1:1 con seis moléculas de agua	- 885.8 (-625.9)	- 2384.5 (- 90.4)
SUDECA-DTAB 1:1 con seis moléculas de agua		- 2612.5 (- 203.8)
SUD-DTAB 1:2 con ocho moléculas de agua	- 1209.6 (-508.8)	- 3227.5 (- 302.9)
SUD-DTAB 2:2 con doce moléculas de agua	- 1897.3 (-791.5)	- 4877.7 (- 389.5)
SUDECA-DTAB 2:2 con doce moléculas de agua		- 5245.9 (- 428.4)

La diferencia de entalpía entre las moléculas por separado y juntas, para configuración 2, se muestra entre paréntesis.

La Figura 8.8 muestra los modelos para las estructuras laminar y esférica sin contacto con agua para la configuración 2 en la proporción 1:1. El ancho de la estructura laminar es cercano a 3.5 nm, mientras que el diámetro del modelo esférico está entre 4.4 y 5 nm. La forma laminar es más estable que la esférica ( $\Delta H_f = -7545$  kJ/mol para estructura laminar y  $\Delta H_f = -7102$  kJ/mol para esférica). Es importante aclarar que el centro vacío para la representación esférica es un artificio propio del gráfico. Si se usa dodecilsulfato de sodio (en lugar del SUD o SUDECA), el tamaño de las micelas es similar al obtenido aquí [26, 27]. El área de superficie de las micelas es el doble de la que tendría la superficie esférica lisa, eso se debe a que las micelas no son totalmente esféricas sino elipsoidales. La naturaleza no esférica de las micelas contribuye a un aumento del área de superficie.





**Figura 8.8** Configuración 2 para la estructura esférica y laminar, para el sistema SUD-DTAB en proporción 1:1 sin agua.

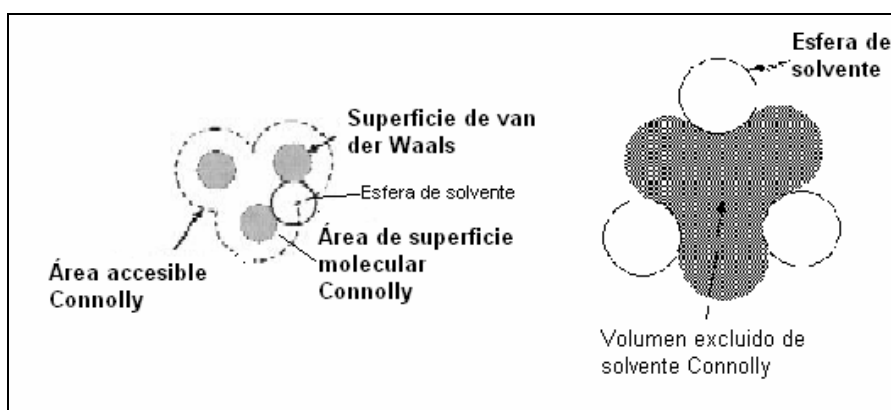
#### 8.4.3 AREAS DE MOLECULAS Y VOLUMENES EXCLUIDOS EN EL AGUA

La Tabla 8.6 presenta los cálculos de los parámetros de Connolly [28, 29]: el área superficial accesible al solvente, el área de superficie molecular y los volúmenes excluidos de solvente, para la configuración 1 en proporción 1:1 con o sin agua y para la configuración 2 en proporción 1:1 sin agua. El área superficial Connolly accesible al solvente es la trayectoria que describe el centro de la esfera representando al solvente cuando “gira” sobre la superficie molecular. El área de superficie molecular Connolly es el contacto que realiza el centro de una esfera representando al solvente al “girar” por la superficie molecular. El volumen excluido Connolly se entiende como el volumen en el cual no puede haber moléculas de solvente por la presencia del soluto, que es el conjunto representado en las respectivas configuraciones. En la Figura 8.9 se pueden observar los parámetros de Connolly. En la Tabla 8.6 se muestran también los volúmenes molares parciales obtenidos del Capítulo 6 entre paréntesis, y que corresponden a una molécula promedio y no a un conjunto de ellas. Hay cierta correlación entre el volumen molar parcial experimental y los volúmenes de agua excluidos. Como el volumen molar parcial no es el verdadero volumen de las moléculas, no se puede esperar que ambas propiedades sean iguales, excepto para mezclas ideales (situación que no se cumple en estos sistemas), pero las tendencias generales deben ser las mismas.

**Tabla 8.6**  
Configuración 1 y 2 con o sin agua.

<i>Estructura</i>	<i>Área accesible Connolly / Å<sup>2</sup></i>	<i>Área molecular Connolly / Å<sup>2</sup></i>	<i>Volumen de solvente excluido Connolly / Å<sup>3</sup></i>
1:2 (X <sub>SUD</sub> =0.33) Con agua	7655.9	5750.3	6795 (278.9 cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> = 463.3 Å <sup>3</sup> )
1:2 (X <sub>SUD</sub> =0.33) Sin agua	6706.4	4883.4	5759.6
1:1 (X <sub>SUD</sub> =0.5) Sin agua	6801.7	5016.2	5899.97 (185.4 cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> = 307.9 Å <sup>3</sup> )

El volumen molar parcial se muestra entre paréntesis [4].



**Figura 8.9** Representación del área superficial accesible al solvente, el área de superficie molecular y el volumen excluidos de solvente. [29]

## 8.5 CONCLUSIONES

Los resultados de los cálculos de MM2 y PM3 demostraron que el rol del agua es crucial para comprender la composición y estructura de las micelas mezcladas que tienen un componente con electrones  $\pi$ . En el caso de la configuración 1, cuando no hay agua incluida, el complejo SUD – DTAB en proporción 1:1 (X<sub>SUD</sub>=0.5) es más estable, pero cuando se incluye agua la proporción más estable es la 1:2 (X<sub>SUD</sub>=0.33-0.4), lo que coincide con lo hallado experimentalmente. Para la configuración 2, la proporción más estable es la 1:1 para los sistemas con o sin agua. Esto favorece la formación de mesofases laminares o de cristales.

La presencia de agua en la configuración 1 estabiliza el complejo SUD – DTAB 1:2, en 126 – 146 kJ/mol. En el Capítulo 5 se vio que la composición preferencial es de X<sub>SUD</sub>=0.37

obtenido de la energía de interacción intermicelar o  $X_{\text{SUD}}=0.36$  que proviene de consideraciones geométricas. Teniendo en cuenta las diferentes aproximaciones realizadas, se puede concluir que los distintos métodos dieron resultados similares [19].

El modelo molecular discutido en este capítulo puede explicar la relación molar, éste también mostró una profunda inclusión de los iones bromuro en la capa de Stern, lo que es coherente con los resultados arrojados por las medidas de potencial  $\zeta$ . Por último, los volúmenes excluidos de solvente por las distintas configuraciones muestran la misma tendencia con la composición de las micelas que los volúmenes molares parciales obtenidos anteriormente.

## **8.6 PUBLICACIÓN ORIGINADA EN ESTE CAPÍTULO**

---

El trabajo expuesto en este capítulo fue publicado en el siguiente artículo:

- M.L. Ferreira, **M.B. Sierra**, M.A. Morini, P.C. Schulz, “Computational Study of the Structure and Behavior of Aqueous Mixed System Sodium Unsaturated Carboxylate-Dodecyltrimethylammonium Bromide”, *J. Phys. Chem. B*, 110: 17600-17606 (2006).

## 8.7 NOTACIÓN

---

$k_B$	constante de Boltzmann
nm	nanometro
ps	picosegundo
T	temperatura absoluta
$X_i$	fracción molar del componente i en una micela mezclada, sin considerar al solvente

### Letras Griegas

$\beta_M$	parámetro de interacción intramicelar en micelas mezcladas
$\Delta H_f$	entalpía estándar de formación
$\Delta\mu_{mezcl}^{exceso}$	energía libre de micelización en exceso
$\zeta$	potencial zeta

### Acrónimos

DTAB	bromuro de dodeciltrimetilamonio
MM2	mecánica molecular versión 2
PM3	método parametrizado semiempírico versión 3
SDS	dodecilsulfato de sodio
SE	Energía Estérica
SUD	10-undecenoato de sodio
SUDECA	undecanoato de sodio

---

## 8.8 BIBLIOGRAFÍA

---

1. El-Kadi, N.; Martins, F.; Clause, D.; Schulz, P. C. *Colloid Polym. Sci.* 2003, 281, 353-362.
  2. Messina, P.; Morini, M. A.; Schulz, P. C. *Colloid Polym. Sci.* 2003, 281 (11), 1082-1091.
  3. Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C. *Colloid Polym. Sci.* 2003, 282 (6), 633-641.
  4. Sierra, M. B.; Morini, M. A.; Schulz, P. C.; Ferreira, M. L. *Colloid Polym. Sci.* 2005, 283, 1016-1024.
  5. Rodríguez, J. L.; Schulz, P. C.; Pieroni, O.; Vuano, B. *Colloid Polym. Sci.* 2004, 282 (7), 734-739.
  6. Rodríguez, J. L.; Soltero, J. F. A.; Puig, J. E.; Schulz, P. C.; Espinoza-Martínez, M. L.; Pieroni, O. *Colloid Polym. Sci.* 1999, 277, 1215-1219.
  7. Graziani, G.; Lee, B. J. *Phys. Chem.* 2001, 105, 10367-10372.
  8. Tarakeshwar, P.; Choi, H. S.; Lee, S. J.; Lee, J. Y.; Kim, K. S.; Ha, T. K.; Jang, J. H.; Lee, J. G.; Lee, H. J. *Chem. Phys.* 1999, 111 (13), 5838-5850.
  9. Raschke, T.; Levit, M. J. *Phys. Chem. B* 2004, 108, 13492-13500.
  10. Tarakeshwar, P.; Kim, K. S.; Brutschy, B. J. *Chem. Phys.* 2000, 112 (4), 1769-1781.
  11. Shelley, J.; Watanabe, K.; Klein, M. *Int. J. Quantum Chem.* 1990, 17, 103-117.
  12. MacKerrel, A. J. *Phys. Chem.* 1995, 99, 1846.
  13. Bruce, D. C.; Berkowitz, M. L.; Perera, L.; Forbes, M. D. E. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 3788-3793.
  14. Ansbaugh, H. S.; Truskett, T. M.; Debenedetti, P. G. *J. Chem. Phys.* 2002, 116 (7), 2907-2921.
  15. Moura, A. F.; Freitas, L. C. *Braz. J. Phys.* 2004, 34, 64-75.
  16. Pradip, B. R.; Rao, T. K.; Vetrivel, R.; Krishnamurthy, S.; Cases, J. M.; Mielczarski, J. *J. Mol. Graphics Modelling* 1998, 16 (4-6), 206-212.
  17. Urbina-Villalba, G.; Reif, I.; Lupe Mairquez, M.; Rogel, E. *Colloids Surf., A* 1995, 99 (2-3), 207-220.
  18. Sterpone, F.; Marchetti, G.; Pierleone, C.; Marchi, M. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 11504-11510.
  19. Sierra, M. B.; Messina, P. V.; Morini, M. A.; Ruso, J. B.; Prieto, G.; Schulz, P. C.; Sarmiento, F. *Colloids Surf., A* 2006, 277, 75-82.
-

20. Bogusz, S.; Venable, R. M.; Pastor, R. W. J. *Phys. Chem. B* 2000, 104, 5462-5466.
  21. Bogusz, S.; Venable, R. M.; Pastor, R. W. J. *Phys. Chem. B* 2001, 105, 8312-8317.
  22. Tieleman, D. P.; Van der Spoel, D.; Berensen, H. J. C. J. *Phys. Chem. B* 2000, 104, 6380-6385.
  23. Auffinger, P.; Beveridge, D. L. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 234, 413-416.
  24. Johnson, B.; Edholm, O.; Teleman, O. J. *Chem Phys.* 1986, 85, 2259-2264.
  25. Kuhn, H.; Rehage, H. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1833, 111, 158-162.
  26. Bendedouch, D.; Chen, S. J. *Phys. Chem.* 1983, 87, 153-157.
  27. Itri, R.; Amaral, L. Z. J. *Phys. Chem.* 1991, 95, 423-428.
  28. Connolly, M.L., *J. Appl. Cryst.* 1983, 16, 548-558.
  29. Tonetto, G. M.; Ferreira, M. L.; Atias, J. A.; de Lasa; H. I., *AIChE Journal*, 2006, 52, 754-768.
-