

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA MEDIANTE CAMBIOS EN LAS ENERGÍAS POTENCIAL Y CINÉTICA USANDO DINÁMICA MOLECULAR

DETERMINATION OF THE CRITICAL MICELLE CONCENTRATION THROUGH CHANGES IN THE POTENTIAL AND KINETICS ENERGIES BY USING MOLECULAR DYNAMICS

Luis A. Salas-Hernández¹, Edgar O. Castrejón-González^{1,*}, Ricardo E. Macías-Jamaica², Vicente Rico-Ramírez¹

(1) Departamento de Ingeniería Química, Tecnológico Nacional de México en Celaya, Av. Antonio García Cubas 600 pte., Celaya, Guanajuato - México

(2) School of Engineering and Sciences, Tecnológico de Monterrey, Anillo Periférico 6666, Tlalpan, Ciudad de México - México
(*e-mail: omar@iqcelaya.itc.mx)

Recibido: 20/05/2022 - Evaluado: 12/06/2022 - Aceptado: 25/06/2022

RESUMEN

Existen algunos métodos de simulación por Dinámica Molecular (DM) para determinar la concentración micelar crítica (CMC), en la mayoría se utilizan modelos de grano grueso o modelos atomísticos que incluyen cálculos de energía libre, pero requieren tiempos de cómputo elevados. En este trabajo se propone un método alternativo para la determinación de CMC usando DM en equilibrio que consiste en evaluar el comportamiento de las energías cinética y potencial; además se propone una ligera modificación en el campo de fuerza OPLSAA, requiriendo un tiempo de cómputo considerablemente menor que las simulaciones usadas actualmente. La metodología se aplicó al surfactante aniónico octil sulfato de sodio (SOS) inmerso en agua. Se analizaron los agregados micelares y se determinó la excentricidad. Los resultados obtenidos, CMC entre 120 y 140 mM, son consistentes con los experimentales reportados en la literatura, CMC entre 115 y 140 mM.

ABSTRACT

There are some methods that employ molecular dynamics simulation to determine the Critical Micelle Concentration (CMC), most of them use coarse-grained approach or all-atoms models that include free energy calculation; however, a large simulation time is required. An alternative method to approach the estimation of the CMC is proposed in this work by using Equilibrium Molecular Dynamics simulations. This methodology uses both the potential and kinetics energies. Moreover, a slight modification in the OPLSAA force-field is proposed to considerably reduce the time of micelle formation. This methodology was applied to the anionic surfactant sodium octyl sulphate (SOS) immersed in water. Micellar aggregates and eccentricity were also analyzed. Results, ranging between 120 and 140 mM, are in good agreement with those obtained experimentally and reported in the literature, which range between 115 and 140 mM.

Palabras clave: formación micelar, octil sulfato de sodio, excentricidad, agregados micelares
Keywords: micelle formation, sodium octyl-sulphate, eccentricity, micellar aggregates

INTRODUCCIÓN

El Octil Sulfato de Sodio (SOS) es un surfactante aniónico que se auto asocia en un medio polar como el agua para generar estructuras micelares. En general, los surfactantes tienen aplicaciones tanto en la industria química (cinética y equilibrio) como en biología y la industria farmacéutica (Fendler & Fendler, 1975). En particular, el SOS es utilizado como reductor de la tensión interfacial entre aceite y agua para mejorar la extracción de aceites, actúa como inhibidor de la corrosión de aluminio, también ha sido utilizado en el engrosamiento de filamentos de cianobacterias y en la reducción del tamaño promedio de las partículas de poli anilina (PANI). De igual manera, se ha observado que, con el incremento de la longitud de la cadena alquílica, se incrementa la velocidad de reacciones específicas (Fletcher & Reinsborough, 1980; Zhao *et al.*, 2010; Padhy *et al.*, 2016; Wejnerowski *et al.*, 2018; Hafizah *et al.*, 2020). Las estructuras moleculares formadas por los tensoactivos dependen del tipo y del tamaño del surfactante, se pueden formar micelas, vesículas, membranas, bicapas, entre otras. El número de agregación (*Nagg*) o número de surfactantes presentes en una micela de SOS es aproximadamente 24 (Adair *et al.*, 1983; Lebecque *et al.*, 2017).

La concentración a la cual se forma la primera micela se denomina concentración micelar crítica (CMC). Dicha concentración se puede determinar mediante el cambio en la tendencia de algunas propiedades físicas y químicas, tales como la conductividad eléctrica, la tensión superficial, la viscosidad, la densidad, la dispersión de luz y el índice de refracción (Klevens, 1948; Chakraborty *et al.*, 2011; Shah *et al.*, 2001; Zana, 2005). Existen métodos indirectos, mediante espectroscopia, para determinar la CMC, que involucran la adición de un indicador. Las características del indicador dependen del tipo de surfactante. Éstos pueden ser colorantes, moléculas orgánicas, nanopartículas o cualquier sustancia que interactúe de manera diferente con el surfactante libre que con el agregado micelar (Mabrouk *et al.*, 2021). El valor de la CMC no es un valor único, se establece como un rango de valores que varía dependiendo del método de determinación. Para el caso del SOS en medio acuoso, este rango se ha reportado entre 115 y 140 mM, usando técnicas experimentales (Klevens, 1948; Caillet *et al.*, 2000; Evans, 1956; Goddard & Benson, 1957; Adair *et al.*, 1983; Van Os *et al.*, 2012; Alasiri, 2019).

Las variables que afectan la CMC son: la constante dieléctrica del medio, la longitud de la cadena alquílica, la temperatura, la presión y el ambiente fisicoquímico (Myers, 1988). Se han llevado a cabo estudios de dinámica molecular para determinar la concentración micelar crítica de diferentes surfactantes que van desde el hexil hasta el dodecil sulfato de sodio. Los métodos propuestos han arrojado valores similares a los determinados experimentalmente, aunque algunos de los modelos moleculares utilizados para describir a los surfactantes dejan de lado interacciones que pueden ser importantes para entender el fenómeno de la formación micelar, tal es el caso de modelos de grano grueso (Alasiri, 2019; Ruiz-Morales & Romero-Martínez, 2018; Burov *et al.*, 2009; LeBard *et al.*, 2012). También se han desarrollado métodos más robustos que involucran cálculos de energía libre que surge de la transferencia de surfactantes no asociados desde el medio a las micelas; obteniendo valores cercanos a los reportados en la literatura (Yoshii *et al.*, 2006; Jakobtorweihen *et al.*, 2017).

Algunos métodos requieren de tiempos de simulación elevados, como los modelos de grano grueso, dichos tiempos se encuentran en un rango de 500 – 2000 ns (Burov *et al.*, 2009; LeBard *et al.*, 2012). Los métodos que calculan la CMC mediante la viscosidad van desde 2 ns hasta 150 ns, pero se requieren varias simulaciones para una misma concentración (Alasiri, 2019; Ruiz-Morales & Romero-Martínez, 2018). Asimismo, los métodos de energía libre también emplean varias simulaciones para una misma concentración con el fin de aplicar el método de integración termodinámica, el tiempo de cómputo oscila entre 10 y 40 ns (Yoshii *et al.*, 2006; Jakobtorweihen *et al.*, 2017).

En este trabajo se utilizó dinámica molecular en equilibrio como una alternativa para determinar la concentración micelar crítica, aplicado al sistema SOS-agua. El método propuesto es directo, ya que se basa en determinar las energías cinética y potencial del sistema en función de la concentración. La concentración a la cual ocurre un cambio de tendencia es denominada concentración micelar crítica (CMC). También se realizó el conteo de las micelas formadas para corroborar los resultados. Se adaptó un campo de fuerzas desarrollado previamente para

el dodecil sulfato de sodio (SDS), para llevar a cabo la formación micelar en un tiempo menor a 20 ns. Además, se analizaron las propiedades estructurales de excentricidad y función de distribución radial (FDR).

MATERIALES Y METODOS

El modelo molecular para representar el surfactante y el agua se muestra en la Fig. 1a. Un resumen de las interacciones moleculares se presenta en la Fig 1b.

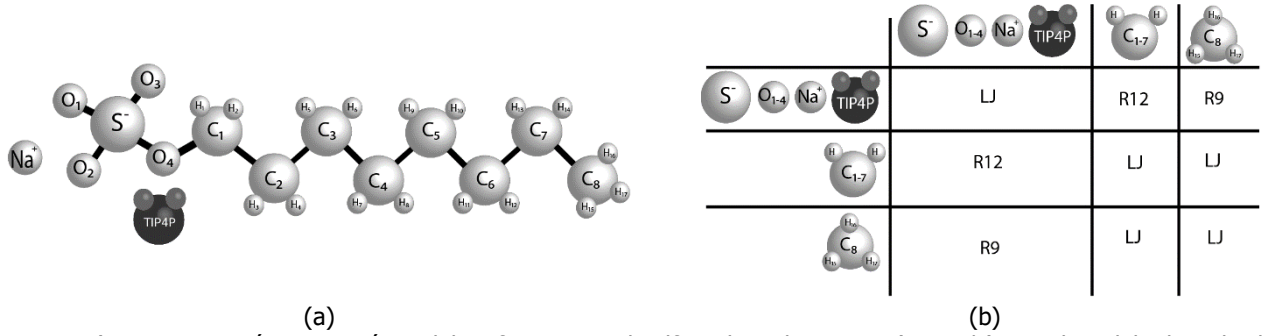


Fig. 1: a) Representación esquemática del surfactante octil sulfato de sodio y agua (TIP4P/ε) con el modelo de todos los átomos y b) interacciones entre cada grupo de átomos. Los 8 carbonos presentes en el surfactante (C₁ a C₈), así como sus respectivos hidrógenos (H₁ a H₁₇), corresponden al tallo, mientras que el azufre y los 4 oxígenos enlazados a éste (O₁ a O₄), corresponden a la cabeza del surfactante.

Se utilizó el campo de fuerzas descrito por Macias-Jamaica *et al.* (2019), cada interacción par es resumida en la Tabla 1. Para reproducir la hidrofobicidad y acelerar el proceso de micelización del surfactante se añadieron sitios repulsivos en los carbonos del tallo del SOS.

El potencial de Lennard-Jones (LJ) considerando interacciones coulómbicas se muestra en la ecuación 1.

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_{ij}^c \\ 0, & r_{ij} > r_{ij}^c \end{cases} \quad (1)$$

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

Los potenciales repulsivos R9 (Ecuación 2) y R12 (Ecuación 3) con interacciones coulómbicas fueron usados en las interacciones entre el tallo y la cabeza del surfactante, y entre el tallo y las moléculas de agua. En el caso del potencial R9 se utilizó entre el último carbono (C₈) con la cabeza del surfactante y con las moléculas de agua, el cual es más repulsivo en comparación con el potencial R12.

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{27\epsilon_{ij}}{4} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^9 \right], & r_{ij} \leq r_{ij}^c \\ 0, & r_{ij} > r_{ij}^c \end{cases} \quad (2)$$

Para las interacciones entre cabeza-tallo y tallo-agua (Interacciones hidrofóbicas), se utilizó el potencial R12.

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} \right], & r_{ij} \leq r_{ij}^c \\ 0, & r_{ij} > r_{ij}^c \end{cases} \quad (3)$$

La propuesta en este trabajo es mediante la energía potencial y cinética calcular la CMC, para ello, se describe la energía potencial total del sistema (E_p) mediante la ecuación 4.

$$E_p = \sum K_e (r - r_0)^2 + \sum K_a (\theta - \theta_0)^2 + \sum E_{diedro} + \sum U_{ij} \quad (4)$$

En esta ecuación, los términos del lado derecho corresponden a la energía de enlaces, energía de ángulos, energía de torsiones y energía de interacción de los potenciales utilizados, respectivamente. La contribución de la energía de enlaces está dada por una función tipo armónico donde r_0 es la distancia de enlace en equilibrio y K_e es una constante. Asimismo, la contribución de la energía de ángulos viene dada por una constante de equilibrio K_a y θ_0 el valor del ángulo de equilibrio.

Los valores de los parámetros de enlaces, ángulos y ángulos diedros fueron tomados del campo de fuerza OPLSAA (Watkins & Jorgensen, 2001). Los parámetros de especies no enlazadas, mostrados en la Tabla 1, fueron tomados de Canongia *et al.* (2008) para los átomos de la cabeza del surfactante (S, O₁₋₄), mientras que para los átomos del tallo (C₁₋₈, H₁₋₁₇ y Na) fueron tomados de Jorgensen *et al.* (1996). Se utilizó el modelo de agua TIP4P/ε (Fuentes-Azcatl & Alejandre, 2014) ya que reproduce de manera adecuada la constante dieléctrica, cuyos parámetros se muestran también en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros utilizados para el campo de fuerza del sistema SOS-Agua.

Átomo(s)	ε (kcal/mol)	σ (Å)	q (e)	Átomo(s)	ε (kcal/mol)	σ (Å)	q (e)
Na	0.0468	2.8215	+1.0000	O ₄	0.1400	2.8999	-0.2800
O _{water}	0.1627	3.1644	-1.0540	C ₁	0.0670	3.4999	-0.2480
H _{water}	0.0000	0.0000	+0.5270	C ₂₋₇	0.0670	3.4999	-0.1480
S	0.2500	3.5499	+1.3300	C ₈	0.0670	3.4999	-0.2220
O ₁₋₃	0.2000	3.1500	-0.6500	H ₁₋₁₇	0.0335	2.5000	+0.0740

Para corroborar la formación micelar en cada sistema se calcularon los números de agregados siguiendo la metodología de Sammalkorpi *et al.* (2007), la cual consiste en determinar las distancias entre los centros de masa de cada surfactante, si los surfactantes interactúan lo suficientemente cerca uno del otro, se consideran parte de un agregado micelar.

Con el fin de analizar la forma de los agregados micelares, se calculó la excentricidad $\langle e \rangle$, que mide la esfericidad de una micela; está determinada por la siguiente ecuación (Salaniwal *et al.*, 2001):

$$\langle e \rangle = 1 - \frac{I_{\min}}{I_{\text{avg}}} \quad (5)$$

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

Las simulaciones se dividieron en dos partes. En la primera, el objetivo fue determinar la CMC y calcular el número de agregados que se forman a cada concentración. Se llevaron a cabo 13 simulaciones en un ensamble NPT con tiempos de equilibrio de 20 ns y 4 ns de producción, con un paso de integración de 2 fs. Las concentraciones utilizadas se encuentran en un rango de 80 a 210 mM con incrementos de 10 mM. Se consideró el número de moléculas de SOS constante, únicamente se varió el número de moléculas de agua. En la segunda parte, se realizaron simulaciones para reproducir la formación micelar en un ensamble NPT con un tiempo de simulación de 20 ns, considerando un paso de integración de 2 fs, con el fin de estimar el tiempo en el cual las micelas son formadas.

Todas las simulaciones se llevaron a cabo a 298 K y 1 atm, usando el código LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (Plimpton, 1993). Se consideraron condiciones de frontera periódicas en las tres direcciones. Las configuraciones iniciales para cada sistema se generaron posicionando las moléculas aleatoriamente. Se utilizó el algoritmo *shake* (Ryckaert *et al.*, 1977) para restringir ángulos y enlaces en equilibrio en las moléculas de agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para determinar la concentración micelar crítica se calcularon las energías potencial y cinética de un sistema de 24 moléculas de SOS con la variación del número de moléculas de agua para obtener concentraciones en un rango de 80 a 210 mM. Las tendencias en los valores de las energías se presentan en la Figura 2.

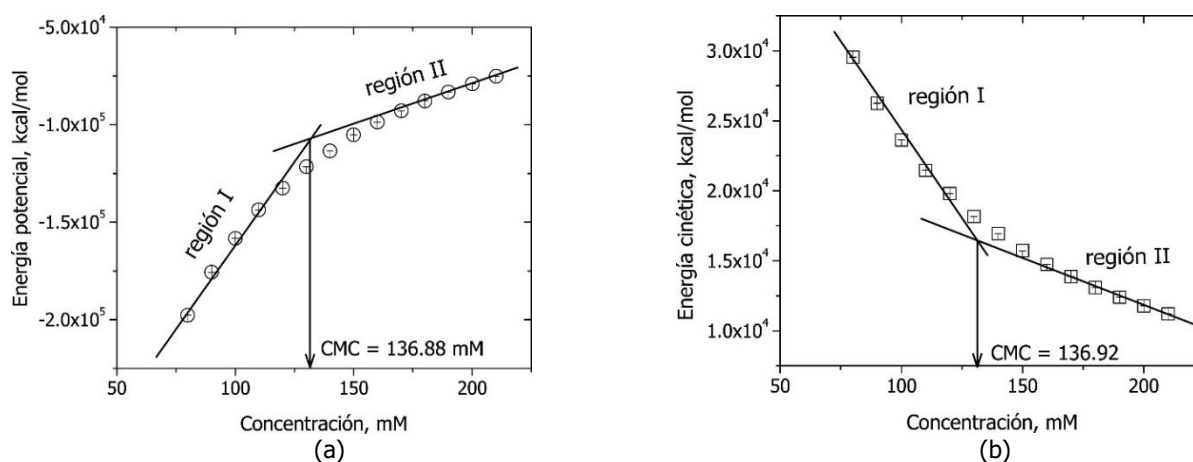


Fig. 2: (a) Energía potencial y (b) energía cinética para un sistema de 24 moléculas de SOS en solución acuosa, en función de la concentración.

Como se observa, existe un cambio de pendiente por lo que se distinguen dos regiones. En la región I de la Figura 2a, que correspondiente a la energía potencial antes de la formación micelar, la energía se incrementa de manera proporcional a la concentración, en términos de valores absolutos el valor disminuye. Esta tendencia se debe a que disminuye i) el número de interacciones entre el tallo y el agua, ii) el número de interacciones entre moléculas de agua (energía de ángulos y enlaces). En la región II, la pendiente de la recta disminuye debido a que ya existe una formación micelar, por lo que las cabezas de los surfactantes se posicionan en la parte exterior de la micela, lo que genera una reducción considerable en las interacciones agua-tallo y, por ende, la tasa de crecimiento de la energía potencial disminuye.

La Figura 3 muestra una comparación entre la energía intramolecular (enlaces, ángulos, diedros), la energía intermolecular (Van der Waals, coulombica) y la energía potencial total en valores absolutos. Como se puede apreciar, la energía intermolecular es la que aporta en mayor proporción el valor a la energía potencial total. En cambio, la energía intramolecular se mantiene oscilando dentro de un valor promedio, pero comparado con la energía potencial total, contribuye únicamente un 2% del valor total.

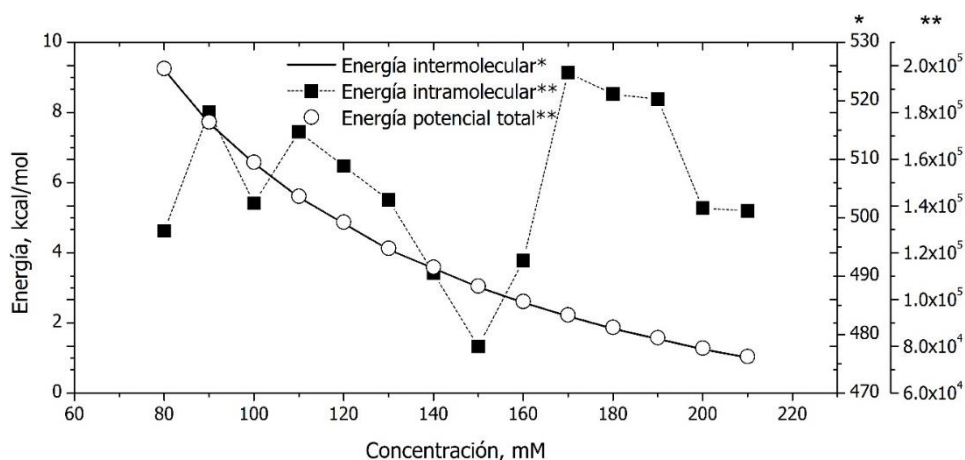


Fig. 3: Comparación entre las energías intermolecular (línea continua, eje con dos asteriscos), intramolecular (línea discontinua con cuadros negros, eje con un asterisco) y potencial total (círculos vacíos, eje con dos asteriscos).

La Figura 2b corresponde a la energía cinética. En este caso, en la región I se observa una disminución en la energía cinética que se debe a la reducción en el número de moléculas de agua. La tendencia cambia al restringirse el movimiento de las moléculas de SOS cuando ocurre la formación micelar, en este caso ya no existe la misma libertad de movimiento de los surfactantes, lo que origina el cambio de pendiente que se observa en la región II.

Una vez analizadas las tendencias de los dos tipos de energía, se procedió a ajustar a una línea recta los datos de ambas regiones y localizar la intersección. El punto de intersección corresponde a la concentración micelar crítica, que para este caso es de 136 mM. Para corroborar los resultados, se analizó la formación de agregados en función de la concentración. En la Figura 4 se observa que el número de agregados a concentraciones bajas es mayor, debido a que existen más moléculas de agua que se encuentran en contacto con cada surfactante y con su parte hidrófoba. Existen agregados pequeños, es decir, micelas con un número bajo de surfactantes. A medida que la concentración aumenta, se genera un cambio de número de agregados entre 120 y 130 mM, cerca de la CMC reportada en la literatura.

Para confirmar los resultados se llevaron a cabo 3 simulaciones a una concentración por encima de la CMC, con la finalidad de validar la formación micelar. Se consideraron 24, 48 y 72 moléculas de SOS inmersas en 2400, 4800 y 7200 moléculas de agua, respectivamente. El número de moléculas de SOS surgió de considerar el número de agregación experimental reportado de 24, por lo que cada sistema es múltiplo de éste (ver Figura 5).

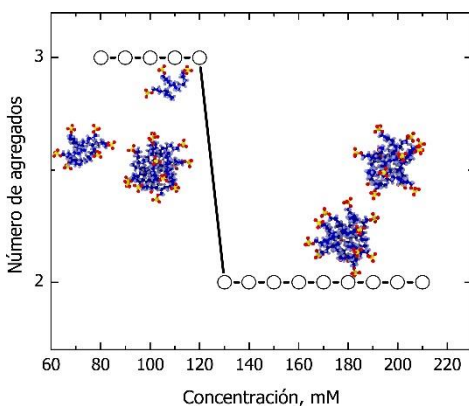


Fig. 4: Número de agregados en función de la concentración para el sistema de 24 moléculas de SOS en agua.

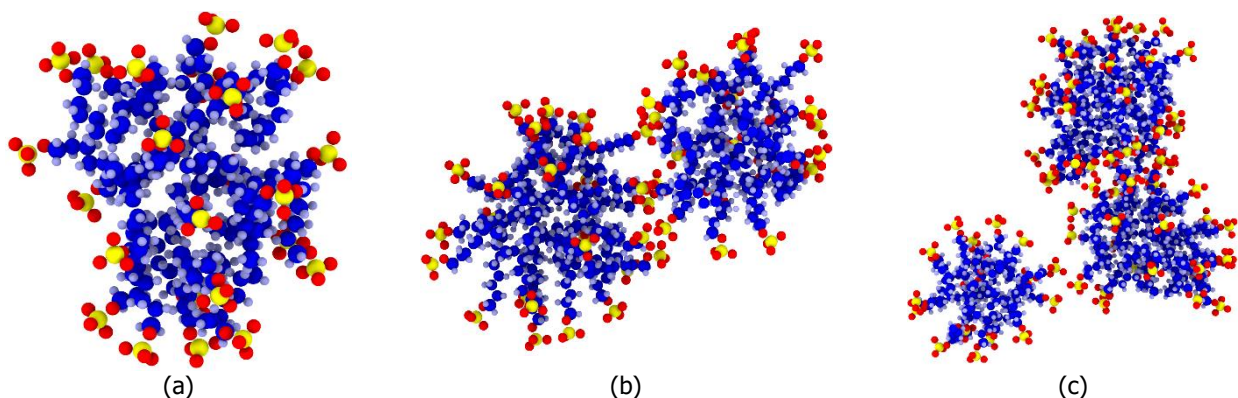


Fig. 5: Agregados micelares formados para los sistemas de a) 24 moléculas de SOS, b) 48 moléculas de SOS y c) 72 moléculas de SOS. Las esferas grises corresponden al hidrógeno, las azules al carbono del tallo, las amarillas a los átomos de azufre y las rojas al oxígeno. Para una mejor visualización se omitió el solvente y el ion sodio.

Al finalizar el tiempo de simulación asignado para cada sistema (24 ns), se obtuvieron 1, 2 y 3 agregados en cada sistema, respectivamente. Los agregados formados se muestran en la Figura 5. Como se discutió previamente, los agregados micelares muestran una orientación de las cabezas hacia parte exterior (coraza). En la parte interior de la micela se encuentran los tallos de los surfactantes. Cada agregado presenta diferente tamaño y forma, debido al número de surfactantes que lo conforman. El número de agregación de cada micela se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2: Números de agregación de cada micela formada en los tres sistemas.

Sistema (Moléculas de SOS)	Número de agregados	Número de agregación
24	1	24
48	2	27
		21
72	3	25
		17
		30

Dado que cada sistema es múltiplo de 24, se tenía la hipótesis de que se lograrían agregados con número de agregación de 24. Sin embargo, éste número estuvo oscilando entre 17 y 30. La estructura de las micelas tuvo diferentes valores de excentricidad, fueron más esféricas cuando estuvieron conformadas por un número de moléculas cercano a su número de agregación, lo cual es congruente con la literatura (Missel *et al.*, 1983). La Figura 6 muestra un comportamiento de la excentricidad en función del número de agregación.

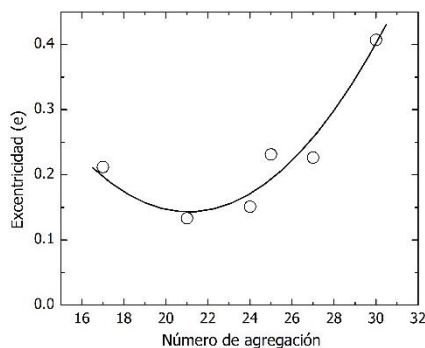


Fig. 6: Excentricidad en función del número de agregación. Se observa que alrededor de 24 se obtiene la menor excentricidad que corresponde a la mayor esfericidad.

Se observa un valor mínimo de excentricidad de 0.133364 ± 0.0101 que corresponde a una micela con número de agregación de 21. Esto indica que es el agregado más esférico, cuyo valor es cercano al reportado en la literatura de 24. Por otra parte, y con fines de comparación, el valor de excentricidad de una micela de SDS (número de agregación de 32) es de 0.0404 ± 0.0087 (Macias-Jamaica *et al.*, 2019), lo cual indica que la micela de SDS es más esférica que la de SOS analizada en este trabajo; lo anterior sugiere que, a mayor número de carbonos en la cadena alquílica del surfactante, la micela es más esférica. Para complementar la información estructural, se obtuvieron funciones de distribución radial, que se muestran en la Figura 7.

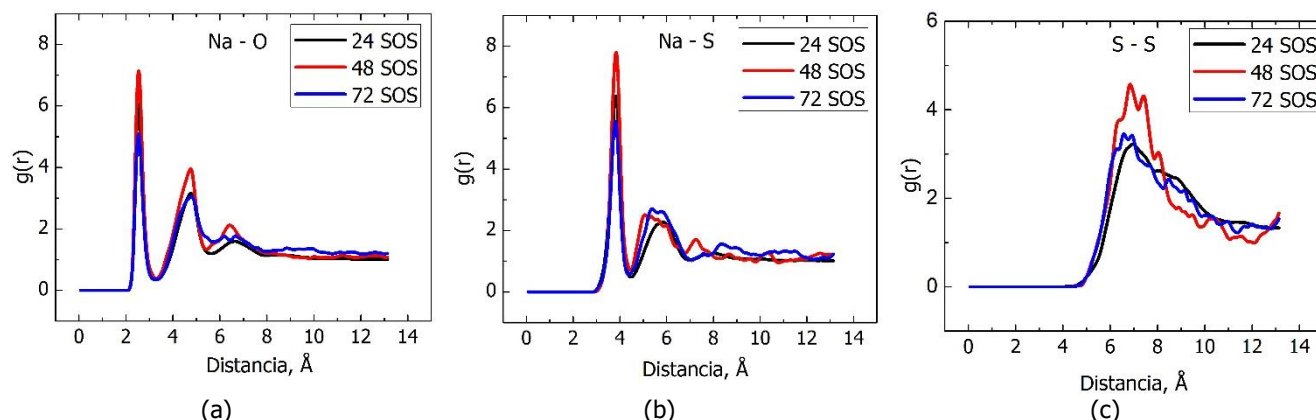


Fig. 7: Función de Distribución Radial para los sistemas conformados por 24, 48 y 72 moléculas de SOS para el par (a) Na-O, (b) Na-S y (c) S-S.

La FDR para el par azufre-sodio (Figura 7a) alcanza un primer pico en aproximadamente 3.76\AA , el cual es consistente para una micela de SDS (Macias-Jamaica *et al.*, 2019). Dicha distancia es el punto en el cual existe una mayor probabilidad de encontrar átomos de sodio partiendo de un átomo de azufre. Para la interacción sodio-oxígeno (Figura 7b), se encuentra el primer pico en 2.57\AA . Esto indica que, en promedio, a esa distancia se encuentra el oxígeno que interactúa tanto con los átomos de sodio como con el agua, siendo éste la parte externa de la coraza de la micela, además, en un segundo pico, a una distancia de 5.7\AA , se muestra la distancia entre el sodio y los oxígenos que están enlazados al tallo.

En la interacción azufre-azufre (Figura 7c), el primer pico aparece a una distancia de 6.93\AA , que es la distancia promedio entre las cabezas hidrofílicas del surfactante que componen la parte externa de la micela (coraza) el cual también es un valor comparable con las micelas de SDS. Los picos generados en las funciones de distribución radial de cada sistema están relacionados con el número de agregación. A mayor número de agregación, los surfactantes de la micela están más cerca unos con otros y viceversa.

CONCLUSIONES

En este trabajo se propuso una metodología para determinar la concentración micelar crítica mediante Dinámica Molecular. El método se basó en los cambios de las tendencias de las energías potencial y cinética en función de la concentración. Los resultados obtenidos muestran gran aproximación respecto a los resultados experimentales. Se utilizó una modificación del potencial OPLSAA con la finalidad de generar una formación micelar más rápida respecto a los trabajos reportados en la literatura (alrededor del 50% de ahorro), lo que permitió llevar a cabo de manera más ágil este estudio. Los resultados estructurales muestran que existe mayor esfericidad para las micelas con números de agregación cercanos al valor experimental. Esta investigación es de gran relevancia para futuros trabajos, ya que se puede aplicar la metodología a surfactantes con diferente tamaño en la cadena alquílica e incluso para examinar surfactantes tipo gemini.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por la beca de doctorado otorgada a L.A. Salas-Hernández. Al Tecnológico Nacional de México por el apoyo otorgado mediante el proyecto No. 17418.23-P.

REFERENCIAS

- Adair, D.A.W., Hicks, J.R., Jobe, D.J. & Reinsborough, V.C. (1983). Micellar aggregation numbers of short-chained ionic surfactants through viscosity measurements. *Australian Journal of Chemistry*, *36* (5), 1021-1025.
- Alasiri, H. (2019). Determining critical micelle concentrations of surfactants based on viscosity calculations from coarse-grained molecular dynamics simulations. *Energy Fuels*, *33* (3) 2408-2412.
- Burov, S.V., Vanin, A.A. & Brodskaya, E.N. (2009). Principal role of the stepwise aggregation mechanism in ionic surfactant solutions near the critical micelle concentration. Molecular dynamics study. *The Journal of Physical Chemistry B*, *113* (31), 10715-10720.
- Caillet, C., Hebrant, M. & Tondre, C. (2000). Sodium octyl sulfate/Cetyltrimethylammonium Bromide catanionic vesicles: Aggregate composition and probe Encapsulation. *Langmuir*, *16* (23) 9099-9102.
- Canongia, J.N., Padúa, A.A.H. & Shimizu, K. (2008). Molecular force field for ionic liquids IV: Trialkylimidazolium and alkoxy-carbonyl-Imidazolium cations; alkylsulfonate and alkylsulfate anions. *Journal of Physical Chemistry B*, *112* (16) 5039-5046.
- Chakraborty, T., Chakraborty, I. & Ghosh, S. (2011). The methods of determination of critical micelle concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium. *Arabian Journal of Chemistry*, *4* (3), 265-270.
- Evans, H.C. (1956). Alkyl sulphates Part. I Critical micelle concentrations of the sodium salts. *Journal of Chemical Society*, *1* (1) 579-586.
- Fendler, J.H. & Fendler, E.J. (1975). *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*. 1ª Ed. Nueva York: Academic Press.
- Fletcher, P.D.I. & Reinsborough, V.C. (1980). Effect of short-chained sodium alkylsulfate micelles on the kinetics of metal complex formation. *Canadian Journal of Chemistry*, *59* (9), 1361-1367.
- Fuentes-Azcatl, R. & Alejandre, J. (2014). Non-polarizable force field of water based on the dielectric constant: TIP4P/ε. *Journal of Physical Chemistry B*, *118* (5) 1263-1272.
- Goddard, E.D. & Benson, G.C. (1957). Conductivity of aqueous solutions of some paraffin chain salts. *Canadian Journal of Chemistry*, *35* (1) 986-991.
- Hafizah, M.A.E., Mahar, A.L., Andreas, S. & Manaf, A. (2020). The role of anionic surfactant to the particle size reduction of conductive PANi. *Materials Science Forum*, *1000* (1) 265-271.
- Jakobtorweihem, S., Yordanova, D. & Smirnova, I. (2017). Predicting critical micelle concentrations with molecular dynamics simulations and COSMOmic. *Chemie Ingenieur Technik*, *89* (10), 1288-1296.
- Jorgensen, W.L., Maxwell, D.S. & Tirado-Reyes, J. (1996). Development and testing of the OPLS All-Atom force field on conformational energetics and properties of organic-liquids. *Journal of American Chemical Society*, *118* (45), 11225-11236.

- Klevens, H.B. (1948). Critical micelle concentrations as determined by refraction. *Journal of Physical Chemistry*, *52* (1) 130-148.
- LeBard, D.N., Levine, B.G., Mertman, P., Barr, S.A., Jusifi, A., Sanders, S., et al. (2012). Self-assembly of coarse-grained ionic surfactants accelerated by graphics processing units. *Soft Matter*, *8* (1), 2385-2397.
- Lebecque, S., Crowet, J.M., Nasir, M.N., Deleu, M. & Lins, L. (2017). Molecular dynamics study of micelles properties according to their size. *Journal of molecular Graphics and Modelling*, *72* (1) 6-15.
- Mabrouk, M.M., Hamed, N.A. & Mansour, F.R. (2021). Spectroscopic methods for determination of critical micelle concentrations of surfactants; a comprehensive review. *Applied spectroscopy review*, *58* (3), 1-29.
- Macias-Jamaica, R.E., Castrejón-González, E.O., González-Alatorre, G., Alvarado, J.F.J. & Díaz-Ovalle, C.O. (2019). Molecular models for sodium dodecyl sulphate in aqueous solution to reduce the micelle time formation in molecular simulation. *Journal of Molecular Liquids*, *274* (1), 90-97.
- Missel, P.J., Mazer, N.A., Benedek, G.B. & Carey, M.C. (1983). Influence of chain length on the sphere-to-rod transition in alkyl sulfate micelles. *Journal of Physical Chemistry*, *87* (7), 1264-1277.
- Myers, D. (1988). *Surfactant Science and Technology*. 1a ed. Weinheim, Germany: Wiley VCH.
- Padhy, S.K., Patnaik, P., Tripathy, B.C. Ghosha, M.K. & Bhattacharya, I.N. (2016). Electrodeposition of manganese metal from sulphate solutions in the presence of sodium octyl sulphate. *Hydrometallurgy*, *165* (1), 73-80.
- Plimpton, S. (1993). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational Physics*, Estados-Unidos. Sitio web: <https://www.lammps.org>
- Ruiz-Morales, Y. & Romero-Martínez, A. (2018). Coarse-Grain molecular dynamics simulations to investigate the bulk viscosity and critical micelle concentration of the ionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry B*, *122* (14), 3931-3943.
- Ryckaert, J.P., Ciccotti, G. & Berendsen, H.J.C. (1977). Numerical integration of the Cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, *23* (3), 327-341.
- Salaniwal, S., Cui, S.T., Cochran, H.D. & Cummings, P.T. (2001). Molecular simulation of a dichain surfactant/water/carbon dioxide system. 1. Structural properties of aggregates. *Langmuir*, *17* (5), 1773-1783.
- Sammalkorpi, M., Karttunen, M. & Haataja, M. (2007). Structural properties of ionic detergent aggregates: A large-scale molecular dynamics study of sodium dodecyl sulfate. *Journal of Physical Chemistry B*, *11* (40) 11722-11733.
- Shah, S.S., Jamroz, N.U. & Sharif, Q.M. (2001). Micellization parameters and electrostatic interactions in micellar solution of sodium dodecyl sulfate (SDS) at different temperatures. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *178* (3), 199-206.
- Van Os, N.M., Haak, J.R. & Rupert, L.A.M. (2012). *Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and nonionic surfactants*. Cap. 1, pp. 14-15. 1a Ed. Amsterdam: Elsevier.
- Watkins, E.K. & Jorgensen, G.L. (2001). Perfluoroalkanes: conformational analysis and liquid-state properties from ab initio and Monte Carlo calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, *105* (16), 4118-4125.
- Wejnerowski, L., Cerbin, S., Wojciechowicz, M., Jurczak, T., Glama, M., Meriluoto, J., et al. (2018). Effects of Daphnia exudates and sodium octyl sulphates on filament morphology and cell wall thickness of *Aphanizomenon gracile*

(Nostocales), *Cylindrospermopsis raciborskii* (Nostocales) and *Planktothrix agardhii* (Oscillatoriales). *European Journal of Phycology*, 53 (3), 280-289.

Yoshii, N., Iwahashi, K. & Okasaki, S. (2006). A molecular dynamics study of free energy of micelle formation for sodium dodecyl sulfate in water and its size distribution. *The Journal of Chemical Physics*, 124 (18), 184901-184906.

Zana, R. (2005). Dynamics of surfactant self-assemblies: Micelles, microemulsions, vesicles and lyotropic phases, *Surfactants Science Series*, 125 (1). 12-16.

Zhao, R.H., Zhang, L., Zhang, L., Zhao, S. & Yu, J.-Y. (2010). Effect of the hydrophilic-lipophilic ability on dynamic interfacial tensions of alkylbenzene sulfonates. *Energy Fuels*, 24 (9), 5448-5052.

