



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"ESTUDIO DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS TIPO  
SURFACTANTE INTERACTUANDO CON AGUA  
MEDIANTE MODELOS ATÓMICOS"**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS  
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE  
MATERIALES)**

PRESENTA

**ADRIANA HERNÁNDEZ TENIZA**

DIRECTORES DE TESIS

**DR. JUAN FRANCISCO RIVAS SILVA  
DR. CÉSAR MÁRQUEZ BELTRÁN**

No. de CVU: 1008841

ENERO 2022

**©2022 - ADRIANA HERNÁNDEZ TENIZA**

**DERECHOS RESERVADOS**

## ***Agradecimientos***

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACyT) agradezco la beca recibida durante la maestría.

A Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por el apoyo recibido en los meses de octubre y diciembre 2021.

A los miembros del Comité Tutorial, Dra. Ana Lilia González Ronquillo, Dr. Enrique Sánchez Mora y Dr. Roberto Cartas Fuentes, por su tiempo y disposición en la revisión de mi trabajo de tesis. Al coordinador del posgrado en Ciencia de Materiales Dr. Enrique Quiroga González, y Dra. Zorayda Lazcano Ortiz por su apoyo y tutoría durante mi preparación en el posgrado. También al personal administrativo y de biblioteca por sus atenciones.

A mis directores de tesis, Dr. Juan Francisco Rivas Silva y Dr. César Márquez Beltrán expreso mi profundo agradecimiento por su guía, dedicación y paciencia durante las clases impartidas en el instituto y en la realización de esta tesis. Especialmente al Dr. Rivas Silva por la motivación, confianza y enseñanzas para la culminación de mi maestría dejando buenos recuerdos, sin usted esto no sería posible.

A mis amigos los Mtros. Carlos Martín Román y José Carlos Zepeda por sus consejos y compañía, las risas nunca faltaron. Y finalmente, a mi familia, siempre acompañándome en la realización de mis sueños y proyectos...”la felicidad no ocurre por casualidad, sino por elección. (Jim Rohn)”.

## *Dedicatoria*

*A mi Mor y mi hija Ivette.*

*—¿Qué te parece desto, Sancho? —dijo don Quijote—.  
¿Hay encantos que valgan contra la verdadera valentía?  
Bien podrán los encantadores quitarme la ventura,  
pero el esfuerzo y el ánimo será imposible.*

*Segunda parte del Ingenioso Caballero Don Quijote de la Mancha  
Miguel de Cervantes*

## Resumen

Esta investigación está enfocada en el análisis de la interacción entre moléculas orgánicas tipo surfactante y solventes polares, el agua, por medio de una descripción atomística. Se calculó la energía libre de Gibbs de enlace (o energía de solvatación) de varios casos importantes, entre el agua y el surfactante usando química cuántica, resolviendo la ecuación de Schrödinger usando la aproximación de Born-Oppenheimer y de Hartree-Fock.

Las energías de enlace calculadas se relacionaron con el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) que conforman a la molécula del surfactante. Cuanto más alto sea el valor HLB, más hidrófilo será (soluble en agua) y cuanto menor sea el valor de HLB, más lipofílico será (insoluble en agua). Este parámetro es muy importante ya que nos proporciona el grado de agente emulsificante que tendrá un tensoactivo.

Los resultados obtenidos muestran que la energía de enlace entre compuestos orgánicos, tales como alcoholes e hidrocarburos, y el agua, disminuye conforme aumenta su cadena hidrofóbica (o el tamaño de la molécula de hidrocarburo en el caso de gases), lo cual es consistente con una baja solubilidad. Sin embargo, la energía de enlace entre los alcoholes (etanol e isopropanol) y el agua fue mayor respecto a los hidrocarburos estudiados (metileno, metilo, metano y etano). Esto se debe a que los alcoholes son compuestos formados a partir de hidrocarburos mediante la sustitución en un grupo hidroxilo por un número igual de átomos de hidrógenos, esto confiere un carácter polar mayor a las moléculas de los alcoholes respecto a los hidrocarburos, lo que conlleva a una interacción más atractiva con el agua.

Con el fin de observar el efecto del parámetro HLB del surfactante sobre la energía de enlace con el agua, se sustituyó grupos OH por un grupo en una cadena hidrocarbonada conformada por  $C_3H_7$ , lo que simula un surfactante dodecil sulfato de sodio SDS ( $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ) de cadena corta. Los resultados mostraron que la energía de enlace aumentó tres veces respecto a la molécula  $C_3H_7OH$  (isopropanol). Este resultado muestra que la cabeza polar incrementa significativamente la solubilidad del surfactante en medios acuosos.

Esta investigación nos proporciona una primera descripción, a nivel molecular, de los mecanismos de interacción de los surfactantes en medios acuosos, y su importancia radica en comprender mejor los sistemas que involucran a los surfactantes tales como emulsiones, tensión superficial, solubilidad y autoensamblaje molecular.

## Abstract

The goal of this study is to analyze the interaction mechanism between organic molecules (surfactant) and a polar solvent (water) using atomistic descriptions. We calculated the Gibbs binding free energies (or solvation energy) of some important cases of water-surfactant system with quantum chemistry, by solving the Schrödinger equation using the Born-Oppenheimer and Hartree-Fock approximations.

The calculated binding energy was related with the Hydrophilic-lipophilic balance (HLB) of the surfactant. The higher surfactant HLB value, the more hydrophilic it is (solubility in water), and the lower surfactant HLB value, the more lipophilic it is (insolubility in water). This parameter is very important since that give us a degree of emulsifying agents of a surfactant.

The results shown that the binding energy between organic compounds, such as alcohol and hydrocarbon, and water decreases when the hydrophobic chain (or hydrocarbon molecule size in the case of a gas) increases, which is consistent with lower solubility. However, the binding energy between the alcohols (ethanol and isopropanol) and the water was higher than the hydrocarbons studied (methyl, methylene, methane and ethane). It is due that the alcohols are compounds formed by hydrocarbons by replacing a hydroxyl group with an equal number of hydrogen atoms, this confers a greater polar character to the molecules of the alcohols compared to the hydrocarbons, which leads to a more attractive interaction with water.

To analyze the effect of HLB parameter on the binding energy, we have substituted the OH molecule by  $SO_4Na$  molecule in the same hydrophobic chain of about  $C_3H_7$ , which it simulates a SDS surfactant of short chain ( $C_3H_7 - SO_4Na$ ). The results showed that the binding energy increases three times respect to the propanol molecule ( $C_3H_7OH$ ). Our findings suggests that the molecular polar head significantly increases the solubility of surfactant in aqueous media.

This scientific research provides us with a first description at molecular level of the surfactant interaction mechanism in aqueous media, which helps us better understand many phenomena regarding with surfactants such as, emulsion, surface tension, solubility and molecular self-assembly.

# Índice general

## Índice de figuras

## Índice de tablas

<b>1.</b>	<b>Introducción</b>	<b>2</b>
1.1.	Estado del arte en el estudio de Surfactantes	2
1.2.	HLB en el estudio de los Surfactantes	5
1.2.1.	Cálculo del HLB	7
1.2.2.	HLB por el método de Griffin para tensoactivos no iónicos	8
1.2.3.	HLB por método Davies	8
1.3.	Objetivos	10
1.3.1.	Objetivo General	10
1.3.2.	Objetivos particulares	10
<b>2.</b>	<b>Estado del arte en la descripción de un sistema atómico</b>	<b>11</b>
2.1.	Conceptos Generales	11
2.2.	Descripción general de la tensión superficial en surfactantes	14
2.3.	Adsorción de Gibbs	15
2.3.1.	Surfactante SDS	18

<b>3.</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>23</b>
3.1.	Antecedentes	23
3.2.	Teoría Hartree-Fock	25
3.3.	Teoría DFT	26
	3.3.1. Funcionales de la DFT	28
	3.3.2. Modelación del fenómeno de solvatación a estudiar	29
<b>4.</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>32</b>
4.1.	Sistemas optimizados	34
4.2.	Espectros de Vibración	39
4.3.	Orbitales moleculares HOMO Y LUMO	44
4.4.	Momento dipolar	48
4.5.	Análisis del Modelo SMD	50
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>52</b>

# Índice de figuras

1.1.	Representación esquemática de una molécula surfactante en una interfase aire-agua y su estructura molecular	2
1.2.	Representación esquemática de una micela esférica, cilíndrica y laminar	4
2.1.	Mapa de la densidad electrónica del agua. En rojo se muestra la región con alta densidad electrónica y en azul la región con baja densidad	12
2.2.	Comportamiento de la tensión superficial en función de la concentración de surfactante	14
2.3.	Esquema de las interfaces adsorbido-adsorbente para un sistema real y un sistema hipotético de Gibbs	15
2.4.	Estructura molecular del SDS $C_{12}H_{25}SO_4Na$	19
2.5.	Micela SDS $C_{12}H_{25}SO_4Na$	19
2.6.	Gráfica de la tensión superficial de SDS dependiendo de la concentración de surfactante alrededor de la CMC	21
2.7.	Gráfica de la tensión superficial de SDS dependiendo de la concentración de surfactante por abajo de la CMC	22
4.1	Modelo atómico para simulación del $CH_4$ sobre la superficie de agua en CASTEP	33
4.2.	Gráfica de optimización de energía para $CH_2$ y $CH_3$	35
4.3.	Gráfica de optimización de energía para $CH_4$ y $C_2H_6$	36
4.4.	Gráfica de optimización de energía para $C_2H_6O$ y $C_2H_6OH$	37
4.5.	Gráfica de optimización de energía para la molécula SDS de cadena corta	38
4.6.	Espectro de vibración para $CH_2$	39
4.7.	Espectro de vibración para $CH_3$	39

4.8.	Espectro de vibración para $CH_4$	40
4.9.	Espectro de vibración para $C_2H_6$	40
4.10.	Espectro de vibración para $C_2H_5OH$	41
4.11.	. Espectro de vibración para $C_3H_7OH$	41
4.12.	Espectro de vibración para SDS $C_3H_7SO_4Na$	42
4.13.	Frecuencias para SDS $C_3H_7SO_4Na$	43
4.14.	Orbitales Moleculares HOMO Y LUMO para $CH_2$	44
4.15.	Orbitales Moleculares HOMO Y LUMO para $CH_3$	45
4.16.	Orbitales Moleculares HOMO Y LUMO para $CH_4$	45
4.17.	Orbitales Moleculares HOMO Y LUMO para $C_2H_6$	46
4.18.	Orbitales Moleculares HOMO Y LUMO para $C_2H_5OH$	46
4.19.	Orbitales Moleculares HOMO Y LUMO para $C_3H_7OH$	47
4.20.	Orbitales Moleculares HOMO Y LUMO para SDS	47
4.21.	Representación esquemática del momento dipolar en la molécula etanol $C_2H_5OH$	49
4.22.	Representación esquemática del momento dipolar en la molécula isopropanol $C_3H_7OH$	49
4.23.	Representación esquemática del momento dipolar en la molécula SDS de cadena corta $C_3H_7SO_4Na$	49

# Índice de tablas

1.1.	Dependencia de HLB en el parámetro $\delta$ de solubilidad de Hildebrand	6
1.2.	Efecto del balance hidrofílico-lipofílico en el estado de un surfactante en medio acuoso	6
1.3.	Tabla de Valores para grupos hidrofílicos para el método de Davies	9
1.4.	Tabla de Valores para grupos hidrofóbicos para el método de Davies	9
2.1.	Valores de las propiedades en el SDS	20
4.1.	Valores de las distancias de enlace generadas en la optimización comparadas con las experimentales para $C_2H_6O$	34
4.2.	Momento dipolar generado en G09 mediante (6-21+g(d)/M062X)	48
4.3.	Tabla de energías total pura, en solvente, energía de enlace y HLB	50

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Estado del arte en el estudio de Surfactantes

Los surfactantes (también llamados tensoactivos) son compuestos orgánicos que poseen una actividad superficial o interfacial, es decir, tienen la capacidad de modificar las fuerzas presentes en la superficie de una fase o la atracción existente entre las moléculas que integran a la interfase. La estructura molecular de un surfactante está conformada por la unión de una sustancia no-polar con una polar, en particular, se componen por grupos hidrofóbicos presentando repulsión con el agua, ver Figura 1.1, y grupos hidrofílicos (cabeza polar del surfactante) mostrando atracción con el agua. La parte hidrofóbica del surfactante se compone por una o varias cadenas hidrocarbonadas lineales que pueden ser ramificadas, las cuales están integradas por moléculas de  $C_nH_{2n+1}$  y la longitud de esta cadena principal varía de entre  $n=8$  a  $n=18$  átomos de carbono, siendo la parte más larga en el surfactante. Es importante mencionar que la longitud, la posición del grupo polar y el grado de ramificación influyen en las propiedades del surfactante (Holmberg, Jonsson, Kronberg & Lindman, 2003) [1].

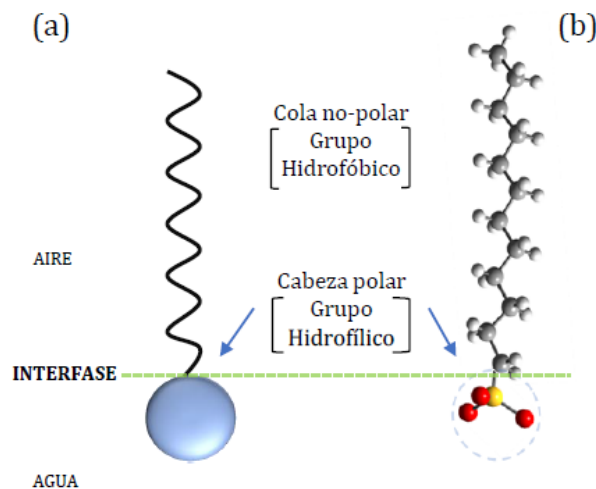


Figura 1.1: Representación esquemática de una molécula surfactante (a) en una interfase aire-agua y (b) estructura molecular donde la parte hidrofóbica está formada por una cadena de átomos de carbono e hidrógeno.

La parte hidrofílica o cabeza polar tiene diferentes propiedades que están en función de su tipo de carga: no-iónicos, anfotéricos, catiónicos y aniónicos. Para este trabajo de tesis, nos centraremos particularmente en surfactantes donde su cabeza polar contenga un tipo de carga aniónica. Estos surfactantes contienen contraiones de carga opuesta a la cabeza polar, y son indispensables para la neutralización de la carga total del sistema. Entre los diferentes grupos hidrofílicos se encuentran: éter, ésteres, ácidos carboxílicos, grupos de aminas y amidas, sulfatos, fosfatos y sulfonatos (Rosen & Kunjappu, 2012) [2]. Los contraiones más usados son potasio, calcio, sodio o alquilaminas protonadas. Los alcoholes sulfatados también son parte de los tensoactivos aniónicos y el más usado es el dodecil sulfato de sodio (SDS).

Los surfactantes se sitúan (o adsorben) en la interfase que divide a dos fases macroscópicas, ya sea líquido-gas, líquido-líquido, sólido-líquido y esto es posible puesto que la interfaz presenta un grado de polaridad, tal grado depende de las sustancias que constituyen a dicha interfaz. Dado que los surfactantes son activos en la superficie, entonces pueden disminuir la tensión superficial de una fase líquida. Cuando un surfactante se introduce a un solvente polar el grupo hidrofóbico distorsiona la estructura del disolvente, lo que provoca incremento en la energía libre del sistema. Esto conduce a minimizar el contacto entre la parte hidrofóbica y el disolvente polar. En consecuencia, los surfactantes son desplazados a la interfaz orientando su parte hidrofóbica en extremo opuesto al solvente lo cual disminuye la energía superficial o tensión superficial.

Como se mencionó anteriormente, un tensoactivo o surfactante es un agente activo y su principal característica es adsorberse en superficies o en la interfase superficial (donde la palabra surfactant proviene de Surface active agent) a bajas concentraciones. Para que ocurra tal efecto, la energía libre de la interfase debe minimizarse (Holmberg, Jonsson, Kronberg & Lindman, 2003; Rosen & Kunjappu, 2012) [1, 2], esto significa que cuanto más se acumule la concentración de surfactante en la superficie entonces la tensión superficial se reducirá. Cuando se analiza experimentalmente la tensión superficial de un líquido que contiene surfactante, lo que realmente se está determinando es la energía libre interfacial por unidad de área en la superficie del sistema, por consiguiente, se infiere que un surfactante procede a minimizar la energía libre de la solución.

Otra característica importante de un surfactante cuando se encuentra en una solución acuosa es la tendencia a formar auto ensamblajes moleculares con diferentes estructuras, y ocurre cuando se incrementa la concentración de surfactante en la solución, es decir, a partir de un valor crítico llamado Concentración Micelar Crítica (CMC). En consecuencia, estructuras llamadas micelas son formadas cuando alcanzamos la saturación en la interfase (la tensión superficial no cambia más respecto al incremento en el número de moléculas de surfactante en la solución).

Las micelas son estructuras esféricas cuya superficie está constituida por la parte hidrofílica del surfactante mientras que el interior de la micela está formada por la parte hidrofóbica. Sin embargo, en medios acuosos, los surfactantes con grupos hidrofílicos menos densos o grandes, y grupo hidrofóbico largo y delgado son propensos a formar micelas esféricas. Por el contrario, si el grupo hidrofílico es compacto y limitado, y el grupo hidrofóbico es corto y denso formarán micelas tipo laminares o cilíndricas (Figura 1.2).

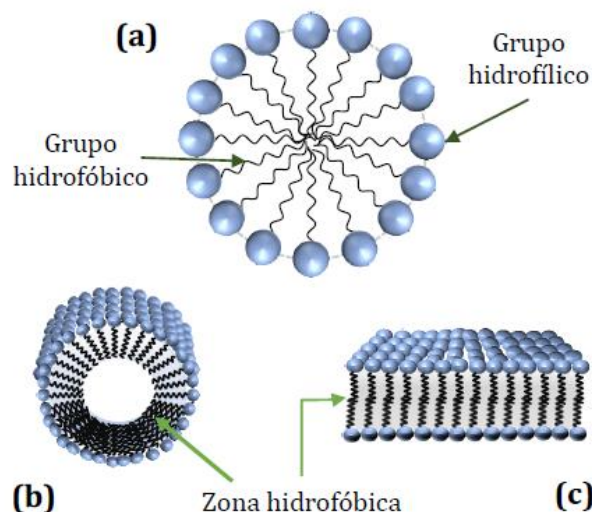


Figura 1.2: Representación esquemática de una micela (a) esférica, (b) cilíndrica y (c) laminar.

La concentración micelar crítica depende de diferentes factores, tales como, el tipo de cabeza polar, tamaño de la cadena hidrofóbica, solvente, temperatura, concentración iónica y pH en la solución. De entre los muchos factores que afectan a la CMC en solución acuosa, el de interés en este trabajo está en la variación de la estructura molecular del surfactante. De acuerdo con la literatura, la CMC en medios acuosos disminuye a medida que aumenta el carácter hidrofóbico del surfactante (Rosen & Kunjappu, 2012) [2], esto significa que la CMC disminuye conforme aumenta la cadena principal del surfactante, es decir, aumentando la cantidad de átomos de carbono del grupo hidrofóbico.

El tamaño de la cadena hidrofóbica tiene un impacto importante en muchas aplicaciones industriales, una de ellas se encuentra en las emulsiones. El carácter emulsificante de un tensoactivo se relaciona comúnmente con la mayor producción de gotas de grasa dispersas en un medio continuo acuoso, por tanto, un emulsificante determina la capacidad de disolver una gota de aceite en agua. En otras palabras, ese carácter dependerá del grado de formación de micelas, combinando su cadena hidrocarbonada liposoluble (cola del surfactante) con el aceite y su cabeza polar o hidrofílica en contacto con el agua para lograr una mayor estabilidad en una emulsión (Jiménez, Medina & Gracida, 2010; Farn, 2006) [3, 12].

Aquí podemos comentar que las propiedades de solubilidad en agua de un surfactante dependen básicamente de cuatro parámetros primordiales, estos son, el balance hidrofílico-lipofílico (definido típicamente como HLB), la concentración micelar crítica CMC, el número de moléculas agregadas por micela, y el punto de nube (Rosen & Kunjappu, 2012; Jiménez, Medina & Gracida, 2010) [3, 2]. Estos parámetros muestran la capacidad del tensoactivo como agente emulsificante y como agente adsorbente en superficies e interfases, y que serán decisivos para su aplicación eficaz en el área que se requiera.

## 1.2. HLB en el estudio de los surfactantes

A través de los años se han realizado varios tipos de clasificaciones de los surfactantes a fin de facilitar el uso y elección óptima en compuestos, solubilizantes, emulsiones, etc., incluso para crear una conexión entre la teoría y práctica para favorecer su estudio. Es así que se introduce una clasificación que permite pronosticar el comportamiento de un surfactante, y que incluso reduce el trabajo de selección para su uso en una emulsión o como tipo de agente emulsificante. Por consiguiente, este procedimiento equilibra el tamaño y la fuerza de los dos grupos hidrofílico-lipofílico que conforman a la molécula surfactante, este equilibrio es llamado Balance Hidrofílico-Lipofílico o HLB (*Hydrophilic-Lypophilic Balance*).

Específicamente el parámetro HLB consiste en asignar un número que indique el comportamiento de cualquier tipo de surfactante, tal valor del HLB es asignado a partir de datos referentes a la estabilidad de una emulsión, estos datos se calculan a partir de la estructura de la molécula o de experimentos previos. Es así que el HLB es una medida cuantitativa en el balance y eficiencia de los grupos hidrofílicos y lipofílicos de un surfactante (Rosen & Kunjappu, 2012; Kruglyakov, 2000) [2, 4].

Los métodos de HLB más usados son los sistemas HLB de Griffin y Davies, que en general, representan escalas diferentes de hidrofiliidad (Kruglyakov, 2000) [4]. La primera interpretación fue introducida por Griffin y Atlas Powder Company en 1949, afirmando que el análisis HLB evidencia la interrelación existente entre los grupos que componen al surfactante, pero no describe totalmente su solubilidad (Griffin, 1949) [5].

En general, este método consiste en seleccionar un agente emulsionante o combinación de estos agentes, cuyo valor de HLB es comparable al de los ingredientes a emulsionar. Valores HLB pequeños se asignan a surfactantes lipofílicos mientras que valores grandes se asignan a surfactantes hidrofílicos. El rango de valores HLB comprende de 1 a 40, siendo 40 el número designado para SDS, Tabla 1.1, donde  $\delta$  es el llamado parámetro de solubilidad de Hildebrand que se define en la ecuación (1.1)

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta U_i^0}{V_i^0}}. \quad (1.1)$$

Tal parámetro caracteriza la diferencia entre las energías de interacción molecular entre líquidos puros, siendo  $U_i^0$  las variaciones de la energía interna de evaporación de los componentes puros y  $V_i^0$  los volúmenes molares de los componentes puros (Kruglyakov, 2000) [4].

Para surfactantes totalmente solubles en agua el valor de HLB es de 20, Tabla 1.2. En el caso de ingredientes a emulsionar, se usa una combinación de diferentes valores de HLB, el número de HLB de la mezcla es el promedio ponderado de los números de HLB individuales, es decir, para una mezcla de más de dos surfactantes se realiza un promedio de los valores individuales de HLB.

Tabla 1.1: Dependencia de HLB con el parámetro  $\delta$  de solubilidad de Hildebrand. (Kruglyakov, 2000, p. 164) [4]

Surfactante	$\delta$	HLB
Ácido oleico	8.2	1
Monoestearato de glicerina	8.3	3.8
Monolaurato de sorbitano	8.6	8.6
Éter oleílico EO-10	8.9	12.4
Éter oleílico EO-20	9.1	15.7
Octadecanoato de sodio	9.3	18.0
Dodecanoato de sodio	9.6	20.9
Dodecil-1-sulfato de sodio	14.1	40.0
Decil-1-sulfato de sodio	14.8	40.9
Octil-1-sulfato de sodio	15.8	41.9

Tabla 1.2: Efecto del balance hidrofílico-lipofílico en el estado de un surfactante en medio acuoso. (Kruglyakov, 2000, p. 148) [4]

Estado del tensoactivo en agua	Rango HLB	Aplicación correspondiente
No dispersable	1.5-3	Agente antiespumante
	1-4	Emulsionante para emulsiones Agua/aceite
Muy poco dispersable	2-6	
Dispersión turbia inestable	6-8	Agente humectante
Dispersión turbia estable	8-10	
Dispersión semitransparente	10-13	Emulsionante para emulsiones Aceite/Agua
Solución transparente	13 y más	
	13-15	Detergente
	15-18	Solubilizador

La solubilización tipo micelar en compuestos orgánicos y en solución acuosa es común. Tal solubilización se puede verificar con la presencia de turbidez o precipitación en la solución, siendo mayormente visible cuando por dilución se reduce la concentración del surfactante y las micelas liberan los aditivos que éstas ya han solubilizado. Cuando la concentración del surfactante en la solución es elevada, las micelas pueden agruparse de tal forma que llegan a convertirse en geles, cristales, líquidos y micro emulsiones (Kanokkam, Shiina, Santikunaporn & Chavadej, 2017) [6]. El HLB de los tensoactivos involucrados en una determinada combinación de compuestos puede inducir la formación de micelas, donde al disminuir el HLB hay una mayor solubilidad de los compuestos en mezcla (Kanokkam, Shiina, Santikunaporn & Chavadej, 2017; Nagata, Ohto, Backus & Bonn, 2016) [6, 7].

Por otro lado, un estudio llevado a cabo por Kanokkam P., Shiina, T., Santikunaporn, M. y Chavadej, S. (2017) [6] muestra que un aumento en la longitud de la cadena de alquilo, es decir, del grupo de cola hidrófobo, potencia el efecto estérico de la molécula, promoviendo un incremento en el número de agregación y la mejora de la formación de micelas, lo que lleva a una disminución en la CMC y una menor solubilidad del surfactante. Para la serie homóloga de un tensoactivo mixto de dodeciléter polioxietileno  $C_{12}EO_n$  (alcohol dodecílico polioxietilado con diferentes tamaños de grupo de cabeza), un aumento en el número de unidades de EO (óxido de etileno EO) da como resultado una disminución en la densidad de adsorción del surfactante, lo que provoca la reducción de la actividad superficial y un incremento de la CMC. El valor de la tensión superficial de la solución que contiene tensoactivo se acrecentó ligeramente al llegar a la CMC debido al alargamiento de la cadena alquilo o con un incremento en el número de unidades de EO de la serie  $C_{12}EO_n$ , concluyó que cuanto más larga sea la longitud de la cadena de alquilo, el grupo de cola hidrofóbico más grande, y mayor sea el número de unidades de OE, el grupo de cabeza hidrofílico más grande, mayor será el volumen de las porciones hidrofóbica e hidrofílica respectivamente, lo que conduce a una disposición más suelta en la interfase aire-agua. También, el estudio de Kanokkam, Shiina, Santikunaporn & Chavadej [6] mostró un valor de  $pC_{20}$  más alto a partir de una cadena de alquilo más larga o número de unidades de OE mayor, lo que sugiere que tanto los cambios en las porciones hidrofobas como hidrofílicas pueden afectar la eficacia de adsorción del tensoactivo y por consiguiente la solubilidad del surfactante en agua (Liu, Zhao, Li, Jiao & Niu, 2016) [8].

Sin embargo, el análisis del equilibrio a través de la energía resulta ser un estudio más general y útil debido a que los fenómenos que ocurren en la superficie están ligados a las características energéticas de los tensoactivos (Kruglyakov, 2000) [4]. Este tratamiento es trabajado a través del sistema HLB de Davies para grupos funcionales donde compara sus valores experimentales y la barrera de activación para la ruptura de películas en emulsión.

### 1.2.1. Cálculo del HLB

El valor del HLB para una mezcla de surfactantes emulsionando un aceite, debe ser calculado mediante la suma de los HLB individuales.

$$HLB = \sum X_i HLB_i, \quad (1.2)$$

donde  $X_i$  se refiere a la fracción de masa (o peso) del surfactante  $i$  y  $HLB_i$  al valor individual del surfactante  $i$ .

Si las emulsiones dependen de la fracción de masa del extremo hidrofílico o la mezcla de surfactantes, el valor de HLB es calculado a partir de la fracción de masa de la parte hidrofílica o un valor proporcional como es en el caso de los éteres de ácidos grasos o alcoholes poliatómicos.

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{V}{S}\right), \quad (1.3)$$

donde  $V$  es el número de saponificación o coeficiente del compuesto y  $S$  es el índice de acidez. Si los tensoactivos están compuestos de cadenas de polioxietileno y alcoholes polihídricos se usa la ecuación

$$HLB = \frac{(E + P)}{5}, \quad (1.4)$$

donde  $E$  es el porcentaje en masa de óxido de etileno y  $P$  la fracción de masa de grupos alcohol. Sin embargo, si el surfactante no-iónico no contiene alcohol poliatómico se usa la expresión

$$HLB = \frac{E}{5}. \quad (1.5)$$

Es importante mencionar que los valores calculados de las ecuaciones (1.2) a (1.5) comprenden entre el rango de 1 a 20.

### 1.2.2. HLB por el método de Griffin para tensoactivos no iónicos

Este método hace uso de la siguiente ecuación (Griffin, 1949) [5]:

$$HLB = 20 \left( \frac{M_h}{M} \right), \quad (1.6)$$

donde  $M_h$  es la masa molar de la parte hidrofílica de la molécula y  $M$  la masa molar de toda la molécula. El resultado esperado oscila en una escala de 0 a 20, por lo que un valor de 0 indica que la molécula es hidrofóbica por completo, mientras que un valor de 20 indica que la molécula es completamente hidrofílica.

### 1.2.3. HLB por método Davies

Davies (1957) [9], propuso el valor de HLB basado en los grupos funcionales que conforman a la molécula. La expresión es la siguiente:

$$HLB = \sum_h m_h H_h - \sum_n m_n H_n + 7, \quad (1.7)$$

donde  $m_h$  corresponde al número de grupos hidrofílicos en la molécula,  $H_h$  se refiere a la cantidad de grupos hidrofílicos participantes,  $m_n$  es el número de grupos hidrofóbicos en la molécula y  $H_n$  la cantidad de grupos hidrofóbicos.

Tabla 1.3: Tabla de Valores para grupos hidrofílicos para el método de Davies. Tabla III. Número de grupo HLB (Davies, 1957, p. 440) [9]

Grupo Hidrofílico	Número de grupo HLB
$-SO_4^- Na^+$	38.7
-COOK	21.1
$-COO^- Na^+$	19.1
N (Amina terciaria)	9.4
Ester (anillo sorbitán)	6.8
Ester (libre)	2.4
-COOH	2.1
-OH	1.9
-O- (Éter)	1.3
-OH (anillo sorbitán)	0.5

Tabla 1.4: Tabla de Valores para grupos hidrofóbicos para el método de Davies. Tabla III. Número de grupo HLB (Davies, 1957, p. 440) [9]

Grupos Hidrofóbicos	Número de grupo HLB
$-CH_3$ metilo, carbono primario	-0.475
$-CH_2$ - metileno, carbono secundario	-0.475
-CH netino, carbono terciario	-0.475
= CH- carbono cuaternario	-0.475
$- [O - CH (CH_3) - CH_2] -$	-0.15

A continuación, se presenta la Tabla 1.3 y Tabla 1.4 (Davies, 1957) [9] con valores HLB para surfactantes que pueden ser usados en el cálculo directo conocida la fórmula molecular. El valor del HLB obtenido no debe estar fuera del rango comprendido entre 0 a 20.

Hoy en día no es posible afirmar que existe un surfactante capaz de ser efectivo para toda aplicación. Sin embargo, estudios demuestran que un adecuado surfactante debe ser aquel que muestre mejor solubilidad, específicamente en un sistema cuyas fases sean aire-agua que es usado para el estudio de surfactantes en este trabajo de tesis.

El tamaño de cualquiera de los grupos que conforman al surfactante ya sea hidrofóbico o hidrofílico, definirán el comportamiento fisicoquímico de dicho surfactante en agua. Siendo este el punto de partida, la longitud en la cadena principal del grupo hidrofóbico y el tipo de grupo hidrofílico estudiado definirá que sistema es eficaz para reducir la tensión superficial.

Asimismo, el parámetro fisicoquímico que puede relacionar los efectos de las energías de enlace entre las moléculas orgánicas y el agua es el parámetro HLB, el cual relaciona el porcentaje de la parte hidrofílica o cabeza polar tipo surfactante (OH,  $SO_4$ ) respecto al peso total de la molécula de surfactante.

### 1.3. Objetivos

#### 1.3.1. Objetivo General

Estudiar la interacción entre moléculas orgánicas tipo surfactantes y agua usando modelos atómicos de Química cuántica.

#### 1.3.2. Objetivos particulares

- Simular la interacción de moléculas metano y etano en superficies moleculares de  $H_2O$ .
- Simular la interacción de moléculas etanol, isopropanol y dodecil sulfato de sodio SDS en superficies moleculares de  $H_2O$ .
- Analizar el efecto de moléculas orgánicas tipo surfactante sobre la energía de enlace con el agua.

---

## Capítulo 2

# Estado del arte en la descripción de un sistema atómico

### 2.1. Conceptos Generales

La descripción atómica ha sido de suma importancia para lograr la comprensión de la materia a nivel microscópico, debido a este hecho ha sido posible realizar predicciones cualitativas y cuantitativas sobre las propiedades físicas y químicas de la materia, así como los procesos que ocurren durante su estudio. Cualquier sistema material está compuesto de átomos que interactúan a través de fuerzas de distintos orígenes, dicho de otro modo, las interacciones moleculares son fuerzas atractivas o repulsivas actuantes entre moléculas y entre átomos no enlazados.

Dentro de una molécula, los átomos están unidos mediante fuerzas intramoleculares por medio de enlaces iónicos, metálicos o covalentes. En cambio, existen otras fuerzas que actúan sobre distintas moléculas o iones y que hacen que éstos se atraigan o se rechacen, estas son las fuerzas intermoleculares. Las fuerzas intermoleculares por lo general son fuerzas débiles que también contribuyen al sistema, como lo son las fuerzas de Van der Waals o fuerzas debidas a enlaces por puente de Hidrógeno, así como las fuerzas electrostáticas. Sin embargo, la complejidad de un solvente está relacionado a la gran cantidad de moléculas implicadas, en el que la descripción detallada de este sistema exige tratamientos basados en un número muy grande de variables dinámicas independientes.

La modelización de un sistema molecular se basa en la formulación de modelos matemáticos, incluso de modelos computacionales, que describan las fuerzas que se consideren relevantes en un problema concreto. Como ejemplo, podemos considerar la molécula de agua, sus propiedades fisicoquímicas caracterizan el tipo de interacciones intramoleculares e intermoleculares propias del solvente.

Las acumulaciones locales de carga positiva y negativa dan lugar a lo que se llama un dipolo eléctrico. El valor de este dipolo, 1.85 Debye, es relativamente alto, haciendo que el agua

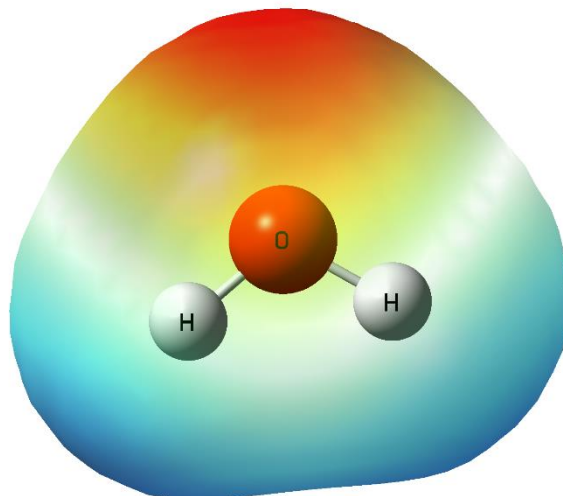


Figura 2.1: Mapa de la densidad electrónica del agua. En rojo se muestra la región con alta densidad electrónica y en azul la región con baja densidad.

sea un líquido bastante polar, además de que fluctúa ligeramente de una molécula de agua a otra dependiendo de su entorno. Las moléculas de agua interactúan a través de sus dipolos creando fuerzas entre ellas. La capacidad de interacción del agua con las macromoléculas (proteínas, lípidos etc.) depende de su habilidad para la formación de estructuras geométricas, es decir, las estructuras de las macromoléculas son el resultado de las interacciones con el medio acuoso que las contienen y estas pueden ser evaluadas por las fuerzas de solvatación.

En el caso del agua, los átomos de oxígeno e hidrógeno se acomodan en una geometría no lineal permitiendo un ángulo entre los átomos de  $104.5^\circ$  siendo esta disposición lo que le da a la molécula de agua una geometría electrónica particular. Debido a la ordenación casi tetraédrica de los electrones alrededor del átomo de oxígeno, la molécula de agua puede conectar hasta con cuatro enlaces de hidrógeno lo que permite una elevada cohesión interna del agua líquida.

Aunque los enlaces son débiles comparados a los enlaces covalentes, tales enlaces de hidrógeno tienen la particularidad de que su fuerza llega a ser grande cuando los dos grupos que interactúan se hallan orientados de modo que proporcionen el máximo de atracción electrostática. De este modo, las moléculas polares o las macromoléculas con grupos polares sobre la superficie de su estructura permiten al agua formar capas de hidratación. Una capa de hidratación es una capa esférica de moléculas de agua alrededor del soluto. Dichas capas posibilitan la distribución uniforme de partículas en el agua. Sin embargo, las moléculas no polares o las zonas no polares de las macromoléculas dificultan la formación de estas estructuras, dando lugar a efectos hidrofóbicos igualmente esenciales para su estabilidad. Por ejemplo, la estabilidad de las proteínas depende críticamente de su entorno acuoso y de la existencia de estos efectos.

La propiedad polar del agua y su interacción con otras moléculas pueden modelarse considerando un sistema simple, tal como una esfera. En el caso de moléculas más complejas

puede considerarse a cada átomo que la conforma como un punto con cierta carga eléctrica, y con enlaces completamente rígidos de acuerdo con la estructura molecular junto con las fuerzas que participan en el sistema. El mismo esquema puede utilizarse para describir cualquier otra molécula, por complicada que sea, siempre que se conozca su composición y estructura química. Composición química se refiere al tipo de átomos presentes que contiene una sustancia o molécula mientras que la estructura química se entiende como al arreglo molecular de los átomos que componen dicha molécula. De esta manera, es posible calcular las fuerzas totales sobre cada átomo de cada molécula implicada y, a partir de ahí, describir la dinámica y propiedades del material. La ventaja de este procedimiento es que es escalable de manera directa.

Las fuerzas presentes estudiadas con la mecánica de Newton proporcionan lo fundamental para obtener la dinámica temporal de un sistema de partículas, y en conjunto con cálculo diferencial, proveen la relación entre la aceleración, la velocidad y la posición del cuerpo en cada instante de tiempo. Conocidas éstas, se puede reproducir la configuración espacial de las partículas involucradas. En Física esta técnica se conoce como simulación por dinámica molecular. El método computacional aquí ocupado está basado en dos etapas y son enumeradas como siguen: 1) La modelización de las fuerzas y 2) La realización dinámica y configuraciones moleculares, que han emergido como una alternativa factible a la experimentación en el laboratorio (in vivo o in vitro). Estas técnicas computacionales dan lugar a la llamada Experimentación *in silico* (Bergstrom & Larsson, 2018) [10].

Sin embargo, siendo la metodología clásica de gran apoyo para el entendimiento del sistema, esta no permite ver en detalle características de los procesos que son también fundamentales, tales como aquellos relacionados con los enlaces químicos que se forman entre los átomos. Todos ellos manifestándose en la forma en que se comparten los electrones y de allí, la conducta que tendrán las interacciones. Para ello, en la literatura se han desarrollado métodos basados en las descripciones cuánticas de las partículas que intervienen, núcleos y electrones.

De esa forma, con la llamada Química Cuántica, a un nivel en general no relativista, se trata de resolver la ecuación de Schrödinger estacionaria del complejo total. En consecuencia, se tiene una serie de aproximaciones que llevan a las ecuaciones con las que se obtienen los orbitales electrónicos en el sistema, considerando la interacción de los núcleos y la repulsión entre ellos. Estos métodos aproximados son llamados de Hartree-Fock (HF), los de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) y otros. Con los elementos que brindan estos esquemas, se puede tener una idea bastante precisa de la posición de los núcleos en promedio, de la distribución de carga electrónica, y así inferir los posibles enlaces entre los átomos que intervienen. Debido a que se obtienen ecuaciones diferenciales que difícilmente se pueden resolver analíticamente, se utilizan métodos aproximados basados en las matemáticas numéricas y computacionales que se han desarrollado durante más de 60 años. Finalmente, esto se puede interpretar al nivel fisicoquímico deseado.

## 2.2. Descripción general de la tensión superficial en surfactantes

Como se mencionó en el capítulo 1, un surfactante se caracteriza por su estructura anfifílica, una parte es afín al agua y la otra evita el contacto con ella. En la vida cotidiana, los surfactantes son muy versátiles pues son usados en varios productos de uso común como en detergentes, de higiene personal o en cosméticos. También son utilizados para estabilizar espumas o emulsiones. Es conveniente clasificar a los surfactantes de acuerdo al tipo de carga presente en sus partes hidrofílica e hidrofóbica, esto es:

- 1) Surfactantes no-iónicos: la parte hidrofílica es neutra y no libera iones en la solución acuosa en la que se encuentra.
- 2) Surfactantes iónicos: la parte hidrofílica libera iones al estar en solución. Si el ion liberado es un catión, el surfactante es aniónico. Si el ion liberado es un anión, el surfactante es catiónico.
- c) Surfactantes anfóteros: la parte hidrofílica puede tener diferente tipo de carga según el pH del solvente que lo contenga.

También se ha mencionado que como moléculas activas tienden a localizarse en la interfaz reduciendo la tensión superficial y, además, tienden a auto-asociarse formando estructuras a una concentración mínima, micelas. Este límite es conocido como concentración micelar crítica CMC. El cambio de tensión superficial está relacionado a la CMC, como puede verse en la Figura 2.2. La gráfica muestra el comportamiento típico de la variación en la tensión superficial del agua en función de la concentración de surfactante.

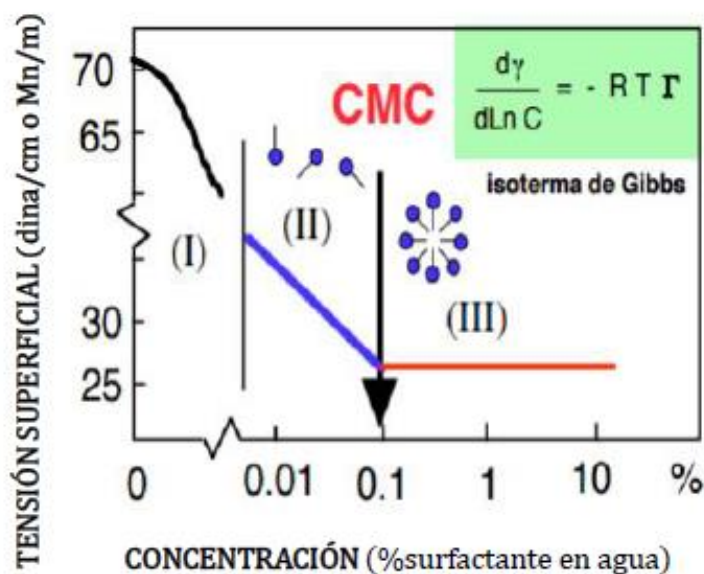


Figura 2.2: Comportamiento de la tensión superficial en función de la concentración de surfactante. (Salger, 1993) [11]

Como se observa en la Figura 2.2, la tensión superficial del agua con valor de 77.21 mN/m (a temperatura ambiente) disminuye conforme se incrementa la concentración de surfactante. A partir de este resultado, se distinguen 3 zonas del comportamiento del surfactante en el agua.

- Zona I: El cambio en la tensión superficial es pequeño a concentraciones bajas.
- Zona II: La tensión superficial presenta un cambio drástico en la adición de surfactante.
- Zona III: En el límite de concentración donde hay formación de micelas, la interfaz aire-agua se encuentra saturada de moléculas surfactante. Esta parte se relaciona con la energía mínima de superficie.

### 2.3. Adsorción de Gibbs

El cambio de la tensión superficial está relacionada a la concentración del soluto en volumen, es decir, a la cantidad de moléculas absorbidas por unidad de área en la interfaz. De acuerdo con Gibbs, un sistema que conste de 2 fases inmiscibles  $\alpha$  y  $\beta$  que están separadas por una interfaz (Figura 2.3), puede ser sustituido por un sistema hipotético en el que las fases son separadas por una interfaz de espesor nulo. A esta interfaz se le da el nombre de superficie de Gibbs.

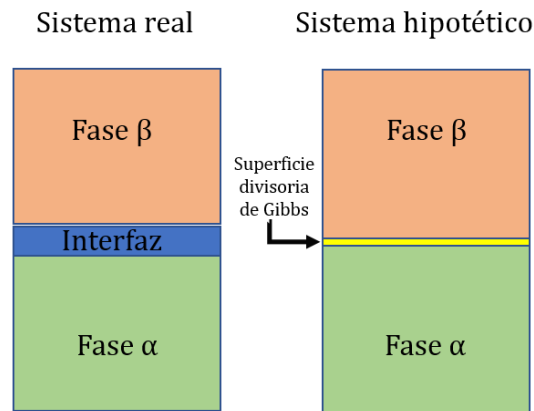


Figura 2.3: Esquema de las interfaces adsorbido-adsorbente para un sistema real y un sistema hipotético de Gibbs.

La energía interna total  $U$  del sistema está dada por la siguiente expresión:

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i, \quad (2.1)$$

donde  $\gamma$  es la fuerza por unidad de longitud,  $T$  es temperatura,  $S$  entropía,  $P$  presión,  $V$  volumen,  $A$  área superficial,  $\mu_i$  potencial químico de la especie  $i$  y  $n_i$  se refiere al número de moles.

La energía interna de cada fase es:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum \mu_i dn_i^\alpha. \quad (2.2)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - PdV^\beta + \sum \mu_i dn_i^\beta. \quad (2.3)$$

La energía de la superficie  $dU^S$  comprendida entre las dos fases es

$$dU^S = dU - dU^\alpha - dU^\beta. \quad (2.4)$$

De la aproximación de Gibbs que propone a la superficie entre estas fases como un plano matemático y sustituyendo las ecuaciones anteriores en la ecuación (2.4) se tiene

$$dU^S = TdS^S - \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^S. \quad (2.5)$$

Esta expresión se le denomina la ecuación de la energía de superficie  $S$ , donde el cambio de entropía en la superficie  $dS^S$  y el cambio de números de moles  $n_i^S$  en la superficie están definidas como

$$dS^S = dS - dS^\alpha - dS^\beta. \quad (2.6)$$

$$dn_i^S = dn_i - dn_i^\alpha - dn_i^\beta. \quad (2.7)$$

Si  $u_i^S$  la energía interna por mol y  $s_i^S$  la entropía por mol están dadas por

$$U^S = \sum u_i^S n_i^S. \quad (2.8)$$

$$S^S = \sum s_i^S n_i^S. \quad (2.9)$$

Entonces

$$dS^S = \sum s_i^S dn_i^S + \sum n_i^S ds_i^S. \quad (2.10)$$

$$dU^S = \sum u_i^S dn_i^S + \sum n_i^S du_i^S. \quad (2.11)$$

Si  $A_i$  es el área por mol de la especie  $i$ ,

$$A = \sum A_i n_i^S. \quad (2.12)$$

la superficie total es

$$dA = \sum A_i dn_i^S + \sum n_i^S dA_i. \quad (2.13)$$

Sustituyendo en (2.5)

$$\sum u_i^S n_i^S = T \sum s_i^S n_i^S + \gamma \sum A_i n_i^S + \sum \mu_i dn_i^S, \quad (2.14)$$

esto es

$$U^S = TS^S + \gamma A + \sum \mu_i n_i^S, \quad (2.15)$$

derivando la ecuación anterior

$$dU^S = TdS^S + S^S dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum \mu_i dn_i^S + \sum n_i^S d\mu_i, \quad (2.16)$$

igualando con la ecuación (2.2)

$$0 = S^S dT + Ad\gamma + \sum n_i^S d\mu_i, \quad (2.17)$$

Si es a  $T$  constante, se llega a la ecuación de Gibbs

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (2.18)$$

donde se define a  $\Gamma_i$  como el número de moles de la especie  $i$  por unidad de área superficial, es decir, la absorción de la especie  $i$ .

$$\Gamma_i = \frac{n_i^S}{A}. \quad (2.19)$$

En el equilibrio, el potencial químico en la superficie y en el volumen son iguales. En un sistema ideal, el potencial químico de un sistema está descrito por

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln(x_i), \quad (2.20)$$

donde  $\mu_i^0(P, T)$  es el potencial químico estándar de la especie  $i$  que depende de la temperatura y presión,  $x_i$  es la fracción molar de la especie  $i$  en el bulo.

La ecuación de adsorción de Gibbs es entonces

$$-d\gamma = RT \sum \Gamma_i d\ln(x_i). \quad (2.21)$$

En el caso de un surfactante iónico, como el SDS, se tiene adsorción de dos tipos de iones, el ion  $Na^+$  y el ion sulfanato  $DS^-$ , entonces

$$-d\gamma = RT[\Gamma_+ d\ln c_+ + \Gamma_- d\ln c_-], \quad (2.22)$$

donde  $\Gamma_+$  es la adsorción del ion  $Na^+$ ,  $\Gamma_-$  es el  $DS^-$ ,  $c_+$  y  $c_-$  son la concentración en el volumen de ambos tipos de iones. Si en el equilibrio  $c_+ = c_-$  y  $\Gamma_+ = \Gamma_-$ , se obtiene la **Isoterma de adsorción de Gibbs**.

$$\Gamma = -\frac{1}{2RT} \left( \frac{d\gamma}{d\ln c} \right) \quad (2.23)$$

### 2.3.1. Surfactante SDS

El dodecil sulfato de sodio mejor conocido como SDS ( $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ), es una sal aniónica orgánica sintética. Es una molécula compuesta por una parte hidrofóbica debido a la cadena hidrocarbonada y una cabeza polar e hidrofílica debida al ion sulfato  $SO_4^{2-}$ . Como surfactante, tiene la capacidad de disminuir la tensión superficial en la superficie de la solución acuosa en la que se encuentre. Ante sus propiedades como surfactante, es usado en productos como shampoos, cremas dentales, jabones, de higiene personal y del hogar, además de repelentes para pulgas y garrapatas y como humectante en ciertos antibióticos. En los siguientes puntos, se describe propiedades de interés del SDS para este trabajo.

#### • Estructura molecular

La estructura del SDS está formada por una cola no polar de carbonos e hidrógenos y una cabeza polar de oxígenos, azufre y sodio. La cabeza tiene carácter polar debido a la carga negativa por parte del sulfato, Figura 2.4.

El catión  $Na^+$  interactúa electrostáticamente con la estructura del SDS pues su carga es negativa. De hecho, la parte hidrofóbica puede atraer a otros cationes además del  $Na^+$ . La cadena está unida por enlaces simples, mientras que los átomos en la cabeza polar presentan enlaces dobles. El ion Na es libre en el sentido de que no está unido por medio de enlaces, sólo por fuerzas electrostáticas, sin embargo, su relación con el azufre y oxígeno lo hace mantener su posición cercana al grupo sulfato. La cola hidrocarbonada puede tener múltiples vibraciones y rotaciones, así que puede presentar varias conformaciones debidas al medio que lo rodea, como en el agua.

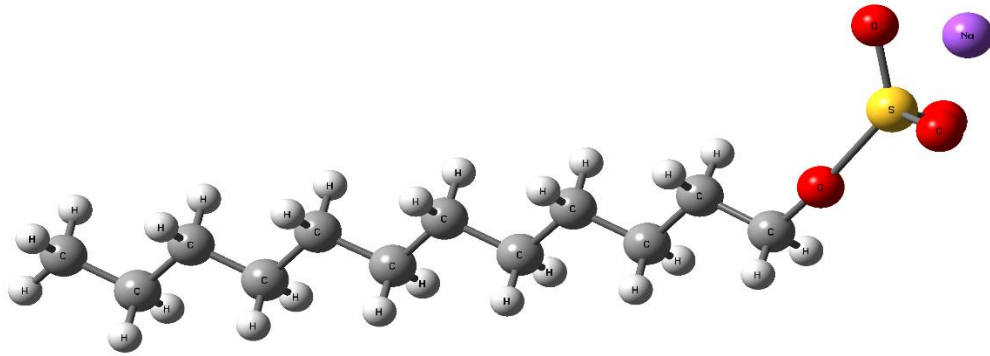


Figura 2.4: Estructura molecular del SDS  $C_{12}H_{25}SO_4Na$

#### • Conformaciones micelares del SDS

Debido al agua que rodea a las moléculas de SDS, las estructuras SDS contorsionan su cola a fin de interactuar con el agua formándose estructuras micelares. Las partes hidrofóbicas se agrupan rechazando el contacto con el agua, a la vez que las cabezas quedan expuestas a las interacciones con las moléculas de  $H_2O$ . Es así que las micelas de SDS en agua, obtienen una forma elipsoidal oblato, Figura 2.5. Si el medio fuera aceite la forma es invertida a la del medio acuoso. Si el SDS está en un medio sólido, su conformación micelar adquiere una formación cristalina, es decir en bloques de barras.

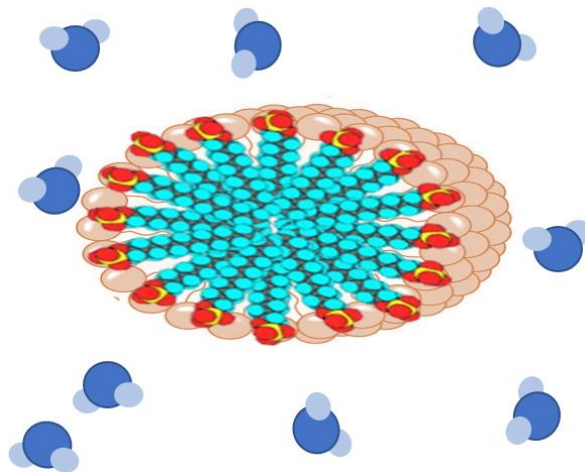


Figura 2.5: Micela de SDS  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ , adquiere una forma elipsoidal debido al tipo de medio que la rodea.

### • Propiedades Generales del SDS

La siguiente tabla muestra datos importantes del surfactante SDS (Bolívar, 2019) [14].

Propiedades	Datos referentes
Nombre	Dodecil sulfato de sodio / Laurisulfato sódico
Fórmula molecular	$C_{12}H_{25}SO_4Na$
Masa molar	288.378 g/mol
Punto de fusión	206°C
Solubilidad en agua	$1 \times 10^5$ mg/L 1g disuelto en 10 mL de una solución opalescente
Densidad	1.01 g/cm <sup>3</sup>
Tensión superficial (a 25°C)	39.5 dina/cm
Concentración molar crítica (a 25°C)	8.2 mM en agua

### • Cambio de la tensión superficial en función de la concentración de SDS

De acuerdo a un experimento realizado por Elworthy y Mysels (1966) [15], la tensión superficial depende de la concentración de surfactante. La Figura 2.6 muestra la curva obtenida de las mediciones de la tensión superficial relacionado con la concentración en sistemas puros o que contengan impurezas.

Este estudio muestra que la tensión disminuye conforme aumenta la concentración del surfactante. También la gráfica indica que el cambio de la tensión superficial en la zona CMC es gradual señalando que existe equilibrio entre monómeros y micelas que se forman en la solución.

La gráfica en la Figura 2.7 muestra el cambio de la tensión superficial respecto a la concentración de SDS, la tensión superficial desciende constantemente hasta llegar a un valor estable.

El SDS es un surfactante aniónico que disminuye la tensión superficial debido que es muy activo en la superficie, tiene un grado de solubilidad mayor que surfactantes no-iónicos, donde la CMC es alrededor de 8 mM. Para determinar el número de moléculas adsorbidas por unidad de área en la superficie se utiliza la ecuación de la isoterma de Gibbs tal como se describió en la ecuación (2.23), por medio de un ajuste a la curva experimental.

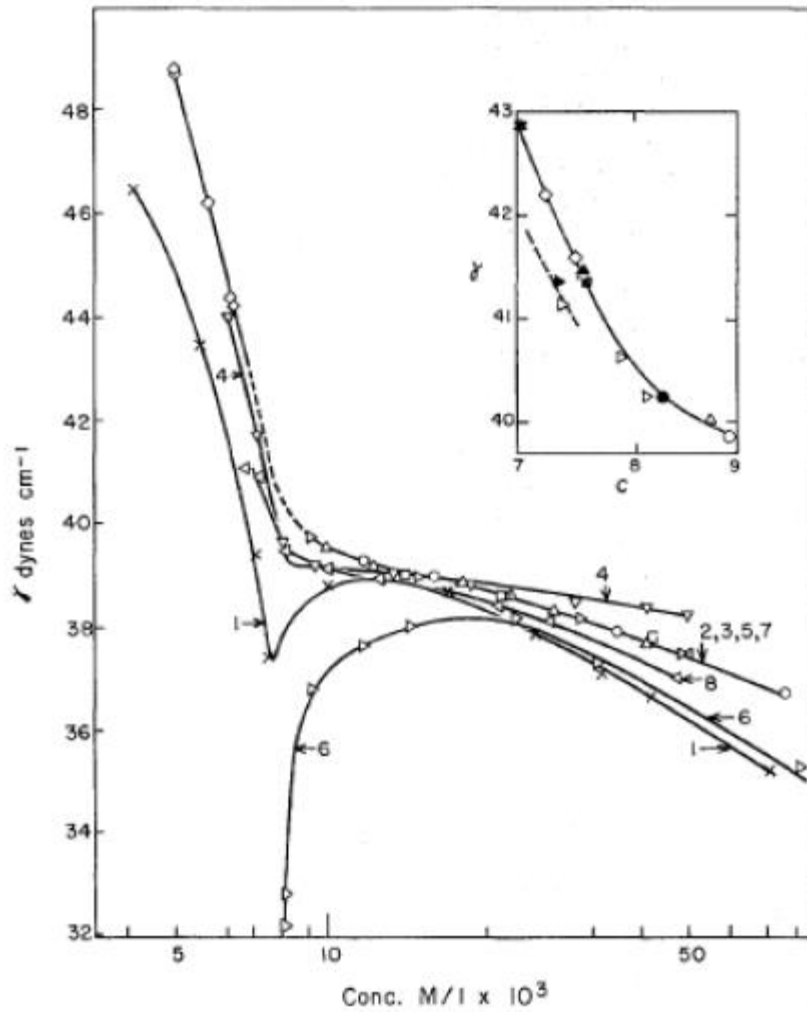


FIG. 3. Results of surface tension measurements above and around the c.m.c. on pure and impure systems. Insert gives detail around the c.m.c. of purified systems showing return to original values after fractionation and recombination. Solid symbols, values obtained at end of extensive foaming. Open symbols, values at end of experiments.  $\triangleright$  Expt. 2,  $\triangle$  Expt. 3,  $\nabla$  Expt. 4,  $\circ$  Expt. 5,  $\square$  Expt. 7,  $\star$  after Expt. 8,  $\diamond$  Expt. 9. See text ("Results") for details.

Figura 2.6: Gráfica de la tensión superficial de SDS dependiente de la concentración de surfactante alrededor de los valores de CMC. (Elworthy & Mysels, 1966, pp 339) [15]

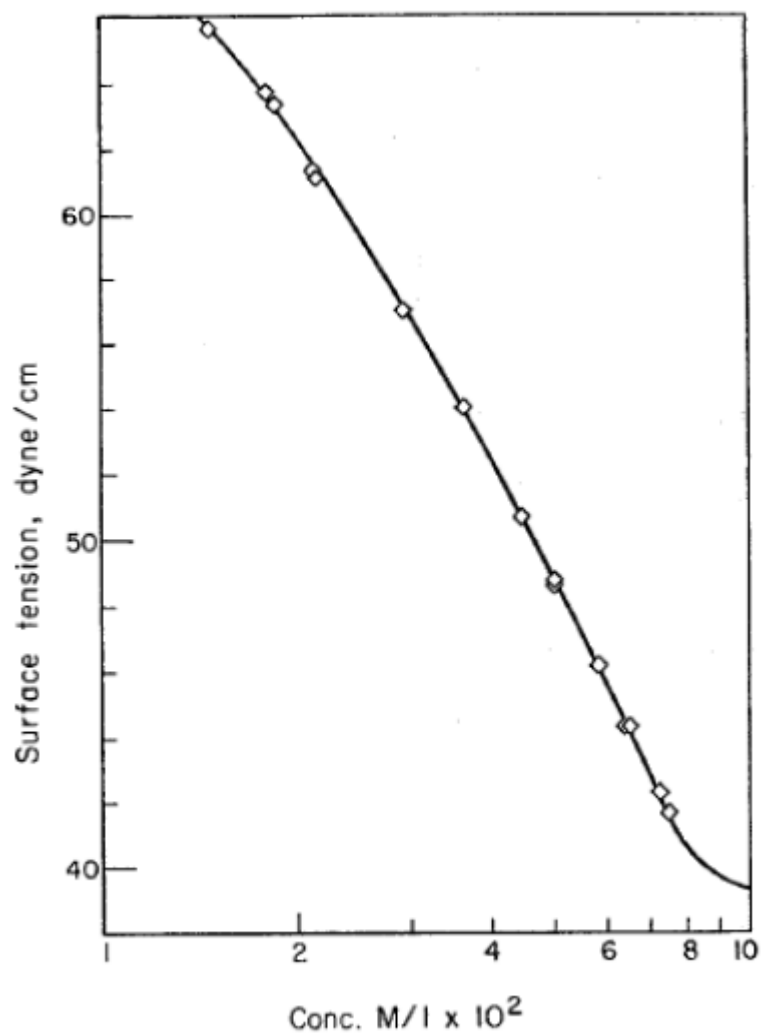


FIG. 4. Surface tension of NaLS below the c.m.c.

Figura 2.7: Gráfica de la tensión superficial de SDS dependiente de la concentración de surfactante por abajo de la CMC. (Elworthy & Mysels, 1966, pp 341) [15]

---

# Capítulo 3

## Fundamentos Teóricos

Para estudiar los enlaces químicos que permiten la formación o separación de sustancias, conocer el producto final de una reacción química, entender el comportamiento a nivel molecular, o poder predecir el comportamiento de moléculas orgánicas e inorgánicas, la química cuántica es la rama adecuada para realizar este tipo de estudio. Esta se fundamenta teóricamente a nivel electrónico en reacciones químicas, fuerzas íter o intramoleculares y espectros rotacionales y vibracionales. Sin embargo, el problema principal radica en el estudio de un sistema para  $N$  partículas pues no es posible hallar una solución exacta, por lo que debe hacerse ciertas aproximaciones que cumplan con las propiedades de la teoría.

En este sentido, la química cuántica se refiere a la formulación de métodos aproximados para hallar la solución a la ecuación de Schrödinger de un sistema molecular. No obstante, antes de obtener una solución aproximada es indispensable contar con una estructura molecular para el problema y entender las complicaciones que se encuentran cuando se trabaja con un sistema grande de electrones. A continuación, se presenta la teoría base que permitirá modelar los sistemas objetivos para este trabajo de tesis.

### 3.1. Antecedentes

La expresión fundamental en el análisis de un sistema es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (3.1)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano asociado a la energía  $E$ , eigenvalores del sistema, y las correspondientes funciones de onda  $\Psi$  llamadas eigenfunciones de la ecuación de valores propios. Esta ecuación provee la energía exacta para un sistema estacionario. En un sistema molecular, el hamiltoniano es de la forma

$$\hat{H} = T_e(\vec{r}) + T_N(\vec{R}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}), \quad (3.2)$$

donde  $T_e$  es la energía cinética de los electrones,  $T_N$  es la energía cinética de los núcleos,  $V_{NN}$  es la energía potencial núcleo-núcleo,  $V_{Ne}$  es la energía potencial núcleo-electrón y  $V_{ee}$  es la energía potencial electrón-electrón. Entonces la ecuación a resolver es la siguiente

$$[T_e(\vec{r}) + T_N(\vec{R}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{ee}(\vec{r})]\Psi(\vec{R}_J, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_J, \vec{r}_i). \quad (3.3)$$

La ecuación (3.3) no permite obtener una solución exacta a la ecuación de Schrödinger, por lo que se hacen algunas aproximaciones para hallar la solución. La primera de ellas es la Aproximación de Born-Oppenheimer, la cual separa el movimiento electrónico y nuclear puesto que la diferencia de masas entre núcleos y electrones permite tratar por separado ambos movimientos. Es así que se propone la solución a la ecuación (2.3) en dos partes generando dos ecuaciones, una nuclear y otra electrónica.

$$\Psi(\vec{R}_J, \vec{r}_i) = \Psi_N(\vec{R}_J) \Psi(\vec{r}_i; \vec{R}_J). \quad (3.4)$$

La ecuación nuclear contiene la información de los núcleos mientras que la ecuación electrónica depende aun del término nuclear a través del parámetro de posición dado que a cada configuración nuclear existe un estado estacionario de los electrones. Para determinar la energía  $E_{elec}(\vec{R}_J)$  que se encuentra en dependencia del parámetro nuclear se resuelve la ecuación de Schrödinger proponiendo una función de onda electrónica  $\psi_{elec}(\vec{r}_i; \vec{R}_J)$ . Cuando se fija el parámetro  $\vec{R}$ , se usarán aproximaciones orbitales en la solución del problema  $\phi_i$ . Sin embargo, la función de onda de  $N$  electrones debe cumplir con el Principio de Antisimetría, pues así también cumple con el *Principio de Exclusión de Pauli*.

De acuerdo con la teoría de Hartree, la función de onda adecuada que representa a un conjunto de muchos electrones es un producto simple de orbitales, es decir, el estado base para  $N$  electrones es un producto de los  $N$  orbitales-espín de un electrón. Esta función de onda de  $N$  electrones se llama Producto de Hartree  $[\phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2) \dots \phi_k(\vec{r}_N)]$  donde  $\phi_i$  corresponde al orbital para el electrón 1 y así sucesivamente. No obstante, el producto de Hartree no cumple con el principio de antisimetría. En este sentido, la antisimetría es validada al crear el estado total cuando se usa el determinante de Slater,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(\vec{r}_1) & \phi_j(\vec{r}_1) & \dots & \phi_k(\vec{r}_1) \\ \phi_i(\vec{r}_2) & \phi_j(\vec{r}_2) & \dots & \phi_k(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(\vec{r}_N) & \phi_j(\vec{r}_N) & \dots & \phi_k(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.5)$$

La matriz en la expresión (3.5) también puede ser expresado como

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) \dots \phi_k(\vec{r}_N)]. \quad (3.6)$$

El determinante de Slater formado por orbitales ortonormales  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$  es normalizable, y  $1/\sqrt{N!}$  es la constante de normalización. Es así que la función dada en (3.5) también cumple con el Principio de Exclusión de Pauli puesto que al igualar las coordenadas de dos electrones cualquiera el determinante se anula, indicando que dos electrones no pueden ocupar el mismo espacio ni tener el mismo espín. En relación con la elección de la mejor función de onda que se aproxime a la exacta para hallar la solución al problema y así encontrar la energía, el principio variacional de la mano con el método de Hartree-Fock son el método ideal para este análisis.

### 3.2. Teoría Hartree-Fock

Como se ha mencionado, la función de onda apropiada para la solución del problema es una función dada por el determinante de Slater la cual está formada por orbitales moleculares ocupados por todos los electrones. Sin embargo, para tener la mejor función de onda es necesario proponer funciones aproximadas que se acerquen a la función exacta, la función óptima es hallada por el *Principio Variacional*.

El Principio Variacional calcula el valor de expectación de la energía del hamiltoniano total con la función de onda del determinante total  $\Psi_{aprox}$ , esto es

$$\langle E_{aprox} \rangle = \langle \Psi_{aprox} | H | \Psi_{aprox} \rangle \quad \text{con} \quad \langle \Psi_{aprox} | \Psi_{aprox} \rangle = 1. \quad (3.7)$$

Con el valor de expectación se obtiene un conjunto de funciones aproximadas, y el mejor valor de energía es aquel que minimiza el valor de  $\langle E_{aprox} \rangle$  en el conjunto de dichas funciones,

$$\frac{d\langle E_{aprox} \rangle}{d\Psi_a} = 0. \quad (3.8)$$

Esta condición lleva a una serie de ecuaciones llamadas Ecuaciones de *Hartree-Fock*

$$\hat{F}\psi_i = \epsilon_i\psi_i, \quad (3.9)$$

donde  $\hat{F}$  es el operador de Fock

$$\hat{F}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \vec{V}_N + \vec{V}_{NF}, \quad (3.10)$$

donde  $\vec{V}(\vec{r}) = \vec{V}_N + \vec{V}_{NF}$ , este potencial guarda dependencia de los orbitales tal que el potencial y sus soluciones deben ser auto consistentes SCF. Escrito de otra manera

$$\hat{F}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}|} + \sum_a [\hat{J}_i(\vec{r}) - \hat{K}_i(\vec{r})]. \quad (3.11)$$

Notar que el operador de Fock contiene los orbitales ocupados descritos por  $\hat{J}_i$  y  $\hat{K}_i$  operador de Coulomb y operador de intercambio (*Exchange*) respectivamente. Las ecuaciones de Hartree-Fock que tienen que cumplir los orbitales de los electrones del sistema molecular en su resolución lleva a un proceso iterativo además de que deben satisfacer todos los requerimientos de la cuántica.

La minimización de la energía ocasiona que el potencial  $\vec{V}_{HF}$  sea un promedio del potencial que experimenta un electrón debido a la presencia de los demás electrones, haciendo que  $E_{approx}$  nunca sea exacta. La energía que le falta a la energía dada por HF para llegar a ser la energía exacta es llamada *Energía de correlación*

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF}. \quad (3.12)$$

La falta de correlación se debe al movimiento de los electrones con espines opuestos.

### 3.3. Teoría DFT

La teoría funcional de la densidad DFT es una teoría aplicable a sólidos, sistemas moleculares y atómicos. La base de esta teoría está a cargo del Teorema de Hohenberg-Kohn (1964) [25] al mostrar que la energía total para un gas de electrones en su estado base, es un funcional de la densidad y más aún, que el valor mínimo es la energía del estado fundamental. Más tarde, la teoría fue moldeada por Levy al establecer que los funcionales de la densidad de carga del estado fundamental  $\rho$  son causantes de cualquier propiedad en un sistema de N partículas interactuantes (Levy, 1979) [16]. La energía total está descrita como

$$E_T(\rho) = T(\rho) + U(\rho) + E_{XC}(\rho), \quad (3.13)$$

Es decir,

$$E_T(\rho) = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_i \rangle + \langle \rho(\vec{r}_1) \left[ \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}_1)) \frac{V_e(\vec{r}_1)}{2} - V_N \right] \rangle + V_{NN}, \quad (3.14)$$

donde  $T(\rho)$  es la energía cinética de partículas no interactuantes del sistema,  $U(\rho)$  es la energía electrostática debido a las interacciones Coulombianas y  $E_{XC}(\rho)$  es la energía de todas las demás contribuciones, incluyendo la energía de correlación y de Exchange. Notar que todas las energías dependen de la densidad de carga.

Como se ha dicho anteriormente, la función de onda construida a partir del producto de los orbitales debe cumplir con el principio de antisimetría, siendo el determinante de Slater (ecuación 3.6) que satisface tal principio. La densidad de carga se refiere a una suma sobre todos los orbitales moleculares  $\phi_i$  ocupados

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.15)$$

Por otra parte, la energía  $E_{XC}$  en la ecuación (3.13) debe ser un término cómodo de uso en el análisis computacional por lo que también requiere de una aproximación conveniente. En este caso, la aproximación de densidad local la LDA (Local Density Approximation) es la primera posibilidad, pues considera que la densidad de carga es variable en regiones de la molécula por lo que se puede considerar como un gas de electrones en cada región así que se puede simplificar mediante una integración

$$E_{XC} \cong \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d(\vec{r}), \quad (3.16)$$

donde  $\varepsilon_{XC}[\rho]$  es la energía de correlación-exchange por partícula para un sistema uniforme de gas de electrones. Sin embargo, un gas de electrones en un sistema molecular no llega a ser homogéneo, por lo que la expansión del gradiente de densidad realiza una corrección a este problema. También es llamada como aproximación NLSD (Non-local spin-Density Approximation). Este tipo de funciones integran en su proceso a la función de intercambio de corrección de gradiente de Becke (B) (Becke, 1993) [17], la aproximación de gradiente generalizada de Perdew-Wang (PW) [19] en la función de correlación, incluso a la función de correlación con corrección de gradiente por Lee-Yang-Parr (LYP) (Lee, Yang & Parr, 1988) [18].

Se debe agregar que la energía total debe ser optimizada con respecto a las variaciones que se tienen en  $\rho$ , en este proceso se llegan a las ecuaciones de Kohn-Sham (Kohn & Sham, 1965) [20] mostrando que un conjunto de ecuaciones equivalentes de un electrón puede sustituir a un sistema de N electrones simplificando el cálculo.

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_n + V_e + \mu_{XC}[\rho] \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (3.17)$$

donde  $\mu_{XC}[\rho]$  es el potencial de correlación-exchange. Las ecuaciones de Kohn-Sham tienen la estructura de la ecuación de Schrödinger, sin embargo, el término de la contribución del potencial de correlación-exchange no es conocido y es precisamente lo que los distintos funcionales proponen. La ecuación (3.14) puede ser escrita como sigue

$$E_T(\rho) = \sum_i \varepsilon_i + \langle \rho(\vec{r}_1) \left[ \varepsilon_{XC}(\rho) - \mu_{XC}[\rho] + \frac{V_e(\vec{r}_1)}{2} \right] \rangle + V_{NN}. \quad (3.18)$$

En pocas palabras, Kohn y Sham demostraron que la forma de hallar la solución a un sistema de partículas interactuantes es considerar al sistema como uno de partículas no interactuantes.

### 3.3.1. Funcionales de la DFT

Las aproximaciones de la DFT, tipo LDA (Local Density Approximation) o GGA (Generalized Gradient Approximation), tienen el problema de introducir una interacción de repulsión de la nube electrónica consigo misma en cada punto, que no debería aparecer. Esta no sucede en la teoría de HF, pues allí se cancela automáticamente al evaluar de manera correcta la energía de intercambio. Como las aproximaciones DFT, LDA o GGA solamente aproximan la forma de ese intercambio con alguna propuesta para EX, la auto interacción no es eliminada. Esto tiene como consecuencia que la energía del estado HOMO resulta ser sobrevaluada, lo que a su vez genera que, al restársele a la energía del LUMO, se evalúen valores de las brechas energéticas (band gaps) de forma subvaluada. Un campo donde esto impacta fuertemente es en el estudio de los semiconductores, donde esos valores son importantes. Por tanto, la propuesta de expresiones para la forma EXC debe ser mejorada. Para aliviar esta situación, se idearon los funcionales híbridos.

Los funcionales híbridos contienen una combinación de la energía de exchange de HF y la de intercambio-correlación de DFT standard. Tales funcionales exponen mejor la forma funcional de las energías de correlación y exchange, que muestran la interacción entre los electrones debido a la repulsión coulombiana y al principio de exclusión de Pauli entre electrones del mismo espín. De entre los funcionales híbridos más utilizados es el propuesto por Becke **B** (1993) [21] el cual cuenta con tres parámetros  $a_0, a_x, a_c$  denominados como coeficientes semiempíricos.

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LSDA}) + a_x \Delta E_X^{B88} + a_c \Delta E_C^{PW91}. \quad (3.19)$$

Los coeficientes son determinados mediante un ajuste experimental,  $E_X^{exact}$  es la energía de exchange exacta,  $E_C^{PW91}$  corresponde a la corrección de gradiente (1991) para la correlación de Perdew-Wang y  $E_X^{B88}$  pertenece a la corrección de gradiente de Becke (1988) LSDA de exchange. Con frecuencia se combina el funcional de exchange de 3 parámetros de Becke **B3** con el funcional de correlación **LYP** para crear el método **B3LYP**, debido a que es un método que mejora significativamente los resultados y predicciones de las propiedades físicoquímicas de la molécula.

Para nuestro particular interés, el funcional M062X es la mejor opción. El funcional **M06** también pertenece al tipo de funcional híbrido, se trata del funcional propuesto por Truhlar y Zhao (Zhao & Truhlar, 2008; 2006) [23, 24] el cual está construido a partir de los objetivos diseñados para satisfacer algunas restricciones, ajustes empíricos, y combinación de las aproximaciones HF y exchange DFT. Específicamente, el funcional **M062X** contiene algunas variaciones de utilidad pues es un funcional que está optimizado a partir de funcionales de correlación previos como M05 Y VSXC. Se debe agregar que la energía para este tipo de funcional es de la forma

$$E_{XC}^{hyb} = \frac{X}{100} E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_X^{DFT} + E_C^{DFT}, \quad (3.20)$$

donde  $E_X^{HF}$  se refiere a la energía de exchange no-local de HF,  $E_X^{DFT}$  es la energía de exchange local DFT, y  $E_C^{DFT}$  es la energía de correlación local DFT. Además, el funcional también se clasifica como el tipo de aproximación de gradiente híbrido metageneralizado (Hybrid META-GGAs).

### 3.3.2. Modelación del fenómeno de solvatación a estudiar

La solvatación es un proceso en el que las moléculas del solvente y las moléculas del soluto interactúan de tal forma que forman agregados. En el caso de que el solvente es agua, cualquier soluto puede interactuar con las moléculas de agua siempre que las dos partes sean polares. En la disolución los iones del soluto se disocian liberándose en todo el espacio del solvente por lo que los iones del solvente llegan a confinar a los iones del soluto. Para un buen proceso de solvatación, deben existir agregados estables. Es así que la solvatación describe a nivel molecular lo que ocurre entre el solvente y el soluto, permitiendo crear modelos que permitan el estudio de un sistema molecular.

En relación a este punto, existen varios modelos de solvatación, particularmente, los modelos continuos de solvatación que permiten estudiar la solvatación considerando al solvente como un medio dieléctrico continuo y polarizado alrededor del soluto originando una serie de propiedades que afectan al soluto y que son importantes a examinar. Este modelo es un promedio estadístico que recurre a la polarización del medio.

Es importante mencionar que el dieléctrico continuo se caracteriza por una constante dieléctrica  $\epsilon$  por lo que la interacción entre la molécula y el dieléctrico continuo se modela a través del hamiltoniano total de la disolución (Bort & Beltrán, 2000) [27],

$$\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{H}_{s-d}, \quad (3.21)$$

donde  $\hat{H}_s$  es el hamiltoniano de las moléculas del soluto y  $\hat{H}_{s-d}$  es el hamiltoniano de la interacción intermolecular entre el soluto y el disolvente.

En este trabajo de tesis se usó el modelo de solvatación continuo SMD (Solvation Model Density) (Trulhar, Marenich & Cramer, 2009) [30] introducido por Trulhar, Marenich & Cramer para la obtención de la energía libre de solvatación que se calcula a partir del campo de reacción auto consistente y resolviendo la ecuación de Poisson-Boltzmann no homogénea.

- **MODELO PCM**

En este modelo se considera al solvente como un medio dieléctrico infinito continuo, mientras que el soluto es puesto en una cavidad molecular formada por esferas solapadas rodeando a cada átomo del soluto garantizando que la cavidad mantenga la forma de la molécula. Las esferas están centradas sobre los átomos de la molécula, además, el radio de cada esfera debe ser multiplicado por un factor de 1.2 (refiriéndose a 1.2 veces el radio de Van der Waals). Es un método iterativo en el cálculo de la densidad  $\sigma(s)$  (donde  $s$  es el vector diferente de cero en la superficie de la cavidad y que es usado en la distribución de carga) relacionado al vector de desplazamiento eléctrico  $\vec{p} = [(\epsilon - 1)/4\pi]\vec{E}$ , así

$$\sigma(s) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \left( \frac{\partial V(s)}{\partial n} \right)_{\delta+}. \quad (3.22)$$

Usando el campo eléctrico en el vacío, entonces la distribución de carga superficial puede escribirse como

$$\sigma(s) = [(\epsilon - 1)/4\pi\epsilon]E(s)_{n-}. \quad (3.22)$$

Es posible agregar el potencial electrostático debido a la distribución superficial de la carga al hamiltoniano del soluto para considerar la polarización producida por el solvente. Ahora,  $\sigma(s)$  es calculable mediante un proceso de iteraciones donde se considera buscar un conjunto de valores para la densidad de carga superficial, para después introducir un conjunto de cargas puntuales con la polarización existente entre las cargas de la superficie. Las cargas contribuyen al campo eléctrico total, siendo por ello un proceso iterativo de las densidades de carga, creando una nueva distribución de carga para el soluto a partir del nuevo hamiltoniano resuelto.

Debido a la complejidad de la cavidad en este método, hay ocasiones en las que no es posible obtener expresiones analíticas para los coeficientes de la expansión multipolar, por lo que se recurre a métodos numéricos aproximados para obtener la energía potencial de la interacción soluto-disolvente  $\hat{V}_{int}$ . En esta situación, se considera al potencial eléctrico del dieléctrico polarizado como potencial dieléctrico de una distribución continua de carga superficial aparente ASC. Tal distribución es variable en todos los puntos de la superficie de la cavidad, así que se considera como cargas puntuales.

- **MODELO SMD**

El modelo de solvatación continuo SMD (Solvation Model Density) (Marenich, Cramer & Truhlar, 2009) [30] está basado en la densidad total de carga proveniente de los electrones del soluto donde es conocido el valor de la constante dieléctrica, tensión superficial en bulk e índice de refracción. El modelo separa en dos partes la energía de solvatación del sistema, una de

ellas se debe a la contribución electrostática en bulk que se origina por un procedimiento de campo reacción auto consistente y la otra parte alude a las interacciones de corto alcance entre las moléculas que se encuentran en la primera esfera de solvatación y el soluto. El modelo SMD emplea un conjunto de parámetros simples (radios atómicos de Coulomb intrínsecos y coeficientes de tensión superficial atómicos) que son optimizados mediante funcionales como M05-2X, B3LYP o método HF.

Los valores para el soluto en solución calculados consideran la interacción electrostática en bulk, los efectos de polarización de corto alcance y las contribuciones no electrostáticas como los efectos estructurales del solvente CDS. La energía libre de solvatación en estado estándar es de la forma

$$\Delta G_S^0 = \Delta G_{ENP} + \Delta G_{CDS} + G_{conc}^0 \dots, \quad (3.24)$$

donde *ENP* se refiere a los componentes electrónico E, nuclear N y de polarización P. Si la geometría permanece invariante ante la fase líquida y gaseosa, entonces el subfijo cambia a *EP*. *CDS* simboliza los cambios en la energía libre debido a la cavidad C del solvente, la energía de dispersión D y en la estructura local del solvente S. El subfijo *conc* se refiere a los cambios en la concentración.

Los parámetros SMD también son utilizados en la solución de algoritmos NPE (que proviene de la ecuación de Poisson no-homogénea) donde el soluto contiene condiciones de frontera dieléctricas, como en los modelos COSMO (Conductor-like Screening Model) o PCM.

---

## Capítulo 4

### Resultados y Discusión

*Human beings, who are almost unique in having the ability to learn from the experience of others, are also remarkable for their apparent disinclination to do so.*  
*Douglas Adams (Last Chance to See)*

La Química Cuántica describe el comportamiento a nivel molecular de la materia, su objetivo se fundamenta teóricamente a nivel electrónico en formulaciones y métodos aproximados para hallar la solución de la ecuación de Schrödinger. Para obtener una solución aproximada se desarrollan y aplican métodos de simulación molecular por medio de la información computacional y sus aplicaciones a la química.

El recurso computacional para el análisis de moléculas que se utilizó en este trabajo de tesis fue Gaussian, específicamente Gaussian09 (G09) [34, 35], pues es un programa que ofrece una variedad de métodos precisos en el apoyo de investigaciones de moléculas y reacciones. Usa como base de sus operaciones a la mecánica cuántica para calcular y predecir cantidades termoquímicas, procesos de estado excitado, y los efectos de solventes que se pueden tener en cuenta al optimizar estructuras y demás propiedades moleculares importantes en la química cuántica.

No obstante, el análisis e interpretación de los resultados extraídos del programa G09 son instrumentos útiles en la determinación de las propiedades moleculares en solventes cuando no se tiene acceso a información empírica. En las siguientes secciones se presenta los resultados más importantes obtenidos en el cálculo con G09 en el estudio de la interacción de solventes polares y el surfactante SDS.

La Figura 4.1 ejemplifica un modelo de superficie de agua para trabajar con diferentes tipos de moléculas. En este trabajo, los sistemas analizados consisten en cálculos realizados con Gaussian09-solvente.

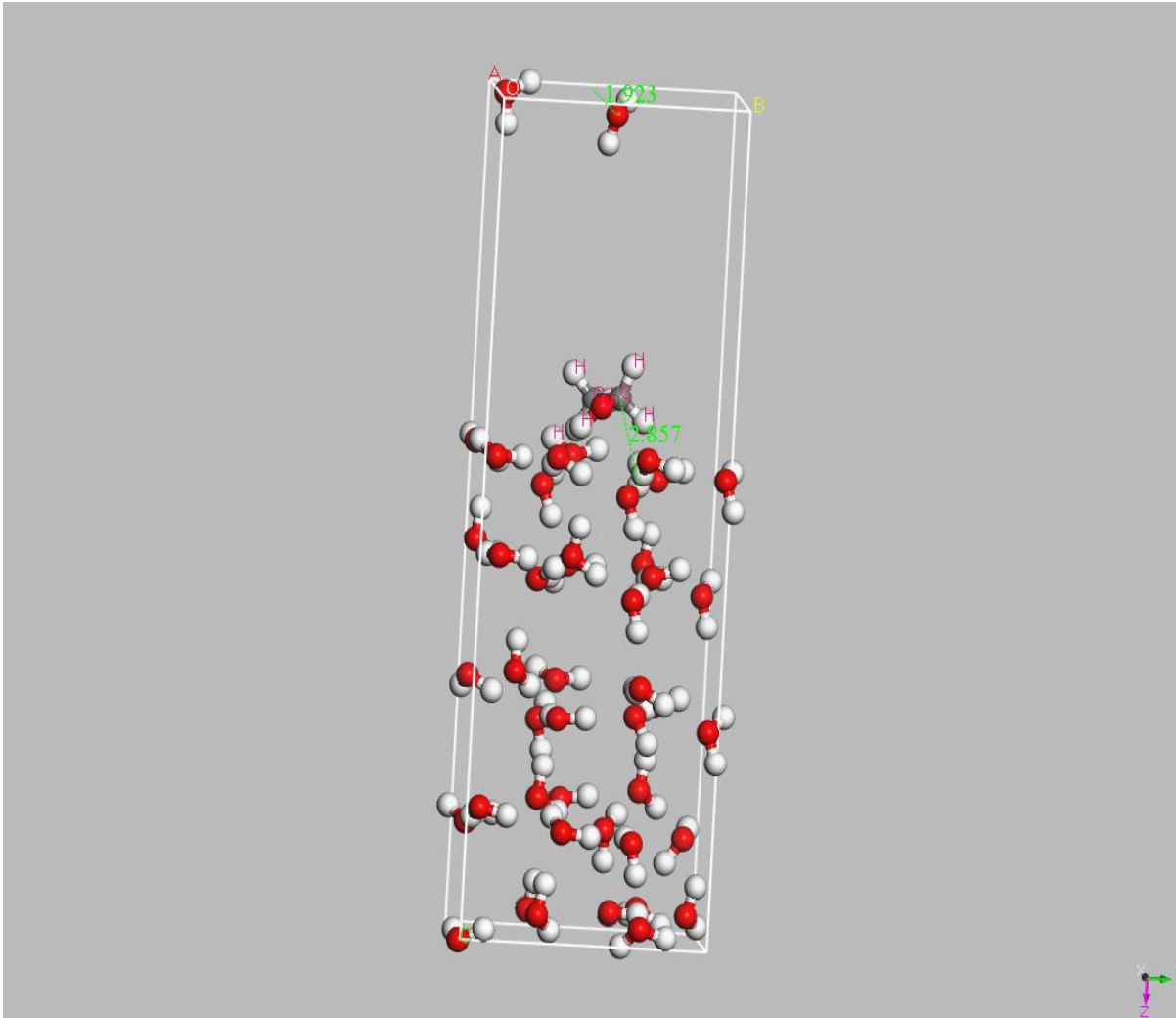


Figura 4.1: Modelo atómico para simulación del  $CH_4$  sobre la superficie de agua en CASTEP

### 4.1. Sistemas optimizados

Antes de comenzar con los cálculos en las estructuras moleculares, es preciso realizar una optimización de geometría con el fin de encontrar la energía mínima para una geometría estable. La optimización se hizo para las moléculas  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_7OH$  y SDS de cadena corta ( $C_3H_7SO_4Na$ ). A continuación, se muestra el resultado para dichas moléculas, mostrando las gráficas de la energía total vs el número de pasos en la optimización. Cabe señalar que el valor mínimo de energía corresponde a una iteración de valores de menor energía mediante la primera derivada respecto a las coordenadas atómicas en cada paso, por lo que tal procedimiento no necesariamente muestra un mínimo global, sino que se habla de un punto estacionario. La frecuencia mejora el proceso de optimización.

En las gráficas expuestas en las Figuras 4.2(a), 4.4(e) y 4.5 se observa que conforme aumenta la cantidad de grupos  $CH_2$  de la cadena principal el número de pasos aumenta. En este punto, el SDS tensoactivo aniónico es la conformación que alcanza el mayor número de pasos. En el caso de las moléculas que cuentan con grupos  $CH_3$ , Figuras 4.2(b), 4.3(d) y 4.4(f) la optimización es rápida para  $CH_3$  y etano, mientras que para el isopropanol la energía mínima se obtiene en el paso 101. En cuanto a  $CH_4$ , la optimización no tiene complicaciones. Es importante mencionar que el número de pasos de optimización depende de la geometría inicial dada, es decir, entre menos pasos significa que el punto inicial es una geometría muy cercana a la geometría estable, por lo que no depende de la cantidad de átomos presentes en la molécula.

La ventaja principal de optimizar nuestro sistema en el modelo continuo SMD es que los valores arrojados por el programa son cercanos a los experimentales. Incluso si se eligieran mejores bases difusas y polarizadas, se mejorarían los cálculos. Esto puede ser ejemplificado por medio de la geometría, comparando con los datos experimentales para  $C_2H_5OH$ . La tabla 4.1 contiene las distancias entre átomos generadas en la optimización del cálculo con la base 6-32+g(d) y las experimentales obtenidas mediante espectrometría vibracional y rotacional (Kakar, 1980; Coussan, 1998) [31, 32]. El programa G09 calculó la geometría estable y se observó que los valores obtenidos de las distancias de enlace no distan mucho de los valores experimentales.

Tabla 4. 1: Valores de las distancias de enlace (distancia en  $\hat{A}$ ) generadas en la optimización comparadas con las experimentales para  $C_2H_5OH$  (Kakar, 1980; Coussan, 1998) [31, 32]

Enlace	Calculadas en G09 ( $\hat{A}$ )	Datos experimentales ( $\hat{A}$ )
C-C	1.5198	1.5120
C-H en $CH_3$	1.0943, 1.0957	1.0880, 1.0980
C-H en $CH_2$	1.0977, 1.0931	1.0860, 1.0860
C-O	1.4259	1.4310
O-H	0.9688	0.9710

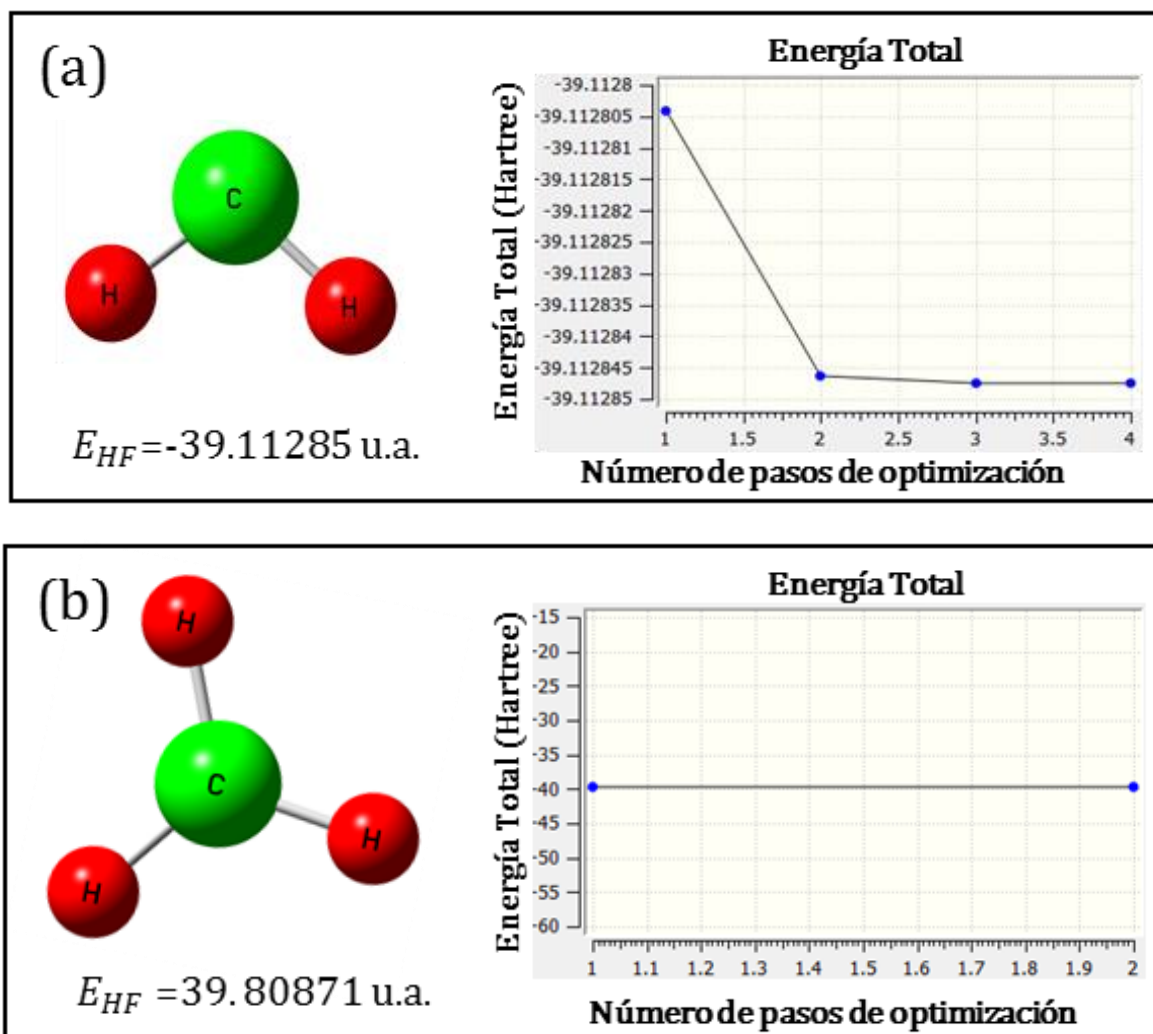


Figura 4.2: Gráfica de optimización de energía para los alquilo (a)  $CH_2$  y (b)  $CH_3$

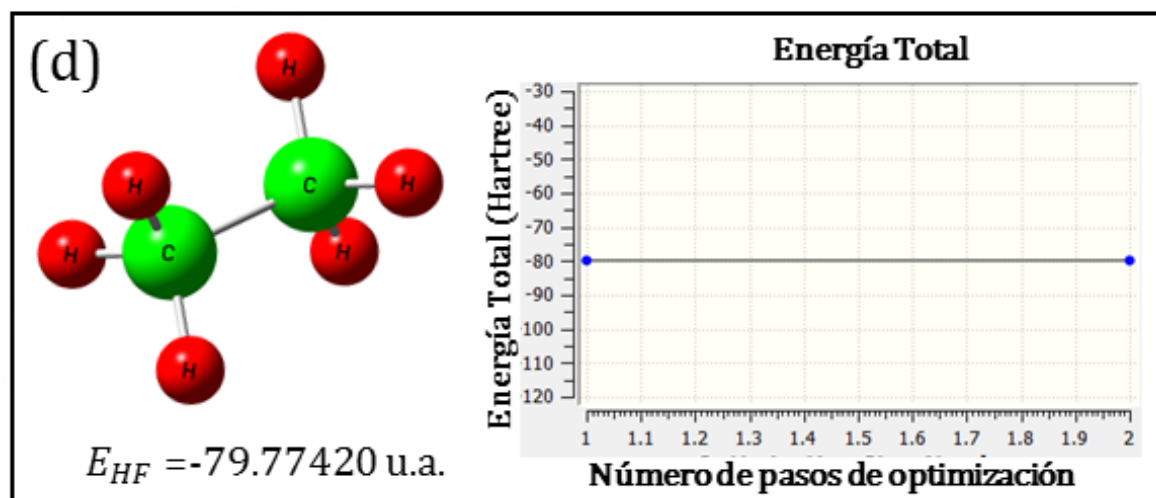
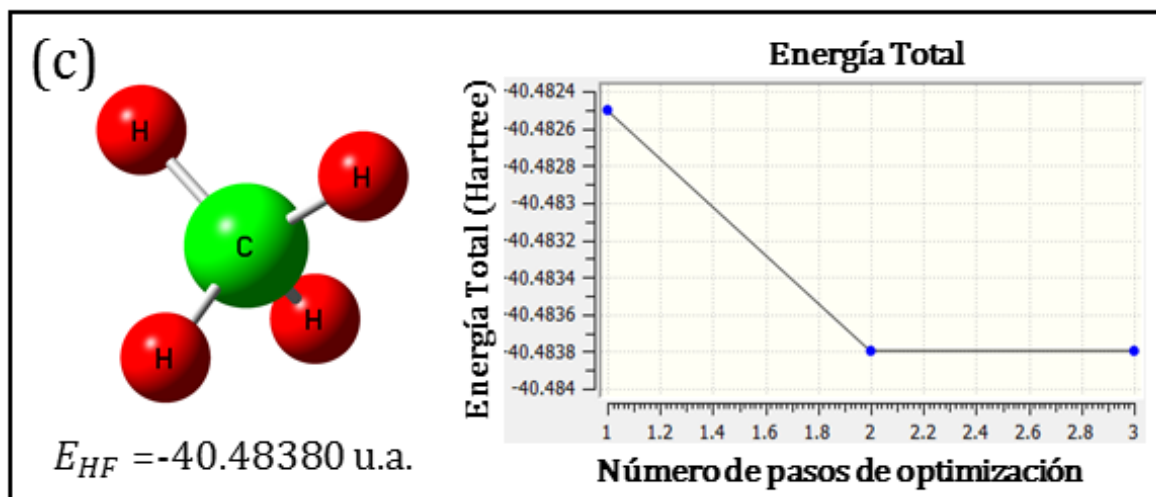


Figura 4.3: Gráfica de optimización de energía para el alcano (a)  $CH_4$  y (b)  $C_2H_6$

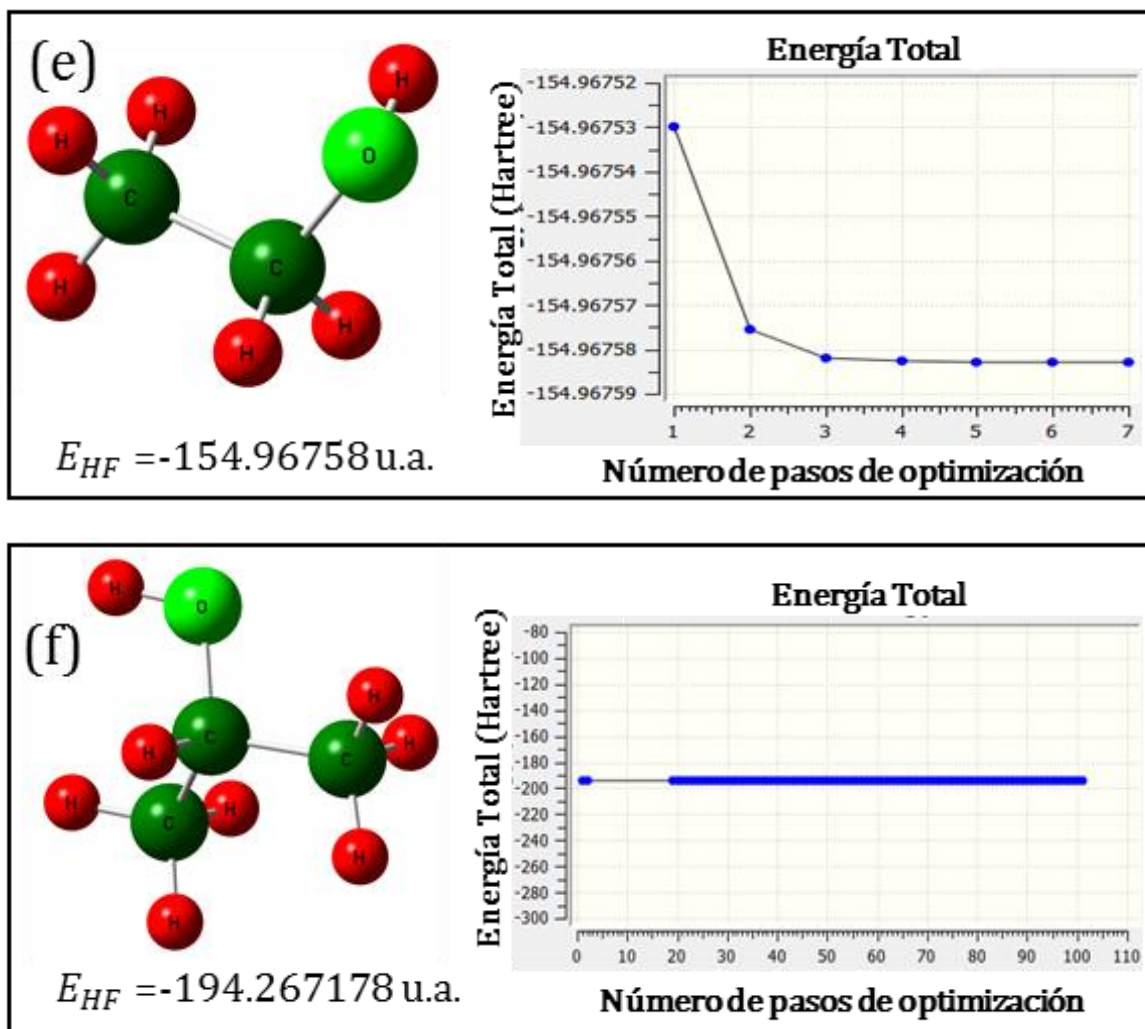


Figura 4.4: Gráfica de optimización de energía para los alcoholes (a)  $C_2H_5OH$  y (b)  $C_3H_7OH$

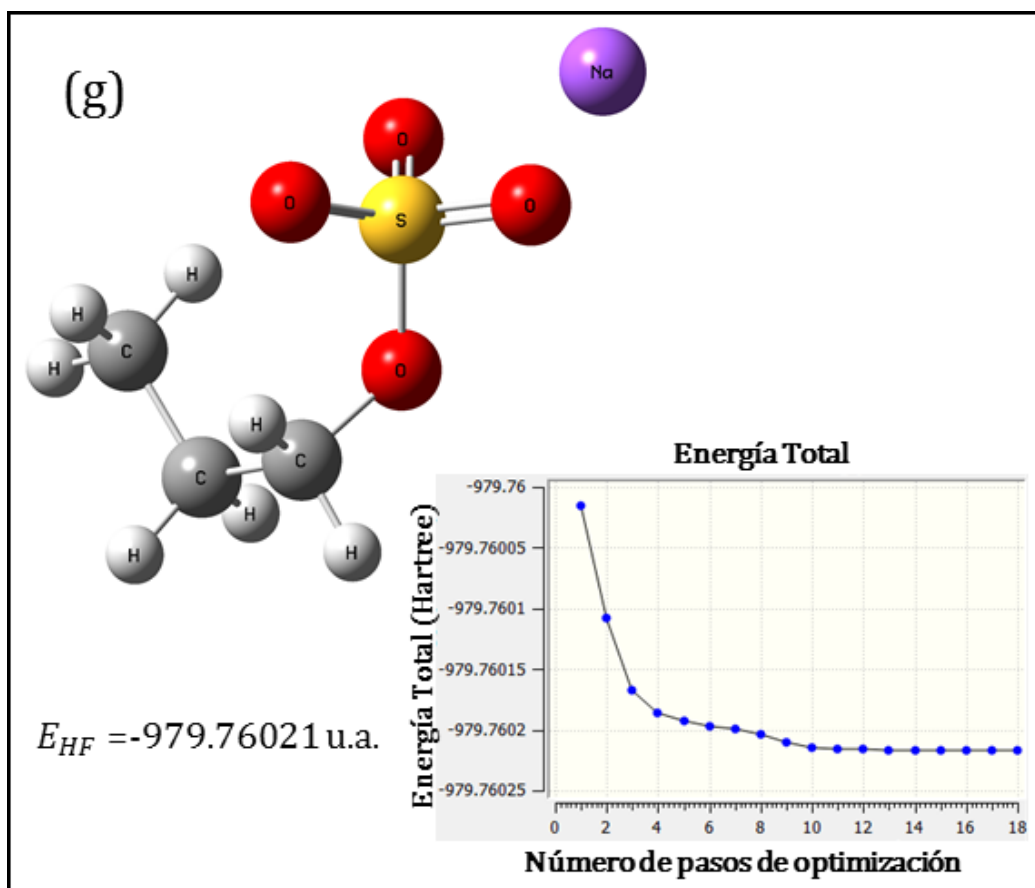


Figura 4.5: Gráfica de optimización de energía para el tensoactivo SDS de cadena corta.

## 4.2. Espectros de Vibración

Antes de continuar se debe aclarar que la geometría utilizada para la optimización también es utilizada para el análisis de las frecuencias de vibración de los núcleos. Las frecuencias de vibración se determinan mediante las segundas derivadas de la energía con respecto a la geometría nuclear en un punto estacionario.

En concreto, se realizó el cálculo con el modelo SMD usando el conjunto base 6-31+g(d) para estado base y excitados por medio del funcional híbrido M062X con corrección de dispersión empírico GD3[33] para las moléculas. Es adecuado expandir los orbitales moleculares agregando una función de polarización y difusión en la base que está en relación con el funcional híbrido, con ello la base aumenta y por tanto cubre el espacio necesario para los muchos electrones de las moléculas obteniéndose buenos resultados. Las gráficas 4.6-4.12 muestran el espectro IR y las intensidades de las líneas espectrales de las moléculas  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_7OH$  y  $C_3H_7SO_4Na$ . Los espectros se pueden obtener para moléculas en estado basal como en estado de transición.

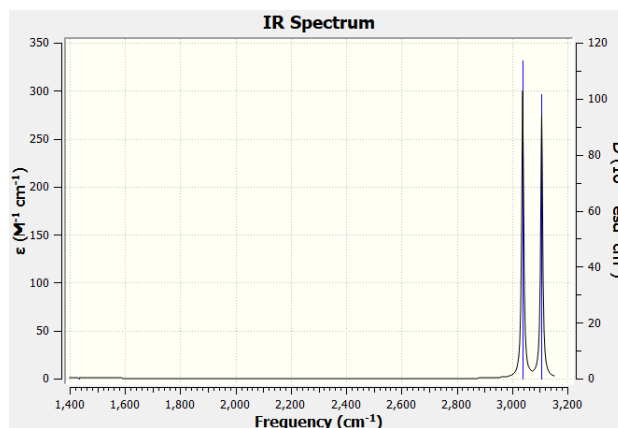
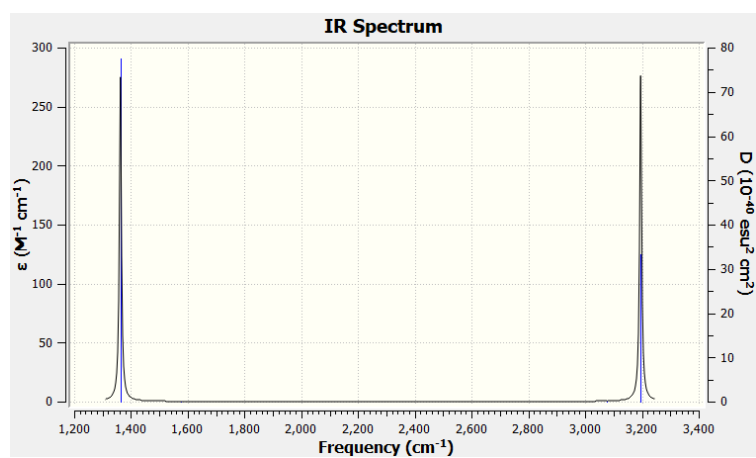
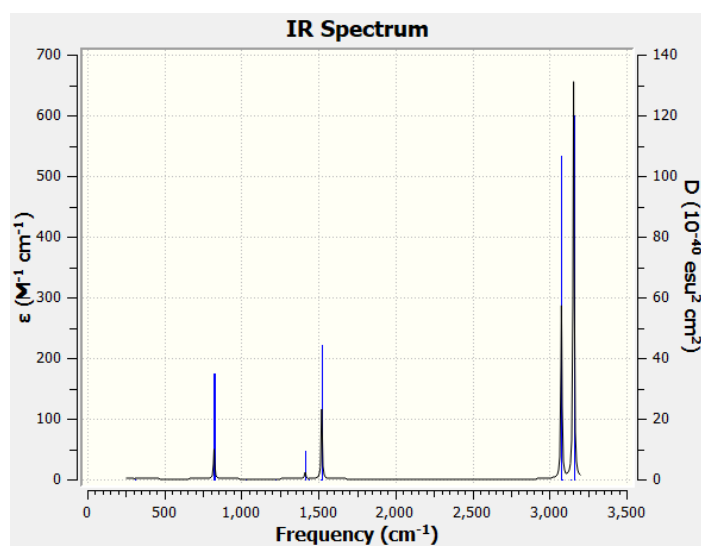
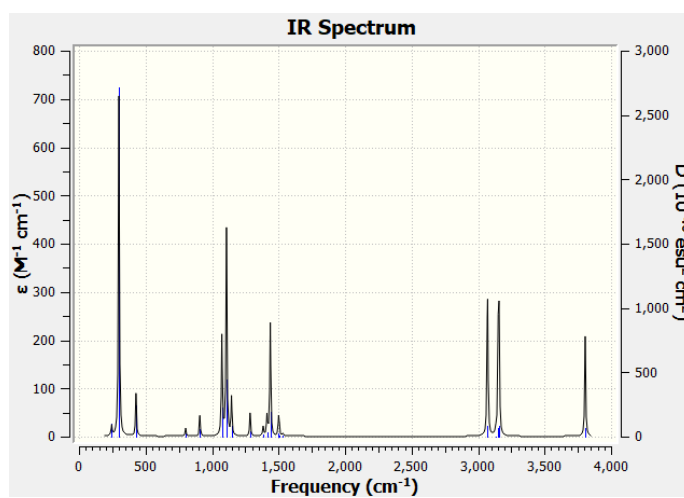
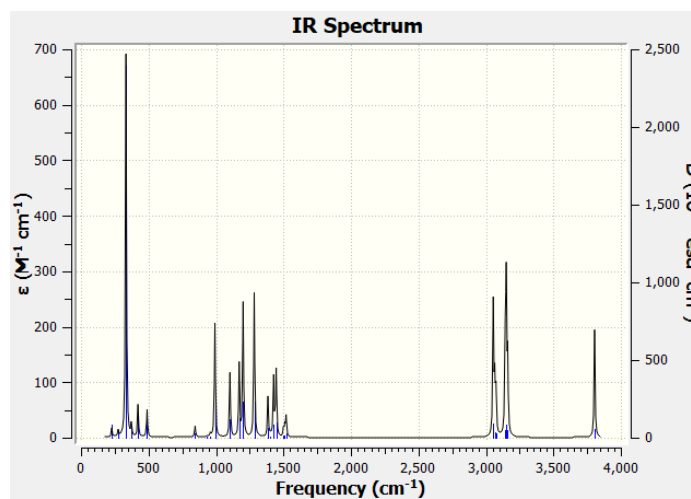


Figura 4.6: Espectro de vibración para  $CH_2$



Figura 4.7: Espectro de vibración para  $CH_3$

Figura 4.8: Espectro de vibración para  $CH_4$ Figura 4.9: Espectro de vibración para  $C_2H_6$

Figura 4.8: Espectro de vibración para  $C_2H_5OH$ Figura 4.9: Espectro de vibración para  $C_3H_7OH$

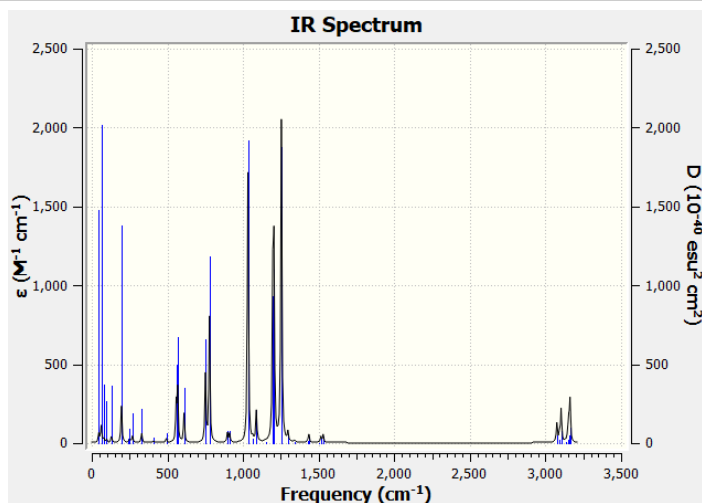


Figura 4.12: Espectro de vibración para sds de cadena corta  $C_3H_7SO_4Na$

Cada pico en el espectro corresponde al máximo de intensidad del infrarrojo y significan los modos de vibración de frecuencia. Como se observa en los espectros IR de los alcanos  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ , Figuras 4.8 y 4.9, presentan vibraciones de tensión C-H ligeramente por debajo de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , también vibraciones de flexión C-H, particularmente vibración de flexión simétrica en  $1375\text{ cm}^{-1}$ , y  $1450\text{ cm}^{-1}$ , asimétrica para los  $CH_3$  en la cadena del etano.

En el caso de los espectros para los alcoholes, Figuras 4.10 y 4.11, presentan picos característicos cercanos al rango  $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , para enlaces O-H con vibraciones de tensión. Por último, en el espectro IR del SDS de cadena corta, se tiene picos en la región  $1070\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ , típicos de enlaces dobles para S=O y sulfatos en el rango  $1180\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ , y  $1370\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ .

La forma de corroborar que se obtiene un mínimo en la superficie de energía potencial encontrada en la optimización es que no existan frecuencias negativas, pues esto indicaría que la molécula no es estable. En la Figura 4.13 se muestran las frecuencias para el SDS de cadena corta en los 42 modos obtenidos. Por ejemplo, para el modo 26 se tiene vibración de tensión asimétricas y de flexión. Todas las frecuencias son positivas lo que infiere que la energía calculada es mínima y por tanto la geometría es estable.

Modo	Frecuencia (Hz)	Modo	Frecuencia (Hz)	Modo	Frecuencia (Hz)	Modo	Frecuencia (Hz)
1	46.27	12	492.79	22	1088.12	32	1503.85
2	62.01	13	558.35	23	1150.70	33	1514.71
3	78.45	14	567.61	24	1197.04	34	1518.20
4	98.14	15	609.62	25	1204.56	35	1529.59
5	128.33	16	751.50	26	1253.38	36	3075.04
6	196.10	17	777.73	27	1296.55	37	3090.62
7	237.66	18	896.54	28	1339.60	38	3103.27
8	251.54	19	910.43	29	1344.20	39	3131.79
9	268.42	20	1032.07	30	1427.37	40	3147.88
10	330.34	21	1064.72	31	1435.60	41	3154.58
11	406.18					42	3162.36

Figura 4.13: Frecuencias para SDS  $C_3H_7SO_4Na$

### 4.3. Orbitales moleculares HOMO Y LUMO

Los orbitales de mayor relevancia en el estudio de las propiedades de excitación en la absorción vertical debido al salto de electrones en los orbitales, son aquellos que están relacionados a transiciones de electrones, es decir, a los orbitales moleculares de frontera: HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) siendo estos, el orbital ocupado de mayor energía y desocupado de menor energía respectivamente. Las energías obtenidas de los orbitales moleculares permiten saber tanto la configuración electrónica como el llenado de los orbitales de acuerdo con el Principio de Aufbau.

Las gráficas de los orbitales HOMO y LUMO se obtuvieron usando el programa G09 a través del análisis de optimización y frecuencia usando la base y el modelo mencionado anteriormente, Figuras 4.14-4.20. Después de ejecutar el cálculo, con GaussView se visualizaron todos los orbitales, principalmente los HOMO y LUMO de cada molécula en relación al número de orbitales del sistema.

Observe que para el isopropanol (Figura 4.19) el HOMO se encuentra en el orbital 17 mientras que el LUMO alcanza el orbital 18. Estos tienen valores de energía igual a  $-0.35123$  u. a. y  $0.03482$  u. a. respectivamente, y muestra que la densidad se encuentra distribuida alrededor de la molécula.

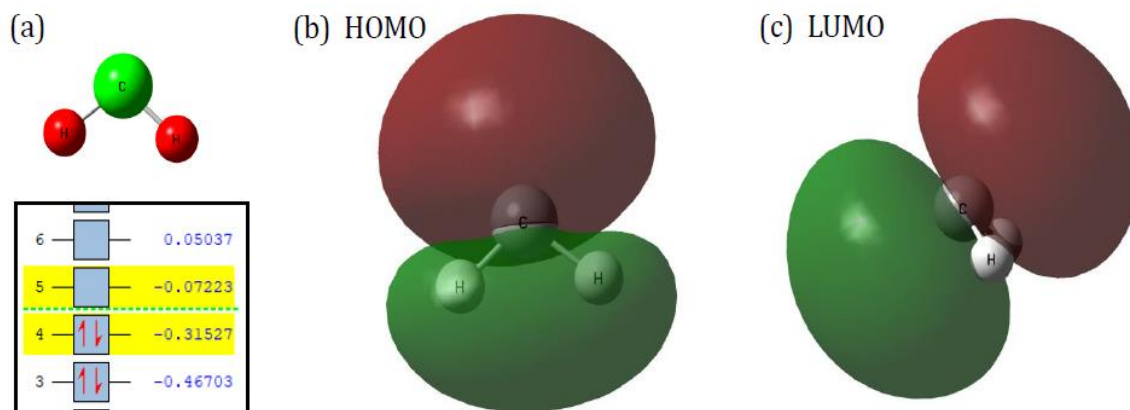
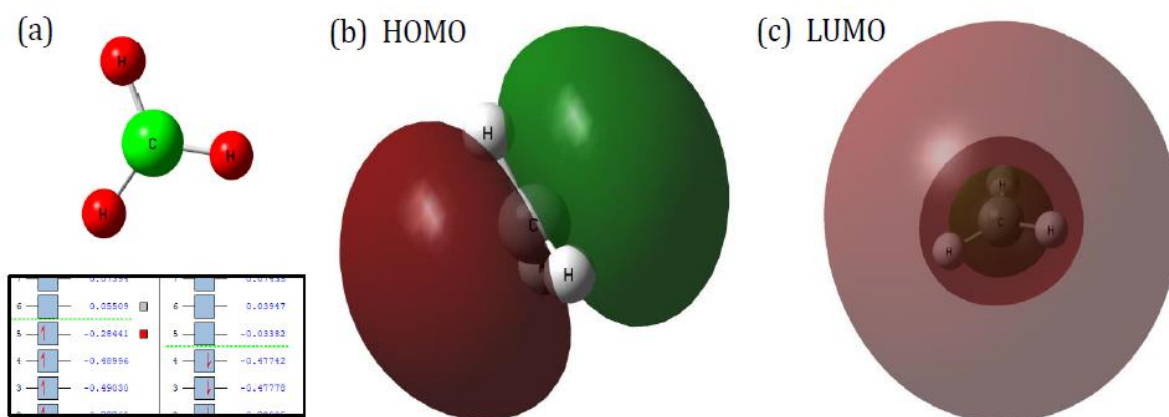
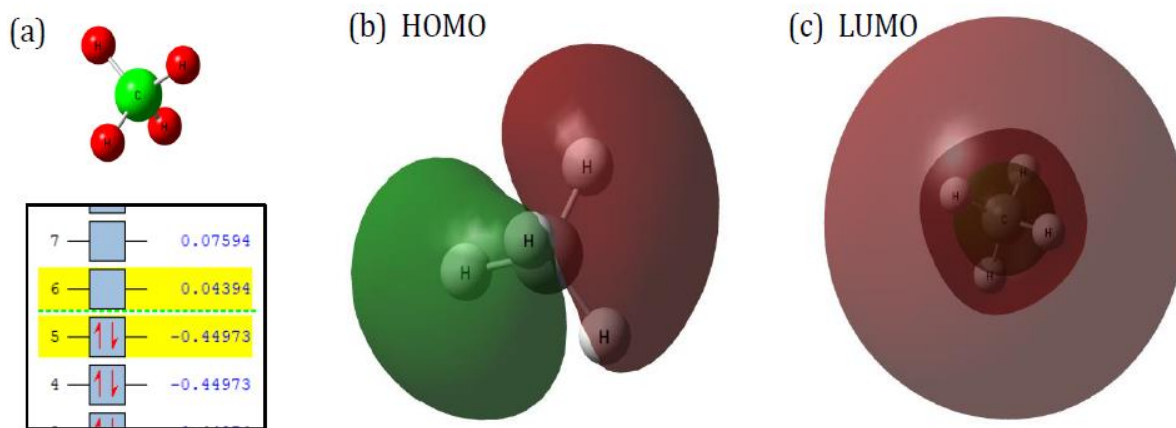
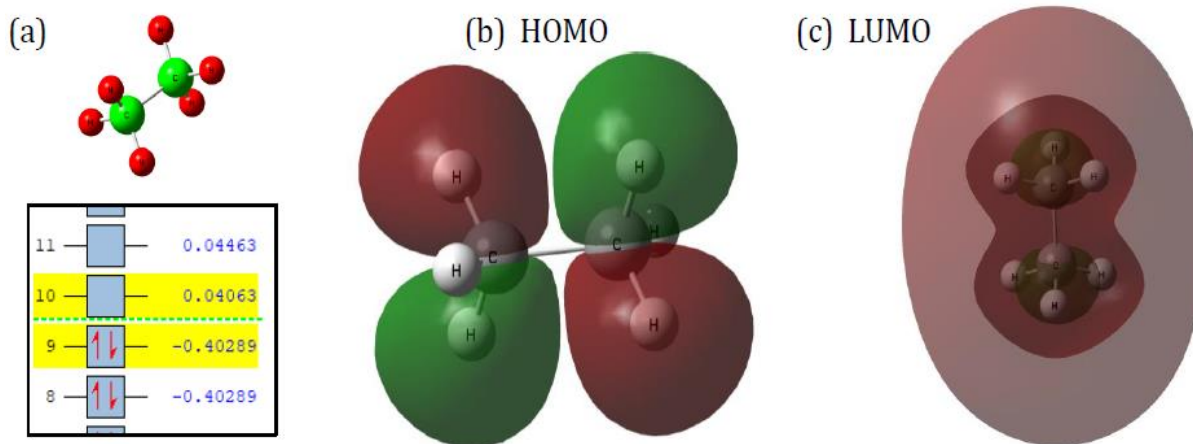
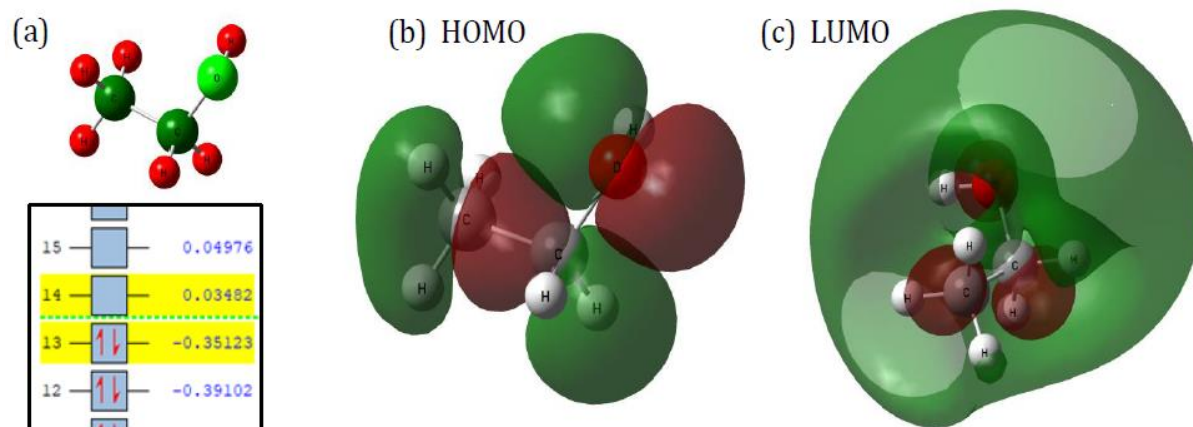


Figura 4.14: Orbitales Moleculares HOMO y LUMO para  $CH_2$

Figura 4.15: Orbitales Moleculares HOMO y LUMO para  $CH_3$ Figura 4.16: Orbitales Moleculares HOMO y LUMO para  $CH_4$

Figura 4.17: Orbitales Moleculares HOMO y LUMO para  $C_2H_6$ Figura 4.18: Orbitales Moleculares HOMO y LUMO para  $C_2H_5OH$

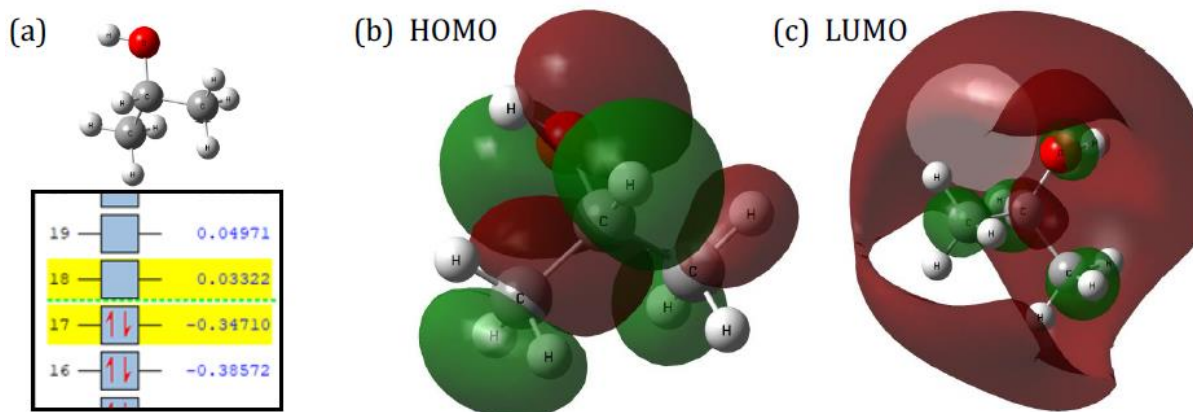


Figura 4.19: Orbitales Moleculares HOMO y LUMO para  $C_3H_7OH$

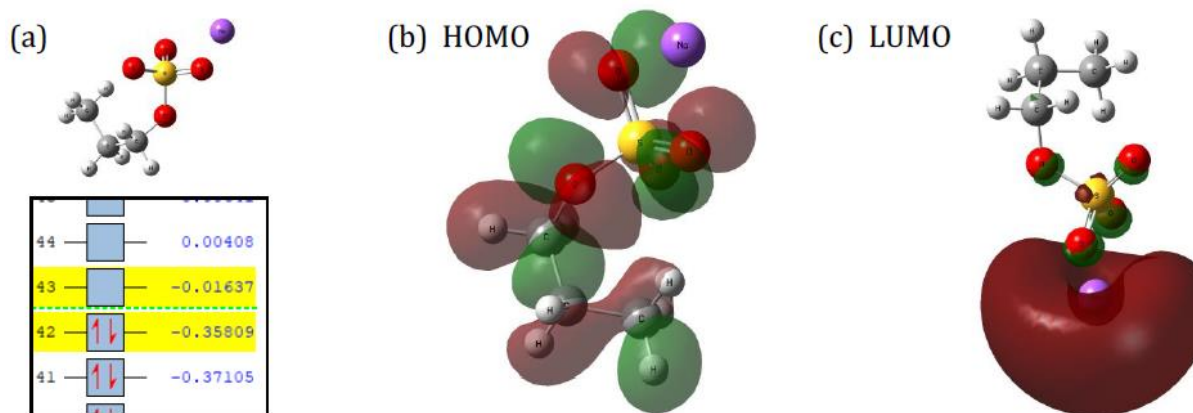


Figura 4.20: Orbitales Moleculares HOMO y LUMO para SDS

En particular, para el tensoactivo aniónico SDS de cadena corta el HOMO y LUMO se tiene para los orbitales 42 y 43 con energías de  $-0.35809$  y  $-0.01637$  respectivamente. En el HOMO, se presentan orbitales moleculares anti enlazantes mostrando que las densidades se encuentran distribuidas sobre la estructura de la molécula para minimizar la repulsión entre electrones. En el LUMO, las densidades se encuentran mayoritariamente alrededor de la cabeza polar del SDS, siendo el espacio de menor energía a ocupar para los posibles saltos de electrones en este orbital.

#### 4.4. Momento dipolar

El momento dipolar es provocado por la diferencia de electronegatividades entre los átomos que están unidos e indica el nivel de distorsión de la nube electrónica alrededor del enlace. El átomo más electronegativo de la unión molecular atraerá los electrones con mayor fuerza, produciendo un dipolo en el enlace (Morrison & Boyd, 1988) [36]. En moléculas poliatómicas la polaridad viene dada por la geometría de la molécula y la polaridad de los enlaces. Es así que, el momento dipolar se considera como la suma vectorial de los momentos dipolares de cada enlace en la molécula. El momento dipolar  $\vec{\mu}$  se define como  $\vec{\mu} = Q \times \vec{r}$ , donde Q es el porcentaje de cargas eléctricas entre los átomos y  $\vec{r}$  la distancia que separa a los átomos. La unidad del momento dipolar es en Debye D, donde  $1D = 3.336 \times 10^{-19} \text{ Coulomb} \cdot \text{metro}$ .

Al tratar un soluto polar disuelto en un solvente que también es polar, se generan fenómenos de inducción de momentos dipolares debido a la orientación de los dipolos del soluto y el solvente. En consecuencia, el solvente obtiene una polarización global sobre todo el espacio que rodea a la molécula del soluto generando un campo eléctrico. Si el momento dipolar es diferente de cero la molécula es polar.

El programa GaussView6.0 nos permite visualizar el momento dipolar de las moléculas estudiada, además de obtener una lista detallada de las propiedades de la molécula. En las Figuras 4.21, 4.22 y 4.23 se observó que el momento dipolar de las moléculas  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_7OH$  y  $C_3H_7SO_4Na$  respectivamente. La flecha azul es una representación esquemática del momento dipolar. El mayor momento dipolar se tiene para el SDS puesto que la cadena de la molécula es favorable para el incremento del momento de acuerdo con la definición de momento dipolar. La Tabla 4.2 muestra valores del momento dipolar calculadas para las moléculas orgánicas estudiadas usando M062X/6 – 31 + g(d). Se observó que entre más larga la cadena de la molécula hay mayor contribución de carga que se distribuye en todo el espacio de la cadena, por lo que si la distancia aumenta también aumenta su momento dipolar.

Tabla 4. 2: Momento Dipolar generado en G09 mediante (6-21+g(d)/M062X)

Molécula	Obtenido por G09 (Molécula sin solvente) Debye	Obtenido por G09 (Molécula con solvente) Debye
$CH_2$	2.1693	2.5453
$CH_3$	0.0005	0.0006
$CH_4$	0	0
$C_2H_6$	0	0
$C_2H_5OH$	1.9238	2.3609
$C_3H_7OH$	1.1819	2.3225
$C_3H_7SO_4Na$	6.7875	7.2801

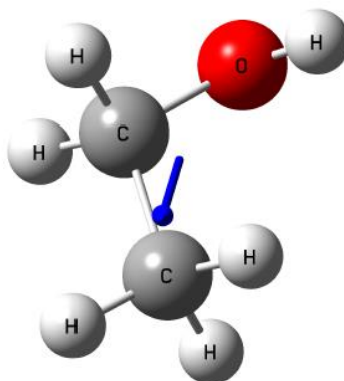


Figura 4.21: Representación esquemática del momento dipolar en la molécula etanol  $C_2H_5OH$

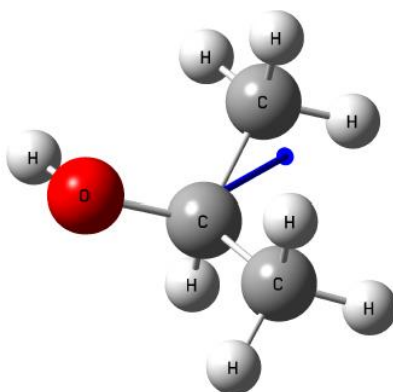


Figura 4.22: Representación esquemática del momento dipolar en la molécula isopropanol  $C_3H_7OH$

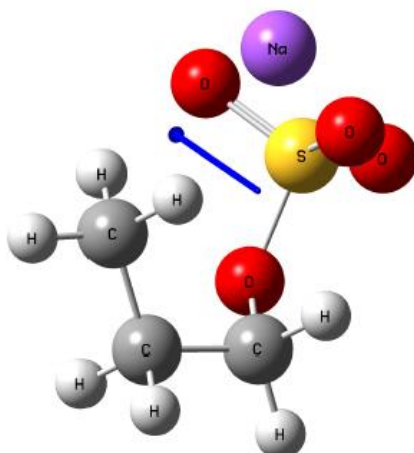


Figura 4.23: Representación esquemática del momento dipolar en la molécula SDS de cadena  $C_3H_7SO_4Na$

#### 4.5. Análisis del Modelo SMD

El estudio de las moléculas tiene mayor relevancia en química cuántica cuando se encuentran en solventes, puesto que este modifica la estructura molecular y con ello las propiedades moleculares y electrónicas del soluto. En los datos que se presentan a continuación esta parte resalta el uso del modelo continuo de solvatación SMD, puesto que al tratar al solvente como un medio continuo que se polariza en su interacción con el soluto, se produce una respuesta electrostática que altera la energía del soluto. La Tabla 4.3 muestra los resultados de las energías entre las moléculas estudiadas en vacío y en agua, además de la energía libre de enlace y el valor HLB calculado por el método de Griffin.

Tabla 4.3: Tabla de energías total pura, en solvente, energía de enlace y HLB

Molécula	Energía total Pura (u.a.)	Energía en Solvente (u.a.)	Energía libre (Energía de Solvatación) (kcal/mol)	HLB	Momento Dipolar (Molécula en solvente) (Debyes)
$CH_2$	-39.10617	-39.10912	-7.99	-	2.5453
$CH_3$	-39.80796	-39.80381	-1.33	-	0.0006
$CH_4$ (Metano)	-40.48358	-40.48012	-0.63	-	0
$C_2H_6$ (Etano)	-79.77401	-79.77116	-0.64	-	0
$C_2H_5OH$ (Etanol)	-154.96129	-159.9707	-9.78	7.383	2.3609
$C_3H_7OH$ (Isopropanol)	-194.03067	-194.26993	-9.87	5.66	2.3225
$C_3H_7SO_4Na$ (SDS de cadena corta)	-979.70060	-979.73688	-27.01	14.685	7.2801

Los resultados obtenidos muestran que la energía de enlace entre compuestos orgánicos, como alcoholes e hidrocarburos, disminuye con el agua conforme aumenta su cadena hidrofóbica (o el tamaño de la molécula de hidrocarburo en el caso de gases), lo cual es consistente con una baja solubilidad. Sin embargo, la energía de enlace entre los alcoholes (etanol e isopropanol) y el agua fue mayor respecto a los hidrocarburos estudiados (metileno, metilo, metano y etano). Esto se debe a que los alcoholes son compuestos formados a partir de hidrocarburos mediante la sustitución de un grupo hidroxilo por un número igual de átomos de hidrógenos, esto confiere un carácter polar mayor a las moléculas de los alcoholes (ver Tabla 4.2) respecto a los hidrocarburos, lo que conlleva a una interacción más atractiva con el agua.

Los momentos dipolares de las moléculas orgánicas muestran la tendencia general de que a mayor valor de ese momento dipolar se obtiene una energía de enlace más negativa, debido a que ello permite mayor interacción con las moléculas de agua puesto que ellas también son dipolares. Nótese el otro extremo para los hidrocarburos donde, los que no tienen momento dipolar o es pequeño, a su vez tienen energías de enlace pequeñas.

Con el fin de observar el efecto del parámetro HLB del surfactante sobre la energía de enlace con el agua, se substituyó una molécula OH por una molécula de  $SO_4Na$ , en una cadena hidrocarbonada conformada por  $C_3H_7$ , lo que simula un surfactante SDS ( $C_3H_7 - SO_4Na$ ) de cadena corta. Los resultados de la Tabla 4.3 muestran que la energía de enlace aumenta tres veces respecto a la molécula  $C_3H_7OH$  (isopropanol). Estos resultados indican que la cabeza polar o el incremento del parámetro HLB incrementa significativamente la solubilidad del surfactante en medios acuosos.

---

# Capítulo 5

## Conclusiones

En el estudio de las moléculas en un solvente, el uso de la teoría y el modelo apropiados hacen que los resultados obtenidos a través del cálculo computacional cobren sentido e importancia en la aportación de investigaciones que no disponen de valores empíricos. Los cálculos son realizados separando primero las ecuaciones de sus movimientos nuclear y electrónico con la llamada aproximación de Born-Oppenheimer, para después resolver primero el problema los electrones y luego el de los núcleos. Todo ello es realizado bajo las condiciones del medio ambiente a considerar: en vacío o en solvente, cuestión que requiere de más aproximaciones y modelos. Al final del uso de todas estas aproximaciones, se obtienen entonces las propiedades que convengan, basadas en la estructura electrónica calculada.

Para tener una metodología eficiente, se eligió aquí trabajar con la teoría de DFT de la mano con el modelo SMD, que también tienen sus debidas aproximaciones, pues se trata de un sistema relativamente grande particularmente para la examinación del tensoactivo SDS, teniendo como beneficio la obtención de buenos valores teóricos.

De acuerdo a los resultados obtenidos, podemos concluir que la energía de enlace con el agua disminuye conforme aumenta la cadena hidrofóbica para los alcoholes en agua. Lo mismo ocurre para los hidrocarburos, aunque esto sucede conforme aumenta el número de átomos de hidrogeno. No obstante, la energía de enlace es comparable entre los alcoholes estudiados y es mayor que los hidrocarburos. En el caso de SDS de cadena corta fue mayor que en el caso de los alcoholes lo que confirma que la cabeza polar incrementa por mucho la solubilidad del surfactante en medios acuosos.

La obtención de los espectros IR nos ayuda a determinar en primer lugar, que todos los sistemas son estables mecánicamente, debido a que no aparecen ninguna frecuencia negativa. Además, nos determinan los valores de las frecuencias de los modos normales de vibración de cada sistema, y de la intensidad de esos espectros en relación con la simetría respectiva. Los momentos dipolares de las moléculas orgánicas muestran la tendencia general de que a mayor valor de ese momento dipolar se obtiene una energía de enlace más negativa, debido a que ello permite mayor interacción con las moléculas de agua puesto que ellas también son dipolares. Nótese el otro extremo para los hidrocarburos donde, los que no tienen momento dipolar o es pequeño, a su vez tienen energías de enlace pequeñas.

---

El modelo propuesto en este trabajo de tesis es una herramienta para explicar por medio de energías libres de enlace, el efecto del valor HLB sobre la solubilidad de surfactantes en superficies moleculares de agua. Para este fin, se recabaron algunas propiedades moleculares de la superficie del agua mediante el cálculo DFT obtenido mediante el programa Gaussian09, también de las moléculas orgánicas objeto de estudio sobre las moléculas de H<sub>2</sub>O donde se recolectaron datos más precisos como su geometría estable, energías totales y orbitales, densidad electrónica, etc. El análisis de la información a través de la comparación de la teoría con la literatura recopilada y los datos de las simulaciones de las moléculas orgánicas propuestas, se interpretaron y relacionaron con el parámetro HLB del surfactante.

Utilizando los programas G09 y GaussView, se dio seguimiento de cada una de las partes y propiedades de las moléculas, permitiendo visualizar a nivel molecular qué está ocurriendo en ellas. La comparación de las propiedades obtenidas de esta manera con las observadas experimentalmente permite obtener conclusiones sobre muchos de los mecanismos moleculares básicos y las interacciones que los producen.

---

# Bibliografía

- [1] Holmberg, K., Jonsson, B., Kronberg B., & Lindman, B. (2003). *Surfactants and Polymers in aqueous solution*, (2da. Ed.) John Wiley & Sons, Ltd.
- [2] Rosen, M. J. & Kunjappu, J. T. (2012) *Surfactants and Interfacial phenomena*, (4ta. Ed.) WILEY.
- [3] Jiménez, D., Medina, S., Gracida, J.N. (2010) *Propiedades, aplicaciones y producción de biotensioactivos: una revisión*, *Rev. Internacional de contaminación ambiental*, (Vol. 26) México.
- [4] Kruglyakov, P. M., (2000) *Hydrophile-Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles*, Netherlands, (1era. Ed.) ELSEVIER Science B.V.
- [5] Griffin, William C. (1949), *Classification of Surface-Active Agents by HLB*, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 1 (5): 311-26.
- [6] Kanokkam, P., Shiina, T., Santikunaporn, M. & Chavadej, S. (2017) *Equilibrium and dynamic surface tension in relation to diffusivity and foaming properties: Effects of surfactant type and structure*, ELSEVIER, *Colloids and Surfaces A* 524, 135-142.
- [7] Nagata, Y., Ohto, T., Backus, H.G, & Bonn, M., (2016) *Molecular modeling of wáter interfaces: from molecular spectroscopy to thermodynamics*, *The Journal Physical Chemistry B*, 120, 3785-3796.
- [8] Liu, X., Zhao, Y., Li, Q., Jiao, T., Niu, J., (2016) *Surface and interfacial tension of nonylphenol polyethylene oxides sulfonate*, *J. Mol. Liq.*, 216, 185-191.
- [9] Davies, J. T., (1957) *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity*, Vol. 1, London: Butterworths, 440.
- [10] Bergström, C. A., Larsson, P., (2018) *Computational prediction of drug solubility in water-based systems: Qualitative and quantitative approaches used in the current drug Discovery and development setting*, ELSEVIER, *International Journal of Pharmaceutic* 540, 185-193.
- [11] Salager, J., (1993) *Surfactantes en solución acuosa*, Cuadernos Firp S201-A, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, pp.
- [12] Farn, R. J., (2006) *Chemistry and technology of surfactants*, UK, Blackwell Publishing Ltd.

- 
- [13] Mederos, L. & Velasco, E. (2018) Surfactante pulmonar ¿Qué puede aportar la Física? *Medicina respiratoria*, núm. 11, (Vol. 1) 45-53.
- [14] Bolívar, G., (2019) Dodecil sulfato de sodio (SDS): estructura, propiedades, usos. Liferder. Recuperado de <https://www.liferder.com/dodecil-sulfato-sodio/>.
- [15] Elworthy, P. H., Mysels, K. J., (1966) The surface tension of sodium dodecylsulfate solutions and the phase separation model of micelle formation, *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* 21, 331-347.
- [16] Levy, M., (1979) Universal variational functionals of electron densities, first-order Density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 76, 6062-6065.
- [17] Becke, A. D., (1988) A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.*, 88, 2547-2553.
- [18] Lee, C. T., Yang, W. T., Parr, R. G., (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev.*, B37, 785-789.
- [19] Perdew, J. P., (1992) Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev.*, B45, 13244-13249.
- [20] Kohn, W., Sham, L. J., (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev. A*, 140, 1133-1138.
- [21] Becke, A.D., (1993) Density-Functional Theory Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange *J. Chem. Phys.*, 98(7), 5648.
- [22] Delgado, J., (2012) Las moléculas de agua, la química y la vida, *An. Quím. Real Sociedad Española de Química*, 108 (2), 100-105.
- [23] Zhao, Y., Truhlar, D. G., (2008) The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acc.*, 120, 215-41.
- [24] Zhao, Y., Truhlar, D. G., (2006) Comparative DFT study of van der Waals complexes: Rare-gas dimers, alkaline-earth dimers, zinc dimer, and zinc-rare-gas dimers, *J. Phys. Chem.*, 110, 5121-29.
- [25] Hohenberg, P., Kohn, W., (1964) Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, Vol. 136, No. 3B, B864-B871.

- 
- [26] Martin, R. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [27] Bort, J. A., Beltrán, J., (2000) *Química teórica y computacional*, Universitat Jaume I, D.L.
- [28] Levine, I. N., (2001) *Química Cuántica*, 5ta. Ed., Pearson Education S. A., Madrid.
- [29] Miertus, S., Scrocco E., Tomasi J., (1981) Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of ab initio Molecular Potentials for the Prediction of Solvent Effects, *Chem. Phys.*, 55, 117-29.
- [30] Marenich, A. V., Cramer, C. J., Truhlar D. G., (2009) Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions, *J. Phys. Chem. B*, 113, 6378–6396.
- [31] RK Kakar, CR Quade (1980) Microwave rotational spectrum, and internal rotation in gauche ethyl alcohol, *J. Chem. Phys.* 72(8), 4300, 1980.
- [32] Coussan, Bouteiller, Perchard, Zheng, (1998) Rotational Isomerism of Ethanol and Matrix Isolation Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 102, 29, 5789-5793.
- [33] Grimme, S., Antony J., Ehrlich S., Krieg, H., (2010) A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.*, 132, 154104.
- [34] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
- [35] *GaussView*, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. (Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.)
- [36] Morrison, R. T. & Boyd, R. N., (1988) *Química Orgánica*, 5ta. Edición, Pearson Education.



**BUAP**

Oficio No. IF-SACAD019/2022

Asunto: Oficio de modalidad de titulación.

**MTRO. RICARDO VALDERRAMA VALDEZ**

Director de Administración Escolar  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
Presente

El que suscribe, Director del Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas", le informo que **ADRIANA HERNÁNDEZ TENIZA**, matrícula: **219470761**, presentó y defendió su examen de grado de **MAESTRÍA EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES** en la **MODALIDAD DE PRESENTACIÓN DE TESIS**, cuyo título es: "**ESTUDIO DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS TIPO SURFACTANTE INTERACTUANDO CON AGUA MEDIANTE MODELOS ATÓMICOS**", que se llevó a cabo el día **lunes 31 de enero de 2022** a las **10:30 horas**. Se informa que dicho **EXÁMEN DE GRADO FUE EN LÍNEA** debido a la emergencia sanitaria por el virus SARS CoV-2 a través de la plataforma de la VIEP. El Jurado Examinador estuvo integrado de la siguiente manera:

Dra. Ana Lilia González Ronquillo	<b>Presidente</b>
Dr. Enrique Sánchez Mora	<b>Secretario</b>
Dr. Roberto Cartas Fuentesvilla	<b>Vocal</b>
Dr. Juan Francisco Rivas Silva.	<b>Vocal</b>

Sin otro asunto que el particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**

*"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"*

Puebla, Pue., a 04 de febrero de 2022

**DR. FELIPE PÉREZ RODRÍGUEZ**  
**DIRECTOR**



DR\*FPR/DRA\*MECR/LAE\*mhr

Instituto de Física  
"Luis Rivera Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 Sur, Edif. IF1,  
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel  
Puebla, Pue. C.P. 72570  
01 (222) 229 55 00 Ext. 5610, 5611, 2008