



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**INTERACCIONES ENTRE PROTEÍNAS Y  
POLISACÁRIDOS Y SU COMPORTAMIENTO  
SUPERFICIAL EN MEDIO ACUOSO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**I N G E N I E R O Q U Í M I C O**

P R E S E N T A:

**MARIO ALBERTO MARTÍNEZ VITELA**



MÉXICO, D. F.

2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

	Profesores:
Presidente:	Jesús Gracia Fadrique
Vocal:	Miguel Antonio Costas Basín
Secretario:	Silvia Del Socorro Pérez Casas
1er. Suplente:	Maria Guadalupe Lemus Barajas
2do. Suplente:	Roberto Galícia Garcia

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Superficies  
Departamento de Físicoquímica  
Facultad de Química  
Ciudad Universitaria  
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema

---

Dr. Jesús Gracia Fadrique

Sustentante

---

Mario Alberto Martínez Vitela

## **Agradecimientos**

A la Facultad de Química y la Universidad Nacional Autónoma de México por la excelente educación y formación profesional que he adquirido en sus instalaciones.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique por invitarme al equipo del Laboratorio de Superficies, por las oportunidades que me ha ofrecido, por brindarme su apoyo, consejos y amistad.

Al Dr. Miguel Antonio Costas Basín y a la Dra. Silvia Pérez Casas por su disposición y tiempo para revisar y corregir este trabajo.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Superficies que han hecho mi estancia y el trabajo una grata experiencia.

A mis amigos Mónica, Mario, Yoshi, Rodrigo y Fernando, con los que he compartido mañanas, tardes y noches a través de estos años.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por haber financiado este trabajo dentro del Proyecto “Diseño y caracterización de películas delgadas basadas en complejos de inclusión” Clave IN100808-3.

## **Dedicatoria**

A mis padres, por su cariño, apoyo constante y valiosas enseñanzas, con las que aprendí que todo en la vida es química; a mi hermano, con el que he compartido muchas alegrías y nunca me ha dejado de alentar.

A Aurea, que estuviste conmigo en todas las aventuras y fazañas por las que pasamos para conseguir esta meta, con tu incondicional lealtad e infinita ternura.

A mi familia, que siempre me ha ofrecido su ayuda, sin importar las distancias ni las dificultades que se han presentado.

---

# Índice general

<b>Introducción</b>		1
<b>Objetivos e hipótesis</b>		2
<b>Capítulo 1. Termodinámica de superficies</b>		
1.1	Potencial químico	3
1.2	Fugacidad y coeficiente de actividad	6
1.3	Tensión superficial	9
1.4	Ecuación de Gibbs-Duhem	12
1.5	Ecuación de adsorción de Gibbs	12
1.6	Ecuación de estado de la superficie de Volmer	16
<b>Capítulo 2. Polímeros en disolución</b>		
2.1	Solubilidad	19
2.2	Reología	23
2.3	Viscosidad intrínseca	26
2.4	Polielectrolitos	28
2.5	Formación de complejos en disoluciones de polímeros	30
<b>Capítulo 3. Proteínas y polisacáridos</b>		
3.1	Aminoácidos y proteínas	34
3.2	Colágeno	37
3.3	Gelatina	37
3.4	Monosacáridos y polisacáridos	39
3.5	Celulosa	40
3.6	Hidroxietilcelulosa	41
3.7	Hidroxietilcelulosa hidrofóbicamente modificada	42

---

<b>Capítulo 4.</b>	<b>Protocolo experimental</b>	
4.1	Secado de la muestra	45
4.2	Preparación de las disoluciones	46
4.3	Determinación de tensión superficial	46
4.4	Determinación de viscosidad intrínseca	49
4.5	Determinación de viscosidad Brookfield	51
<b>Capítulo 5.</b>	<b>Resultados</b>	
5.1	Viscosidad intrínseca	54
5.2	Tensión superficial	56
5.3	Ecuación de adsorción de Gibbs	59
5.4	Ecuación de estado superficial de Volmer	61
5.5	Análisis de la actividad superficial	63
5.6	Tensión superficial de Gelatina Bloom 75 + HMHEC	67
5.7	Viscosidad Brookfield de Gelatina Bloom 75 + HMHEC	70
<b>Capítulo 6.</b>	<b>Conclusiones</b>	74
<b>Apéndice A</b>	<b>Lista de símbolos</b>	75
<b>Apéndice B</b>	<b>Datos experimentales</b>	77
<b>Referencias</b>		89

---

## Índice de figuras

2.1	Polímero con conformación de ovillo	22
2.2	Comportamientos reológicos	24
2.3	Comportamiento reológico en estado no estacionario	25
3.1	Estructura general de un aminoácido	34
3.2	Configuración de proteínas	36
3.3	Estructura del colágeno	37
3.4	Estructura de la D-glucosa	39
3.5	Condensación de la glucosa	40
3.6	Estructura de la celulosa	41
3.7	Estructura de la hidroxietilcelulosa	42
3.8	Estructura de la hidroxietilcelulosa hidrofóbicamente modificada	43
4.1	Tensiómetro semiautomático	47
4.2	Anillo de platino-iridio	48
4.3	Baño térmico recirculante	48
4.4	Viscosímetro de capilar	50
4.5	Viscosímetro de capilar y bulbo	51
4.6	Viscosímetro Brookfield DV-E	52
5.1	Viscosidad relativa en función de la concentración	54
5.2	Tensión superficial en función de la fracción mol para la gelatina de bovino Bloom 75	56
5.3	Tensión superficial en función de la fracción mol para la gelatina de bovino Bloom 225	57
5.4	Tensión superficial en función de la fracción mol para la HMHEC	58
5.5	Presión superficial en función del $\ln x$ para la gelatina de bovino Bloom 75	60
5.6	Presión superficial en función del $\ln x$ para la gelatina de bovino Bloom 225	60
5.7	Presión superficial en función del $\ln x$ para la HMHEC	61
5.8	$\ln (\pi^*/x)$ en función de $1 - \pi^*$ para la gelatina de bovino de Bloom 75	62



---

5.9	$\ln(\pi^*/x)$ en función de $1 - \pi^*$ para la gelatina de bovino de Bloom 225	62
5.10	$\ln(\pi^*/x)$ en función de $1 - \pi^*$ para la HMHEC	63
5.11	Tensión superficial en función de la concentración para el sistema GB75 + HMHEC	67
5.12	Tensión superficial en función de la concentración de GB75 y del sistema GB75 + HMHEC	68
5.13	Presión superficial en función de $\ln w$ de HMHEC, GB75 y del sistema GB75 + HMHEC	69
5.14	Viscosidad Brookfield en función de RPM para el sistema GB75 + HMHEC	70
5.15	Ajuste de viscosidad Brookfield $\ln \eta$ en función de $\ln(1+k\omega)$ .	71

---

## Índice de tablas

3.1	Clasificación y estructura de los aminoácidos	35
5.1	Parámetros fisicoquímicos. HMHEC y Gelatinas de bovino Bloom 75 y 225 T= 20 °C	64
B.1	Viscosidad relativa en función de la concentración	77
B.2	Tensión superficial en función de la concentración de gelatina de bovino Bloom 75	78
B.3	Presión superficial y ajuste para las ecuaciones de Gibbs y Volmer para la gelatina de bovino Bloom 75	79
B.4	Tensión superficial en función de la concentración de gelatina de bovino Bloom 225	80
B.5	Presión superficial y ajuste para las ecuaciones de Gibbs y Volmer para la gelatina de bovino Bloom 225	81
B.6	Tensión superficial en función de la concentración de HMHEC	82
B.7	Presión superficial y de ajuste para las ecuaciones de Gibbs y Volmer para la HMHEC	83
B.8	Tensión superficial y presión de superficie del sistema de Gelatina de Bloom 75 + HMHEC	84
B.9	Viscosidad Brookfield: 4.69 g/L de GB75 + 4.28 g/L de HMHEC	85
B.10	Viscosidad Brookfield: 4.77 g/L de GB75 + 3.45 g/L de HMHEC	86
B.11	Viscosidad Brookfield: 4.62 g/L de GB75 + 2.82 g/L de HMHEC	87
B.12	Viscosidad Brookfield: 4.83 g/L de Gelatina de Bloom 75 + 1.53 g/L de HMHEC	88

---

## Introducción

En este trabajo se estudió el comportamiento de la superficie de disoluciones de proteínas y polisacáridos, a través de mediciones de tensión superficial. Con base en los resultados, se determinaron parámetros fisicoquímicos de los materiales, como su concentración de agregación crítica, presión máxima y factores de compresibilidad en la superficie, además de sus coeficientes de actividad a dilución infinita. A partir de las mediciones tensión superficial y de viscosidad, se discuten las interacciones que existen entre los polímeros y la formación de complejos. Las proteínas utilizadas fueron dos tipos de gelatina de bovino, que difieren en masa molar; el polisacárido empleado fue hidroxietilcelulosa hidrofóbicamente modificada.

El desarrollo del trabajo se encuentra en seis capítulos y dos apéndices. En el Capítulo 1 se definen los tópicos de la termodinámica de superficies necesarios para el manejo y análisis de los resultados experimentales. En el Capítulo 2 se describen las propiedades de los polímeros en disolución, el proceso de solubilización y el comportamiento reológico; asimismo, se describen los tipos de interacciones entre polímeros y la formación de complejos. El Capítulo 3 trata de las características de los polímeros empleados, la estructura química, el modo de obtención y principales usos en la industria. En el Capítulo 4, se describe el procedimiento experimental, que incluye la preparación de las disoluciones, la medición de tensión superficial, determinación de viscosidad intrínseca y Brookfield. Dentro del Capítulo 5, se encuentran los resultados obtenidos y su análisis a través de los conceptos de la termodinámica de superficies. El Capítulo 6 contiene las conclusiones de este trabajo. El Apéndice A es la lista de símbolos utilizados y el Apéndice B incluye las tablas de datos experimentales con los que se generaron las gráficas de resultados.

---

## **Objetivos**

- Estudiar la actividad superficial de proteínas y polisacáridos en disolución acuosa.
- Calcular parámetros termodinámicos para cada sistema polimérico, mediante ecuaciones de estado de superficie.
- Determinar la formación de complejos entre los materiales.

## **Hipótesis**

- Los tres materiales poliméricos en disolución acuosa presentarán actividad superficial.
- Los dos tipos de gelatina presentarán el mismo comportamiento en la superficie, el cual no dependerá de la masa molar.
- Se detectará la formación de asociaciones polisacárido-proteína en el seno del líquido.

---

# 1

## Termodinámica de superficies

La *termodinámica de superficies* considera a la interfase como un plano de separación y como una fase adicional a las fases volumétricas de un sistema; distingue las moléculas presentes en la interfase de las del seno del líquido y define a la energía de superficie y al potencial químico de superficie. Por medio de isothermas de adsorción o de ecuaciones de estado de la superficie se representa al comportamiento de una película delgada en la interfase. Existen diversas aplicaciones de la termodinámica de superficies, que incluyen la modificación de la tensión superficial de disoluciones, el comportamiento de coloides, suspensiones, espumas, la adsorción en sólidos y la catálisis en superficies.

### 1.1 Potencial químico

El *potencial químico* es un término abstracto de gran importancia al establecer el equilibrio entre fases y al relacionar el potencial químico de una sustancia con magnitudes físicas como la temperatura y la presión.

En un sistema cerrado multicomponente la diferencial total de la energía interna es:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i \quad (1.1)$$

donde la energía interna  $U$  está en función de la entropía  $S$ , el volumen  $V$  y la cantidad de sustancias presente  $n_i$ .

Se define al potencial químico para una sustancia  $i$  en la mezcla como:

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (1.2)$$

La diferencial del potencial químico en función de la temperatura y la presión se expresa:

$$d\mu_i = -SdT + VdP \quad (1.3)$$

La integral de la ecuación (1.3), con una determinada temperatura y presión, es:

$$\mu_i = \mu^0 - \int_{T^0}^T SdT + \int_{P^0}^P VdP \quad (1.4)$$

Los términos  $\mu^0$ ,  $T^0$  y  $P^0$  se refieren al estado de referencia.<sup>1</sup> A partir de la ecuación (1.3) se obtiene:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = V \quad (1.5)$$

Al emplear la definición del gas ideal para  $V$ , la integral de (1.5) a una temperatura  $T$  resulta en:

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (1.6)$$

donde  $P^0$  es la presión de vapor a dicha temperatura.

<sup>1</sup> John Prausnitz, Rüdiger Lichenthaler, Edmundo Gómez De Azevedo, *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*, 3ª edición, Prentice Hall, Madrid, 2000, pp. 12-18

En un sistema cerrado de dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ , el potencial químico define al equilibrio entre fases. Las expresiones de la energía libre de Gibbs en cada fase del sistema se escriben de esta manera:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha \quad (1.7)$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dP + \sum_i \mu_i dn_i^\beta \quad (1.8)$$

La presión y la temperatura son uniformes en todo el sistema y la energía de Gibbs total está definida por la suma de las expresiones de cada fase<sup>2</sup>:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\beta \quad (1.9)$$

En el equilibrio la ecuación (1.9) resulta en:

$$\sum_i \mu_i dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\beta = 0 \quad (1.10)$$

La variación de moles en cada fase es consecuencia de la transferencia de masa entre ellas, lo cual requiere que las moles que se transfieran a la fase  $\alpha$  sean las mismas que dejen a la fase  $\beta$  y la ecuación (1.10) se simplifica:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad (1.11)$$

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (1.12)$$

<sup>2</sup>Joe M. Smith, Hendrick C. Van Ness y Michael M. Abott. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. 5a edición. McGraw Hill. México. 1997. pp. 359-363

El término del lado izquierdo sólo vale cero, si la diferencia entre los potenciales químicos es cero:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1.13)$$

donde  $n$  es el número de componentes en el sistema. La expresión (1.13) se extiende para cualquier número de fases:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\phi \quad (1.14)$$

donde  $\phi$  es el número de fases en el sistema. Entonces, varias fases están en equilibrio cuando los potenciales químicos de una sustancia en cada fase tienen el mismo valor

## 1.2 Fugacidad y coeficiente de actividad

Para que la ecuación (1.6) pueda aplicarse a fluidos reales y no sólo a gases ideales, Lewis incorporó el concepto de *fugacidad*:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (1.15)$$

La fugacidad de un gas puro es igual a la presión, mientras que para un componente  $i$  de una mezcla de gases es igual a su presión parcial. Lewis definió a la *actividad* como el cociente  $f/f^0$ . La actividad  $a$  representa la diferencia del potencial químico de una sustancia pura respecto del potencial químico en el estado estándar.

El cálculo de fugacidades y del potencial químico en las fases condensadas de un sistema se lleva a cabo comparando un estado ideal y sus desviaciones con una función de exceso. Para expresar la fugacidad no ideal de una sustancia pura en la fase líquida se utiliza el concepto de *coeficiente de actividad*, que representa la



desviación del estado ideal de la disolución y las interacciones existentes entre el soluto y el disolvente:

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (1.16)$$

El coeficiente de actividad es  $\gamma_i$ , la fracción mol de  $i$  en la fase líquida es  $x_i$  y la fugacidad de la sustancia pura en un estado estándar definido es  $f_i^0$ . La actividad de una disolución puede expresarse en función de la concentración de la sustancia y del coeficiente de actividad:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (1.17)$$

El potencial químico de un componente  $i$  de la disolución se escribe en función de la actividad y, en consecuencia, en función de la concentración y del coeficiente de actividad:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.18)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln (\gamma_i x_i) \quad (1.19)$$

La definición del potencial químico real en el seno del líquido utiliza la convención simétrica del coeficiente de actividad en una disolución binaria, la cual establece que cuando la concentración del componente  $i$  tiende a 1, el coeficiente de actividad también tiende a 1; de aquí se infiere que si  $x_i$  tiende a 0,  $\gamma_i$  tiende al coeficiente de actividad a dilución infinita, es decir:

$$x_i \rightarrow 1, \gamma_i \rightarrow 1; \quad x_i \rightarrow 0, \gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty$$

Los coeficientes de actividad se calculan mediante ecuaciones que describen la discrepancia de la energía libre de Gibbs de la mezcla con la concentración e incluyen parámetros de correlación. Las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson, Pitzer, UNIQUAC y NRTL se utilizan para distintos sistemas, y cada una tiene ventajas y limitaciones que deben considerarse para elegir la correlación más adecuada. La ecuación de Margules es sencilla de evaluar pero no describe a

sistemas donde la fase líquida presenta inmiscibilidad; la ecuación de Wilson tiene una aplicación limitada en sistemas líquido-líquido; el modelo NRTL se utiliza en mezclas con dos fases líquidas y en disoluciones electrolíticas. Estos métodos requieren de valores de presiones de vapor para la determinación de los parámetros de correlación y es muy recomendable que sólo se utilicen dentro del mismo intervalo de temperatura y presión al que fueron obtenidos experimentalmente.<sup>3</sup>

Los métodos por contribución de grupos como UNIFAC o ASOG son de utilidad cuando no existen datos experimentales para el sistema en estudio; estas técnicas dividen a la molécula en grupos funcionales, las interacciones entre las moléculas se estiman al sumar las interacciones entre los grupos, las cuales se obtienen de tablas de parámetros. El modelo de UNIFAC y las derivaciones de éste consideran las contribuciones debidas al tamaño de la molécula y las contribuciones derivadas de las interacciones entre moléculas, con ello describen al equilibrio líquido – vapor y líquido – líquido.

Para calcular el coeficiente de actividad a dilución infinita líquidas se emplean las técnicas experimentales de ebulloimetría diferencial o la cromatografía de gas-líquido; la primera se aplica para mezclas cuyos componentes no difieren en gran medida en volatilidad, la segunda para componentes con mayores diferencias en volatilidad. Existe también el método del diluyente<sup>4</sup>, que usa un cromatógrafo de gases y es útil en mezclas de solventes; el método por análisis de espacio de cabeza determina compuestos volátiles en mezclas líquidas mediante el análisis de la fase vapor y utiliza un cromatógrafo de gases. Se han desarrollado métodos para la obtención de coeficientes de actividad a dilución infinita y describen el equilibrio líquido – superficie mediante la suma de las contribuciones hidrofílicas e hidrofóbicas en disoluciones acuosas de tensoactivos.<sup>5</sup>

---

<sup>3</sup> Nicolás J. Scenna et al. *Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos*. UTN, 1999, pp.274-296

<sup>4</sup> P. Haimi et al. *Fluid Phase Equilibria*, 243, 2006, pp. 126–132

<sup>5</sup> J. Viades-Trejo, J. Gracia-Fadrique. *Fluid Phase Equilibria*, 264, 2008, 12–17

El valor de los coeficientes de actividad a dilución infinita en sistemas binarios permite calcular los parámetros presentes en las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson y NRTL, pues al considerar que la concentración tiende a cero, las expresiones de estas correlaciones se simplifican y se pueden resolver los sistemas de ecuaciones resultantes. El coeficiente de actividad a dilución infinita es importante en la selección de disolventes en procesos de extracción y destilación, así como en el diseño de procesos de separación para la remoción de las últimas trazas de un componente.

### 1.3 Tensión superficial

En un sistema cerrado de dos o más fases, entre cada una existe un plano de separación llamado *interfase*. Al asignar a la interfase las propiedades termodinámicas como una fase adicional, la energía interna de dicha superficie es función de la entropía, el área y la cantidad de sustancia en la superficie. Para denotar a las funciones de la interfase se utiliza un asterisco \*. La variación de la energía interna de superficie es:

$$dU^* = \left( \frac{\partial U^*}{\partial S^*} \right)_{V,a,n} dS^* - \left( \frac{\partial U^*}{\partial V^*} \right)_{S,a,n} dV^* + \dots$$

$$\dots + \left( \frac{\partial U^*}{\partial a} \right)_{S,V,n} da + \sum_i \left( \frac{\partial U^*}{\partial n_i} \right)_{V,S,a,n} dn_i^* \quad (1.20)$$

La ecuación (1.20) se puede reescribir:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (1.21)$$

Así como la temperatura es un potencial térmico y la presión un potencial mecánico, la derivada parcial de la energía interna con respecto al área es un potencial de superficie y se le llama *tensión superficial*  $\sigma$ :

$$\sigma = \left( \frac{\partial U^*}{\partial a} \right)_{S,V,n_i} \quad (1.22)$$

La tensión superficial representa el trabajo requerido para crear área en la superficie (1.23). También se le considera como la fuerza que se opone para extender la superficie (1.24):

$$dW = \sigma da \quad (1.23)$$

$$dF \cdot l = \sigma dl \cdot l$$

$$dF = \sigma dl \quad (1.24)$$

Así, las unidades de tensión superficial son  $\text{J/m}^2$  o  $\text{ergios/cm}^2$ , aunque suelen utilizarse también  $\text{N/m}$ ,  $\text{dinas/cm}$  o  $\text{mN/m}$ . Cuando ambas fases son líquidas, se recurre al término *tensión interfacial*; cuando una fase es líquida y la otra es gas, generalmente aire, se usa el nombre de tensión superficial.

La tensión superficial de un líquido es la propiedad responsable de la formación de gotas, del ascenso capilar y representa a la energía libre en la superficie. Las moléculas en el seno del líquido presentan un equilibrio en las fuerzas intermoleculares, mientras que las moléculas en la interfase no tienen en todas direcciones a otras partículas, lo que genera una interacción con las partículas contiguas en la superficie y una fuerza resultante hacia el seno del líquido. Así, un líquido tiende a disminuir la superficie hasta que la energía libre es mínima.

La tensión superficial en una disolución depende de la naturaleza del líquido y del soluto. Cuando se agrega un soluto a un disolvente, existe una variación de la tensión superficial en función de la concentración del soluto. Se pueden identificar

tres tipos de comportamiento en esta variación: los líquidos ordinarios, electrolitos fuertes y tensoactivos:

- Los líquidos ordinarios disminuyen la tensión superficial del sistema de manera gradual al aumentar su concentración en una disolución binaria. Etanol, benceno, tolueno, tetracloruro de carbono y cloroformo son ejemplos de líquidos ordinarios.
- Las disoluciones electrolíticas presentan un aumento en la tensión superficial al incrementar la concentración de la sal electrolítica, lo que se explica por las fuerzas repulsivas de los iones en la superficie, la hidratación de iones y el decremento de la concentración de aire disuelto<sup>6</sup>.
- Los tensoactivos son sustancias que, aun presentes en una concentración baja dentro de la disolución, provocan una considerable disminución del valor de la tensión superficial en todo el sistema. Los tensoactivos tienen una estructura compuesta por moléculas afines al disolvente (*liofílicas*), y moléculas cuya atracción al disolvente es mínima (*liofóbicas*); para disoluciones acuosas, se usan los términos *hidrofílico* e *hidrofóbico*. Las moléculas con estructuras de este estilo se llaman *anfifilos*. Los elementos hidrofóbicos en el sistema causan un aumento en la energía libre de la disolución. Ante esta situación el sistema tiende a minimizar el contacto de los grupos hidrofóbicos con el agua, por lo que las moléculas anfifilas se orientan en la superficie con los grupos hidrofóbicos hacia la interfase con el aire, el cual tiene carácter no polar, al igual que las partes liofóbicas. Al aumentar la similitud entre las dos estructuras en contacto en la interfase, se presenta la disminución en la tensión superficial en la disolución. En un disolvente polar como el agua, los grupos liofóbicos pueden ser cadenas hidrocarbonadas o fluorocarbonadas, mientras que los grupos liofílicos pueden ser grupos iónicos o polares.<sup>7</sup>

<sup>6</sup> Peter Weissenborn, Robert Pugh. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 1996, 184, 550–563.

<sup>7</sup> Milton J Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3ª edición, EUA, 2004, pp. 14-15.

### 1.4 Ecuación de Gibbs-Duhem

Una fase de un sistema heterogéneo puede ser caracterizada por la temperatura, la presión y el potencial químico de cada sustancia. Algunas de estas variables no son independientes y para establecer la correlación que existe entre ellas se desarrolla la ecuación de Gibbs-Duhem. La fase de interés en el sistema para este trabajo es la interfase, así que se deduce la expresión de Gibbs-Duhem para ella.

La variación de energía interna referida a la superficie para una sustancia  $i$  es:

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i^* \quad (1.25)$$

$$U^* = TS^* - PV^* + \sigma a + \sum_i \mu_i n_i^* \quad (1.26)$$

La diferencial de esta expresión es:

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sigma da + ad\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^* + \sum_i n_i^* d\mu_i \quad (1.27)$$

Al igualar las ecuaciones (1.25) y (1.27) se obtiene:

$$S^*dT - V^*dP + ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (1.28)$$

La expresión (1.28) es la ecuación de Gibbs-Duhem para la interfase.

### 1.5 Ecuación de adsorción de Gibbs

En un sistema binario en condiciones isotérmicas y en el que se considera a la superficie como un plano de separación, es decir,  $V^* = 0$  que es la primera convención de Gibbs, la ecuación (1.28) se expresa en la forma:

$$ad\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (1.29)$$

Se define a la *concentración de superficie*:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad (1.30)$$

Al sustituir la ecuación (1.30) en (1.29) se obtiene:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.31)$$

La ecuación (1.31) se escribe en función de dos componentes, el disolvente (1) y el soluto (2):

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (1.32)$$

Se expresa la ecuación (1.32) en términos de la *presión superficial*, definida como la diferencia entre la tensión superficial del disolvente puro y la tensión superficial de la disolución:

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad (1.33)$$

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (1.34)$$

Se considera sólo la actividad superficial del soluto, es decir  $\Gamma_1 = 0$ , que es la segunda convención de Gibbs, y se omite el subíndice para  $\Gamma_2 d\mu_2$ :

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (1.35)$$

La expresión para el potencial químico ideal en el seno del líquido bajo la convención simétrica y en el régimen diluido es:

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln x + RT \ln \gamma^\infty \quad (1.36)$$

La diferencial de (1.36) es:

$$d\mu^b = RT d \ln x \quad (1.37)$$

Se sustituye la diferencial del potencial químico:

$$d\pi = \Gamma RT d \ln x \quad (1.38)$$

Se despeja  $\Gamma$ :

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left( \frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (1.39)$$

La expresión (1.39) es la ecuación de adsorción de Gibbs, que en función de la derivada de  $\pi$  con respecto a  $x$  es:

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left( \frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (1.40)$$

La ecuación de adsorción de Gibbs toma la forma siguiente cuando la derivada  $d\pi/d \ln x$  es máxima, es decir, en el intervalo en que la concentración va de la región diluida a la región de saturación en la superficie, donde  $\pi$  es máxima y se alcanza la concentración de saturación en la superficie  $\Gamma_s$ :

$$\left. \frac{d\pi}{d \ln x} \right|_{\max} = \Gamma_s RT \quad (1.41)$$

De esta forma se obtiene una expresión que es válida para el intervalo donde la pendiente  $d\pi/d \ln x$  es máxima y para materiales que presentan concentración de agregación crítica (*cac*) al llegar a la región de saturación. La ecuación pierde validez para líquidos ordinarios cuando se cambia de régimen, es decir, si cambia la pendiente.

La integral de la ecuación (1.41), con los límites  $\pi \rightarrow \pi_{cac}$  y  $x \rightarrow x_{cac}$ , donde  $x_{cac}$  es la concentración de agregación crítica del material, es:<sup>8</sup>

$$\pi_{cac} - \pi = \Gamma_s RT (\ln x_{cac} - \ln x)$$

<sup>8</sup> Alma Miriam Novelo Torres, Jesús Gracia Fadrique, *Revista de Educación Química*. 2005, 16, 1,



$$\pi = (\pi_{cac} - \Gamma_s RT \ln x_{cac}) + \Gamma_s RT \ln x \quad (1.42)$$

La ecuación (1.42) representa a una recta donde la pendiente es  $\Gamma_s RT$  y la ordenada al origen es  $(\pi_{cac} - \Gamma_s RT \ln x_{cac})$ .

### 1.6 Ecuación de estado de la superficie de Volmer

Para obtener coeficientes de actividad a dilución infinita en disoluciones no ideales, se ha desarrollado una ecuación de estado de la superficie a partir de la ecuación de Volmer.<sup>9</sup> El resultado es una ecuación para sistemas binarios no ideales que se ha aplicado para líquidos ordinarios, alcoholes etoxilados, tensoactivos<sup>10</sup> y en este trabajo, para polímeros.

La ecuación de Volmer es análoga a la ecuación de Van der Waals en dos dimensiones, pero no toma en cuenta las interacciones moleculares:

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (1.43)$$

$A$  es el *área molecular* y  $A_0$  es el *factor de corrección para la superficie*, cuyo sentido físico es el área molecular en condiciones de saturación.

La concentración molar en la superficie  $\Gamma = 1/A$  a partir de la isoterma de Gibbs se puede expresar como:

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (1.44)$$

La ecuación (1.44) se escribe en términos de  $\Gamma$ :

$$\pi \left( \frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{\Gamma_0} \right) = RT \quad (1.45)$$

<sup>9</sup> Jesús Gracia Fadrique, Pilar Brocos, Ángel Piñeiro, Alfredo Amigo, *Langmuir*, 2002, 18, 3604-3608

<sup>10</sup> Josefina Viades-Trejo, Jesús Gracia-Fadrique, Alfredo Amigo. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 250, 158-164

El potencial químico de superficie de Volmer  $\mu_s$  se deduce al combinar las ecuaciones (1.44) y (1.45):

$$\Gamma = \frac{\pi}{RT} + \Gamma_0 \quad (1.46)$$

$$d\mu^S = RT \frac{d\pi}{\pi} + \frac{d\pi}{\Gamma_s} \quad (1.47)$$

$$d\mu^S = RT d \ln \pi + \frac{d\pi}{\Gamma_s} \quad (1.48)$$

La integral definida de la ecuación (1.48) es:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu^S = RT \int_{\pi_{cac}}^{\pi} d \ln \pi + \int_{\pi_{cac}}^{\pi} \frac{d\pi}{\Gamma_s} \quad (1.49)$$

$$\mu^S = \mu^{0S} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_{cac}} + \frac{\pi - \pi_{cac}}{\Gamma_s} \quad (1.50)$$

Al introducir el concepto de *presión reducida de superficie*  $\pi^*$  y que es igual a  $\pi / \pi_{cac}$ :

$$\mu^S = \mu^{0S} + RT \ln \pi^* + \frac{\pi - \pi_{cac}}{\Gamma_s} \quad (1.51)$$

El potencial químico en el seno del líquido para una mezcla binaria no ideal es:

$$\mu^b = \mu^{0b} + RT \ln(\gamma x) \quad (1.52)$$

Para establecer el equilibrio entre el seno del líquido y la superficie, se igualan las expresiones del potencial químico en cada fase. El potencial químico tanto del seno del líquido como de la superficie consideran como estado estándar a  $x = 1$ :

$$RT \ln \pi^* + \frac{\pi_{cac} - \pi}{\Gamma_s} = RT \ln(\gamma x) \quad (1.53)$$

Reordenar la ecuación (1.53) lleva a la expresión:

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = \frac{\pi_{cac}}{\Gamma_s RT} (1 - \pi^*) + \ln \gamma \quad (1.54)$$

Se define a  $z_m$  como el factor de compresibilidad en la superficie:

$$z_m = \frac{\pi_{cac}}{\Gamma_s RT} \quad (1.55)$$

La ecuación (1.55) se expresa de la forma:

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z_m (1 - \pi^*) + \ln \gamma \quad (1.56)$$

En el caso de los sistemas acuosos de polímeros de este trabajo, el seno del líquido está infinitamente diluido, mientras que la superficie presenta un régimen de concentración que alcanza a la saturación. Se introduce entonces el término del coeficiente de actividad a dilución infinita a la ecuación (1.56):

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z_m (1 - \pi^*) + \ln \gamma^\infty \quad (1.57)$$

La ecuación (1.57) representa una línea recta con pendiente  $z_m$  y ordenada al origen  $\ln \gamma^\infty$ .

Al alcanzar la región de saturación en la superficie,  $x \rightarrow x_{cac}$  y  $\pi^* \rightarrow 1$ , la ecuación (1.57) conduce a una expresión que relaciona a la concentración de agregación crítica con el coeficiente de actividad a dilución infinita:

$$-\ln x_{cac} = \ln \gamma^\infty \quad (1.58)$$

La ecuación (1.58) se utiliza para que la ecuación de estado de la superficie de Volmer (1.57) se pueda escribir en función de la concentración de agregación crítica del tensoactivo:

$$\ln \left( \frac{\pi^*}{x} \right) = z_m (1 - \pi^*) - \ln(x_{cac}) \quad (1.59)$$

## Polímeros en disolución

Las disoluciones de polímeros presentan comportamientos no ideales aun en régimen diluido debido al tamaño de las macromoléculas y a la conformación de sus cadenas. La solubilización de polímeros es complicada debido a la elevada masa molar, a las zonas cristalinas y al entrecruzamiento de las cadenas; las reglas empíricas de solubilidad no siempre se cumplen como en las disoluciones de moléculas pequeñas. Las mezclas entre tensoactivos, proteínas, polielectrolitos o polisacáridos generan agregados con propiedades complejas; las propiedades en disolución de estos materiales permiten la existencia de un amplio campo de aplicación en las industrias farmacéutica, alimentaria, automotriz, petroquímica, papelera y médica, entre otras.

### 2.1 Solubilidad

El proceso de solubilización de un polímero se divide en dos etapas, hinchamiento y expansión. La primera comienza cuando las moléculas del disolvente, mucho más pequeñas y móviles, penetran e hinchan las cadenas del polímero, con lo que la disolución aumenta su viscosidad y se forma un gel. Es posible que el proceso de solubilidad no se complete y permanezca en este estado en caso de que las interacciones polímero–polímero sean fuertes, al existir entrecruzamiento en las cadenas o por cristalinidad. Cuando las interacciones polímero–disolvente son significativas, el proceso sigue con la etapa de expansión y difusión de las cadenas poliméricas en el disolvente, con lo cual pasa de un gel a una disolución verdadera. La solubilización es un proceso lento, demandará de un largo tiempo para que el polímero se disuelva y pueden requerirse días de agitación continua para lograr la disolución completa.

La disolución del polímero en el solvente depende de dos parámetros de energía, la *entropía de mezclado* y la *entalpía de mezclado*; la primera favorece la disolución, mientras que la segunda se opone a la mezcla de los componentes. Ambas definen a la *energía libre de mezclado*:

$$-\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (2.1)$$

donde  $\Delta G_m$  es la energía libre de mezclado,  $\Delta H_m$  es la entalpía de mezclado,  $\Delta S_m$  es la entropía de mezclado y  $T$  es la temperatura absoluta en la disolución. Un valor negativo de la energía libre de mezclado indica que la solubilización ocurrirá de manera espontánea, de lo contrario, el sistema segrega en dos o más fases.

Las moléculas en una disolución polimérica están unidas en largas cadenas, lo cual provoca que exista una entropía total menor que en disoluciones de líquidos ordinarios, por ello las disoluciones de polímeros son más inestables y pueden presentar una separación de fases; un polímero de alto masa molar es más susceptible a separarse que el mismo polímero pero de menor masa molar. La forma o conformación que toma el polímero dentro de la disolución depende de la interacción con las moléculas vecinas y del balance que se presenta entre la tendencia a maximizar el espacio ocupado y la conectividad de las unidades de monómero. En disoluciones diluidas las cadenas están separadas unas de otras y toman conformaciones al azar llamadas *ovillos* (Figura 2.1).

Scatchard y Hildebrand designaron como disoluciones regulares a las que se mezclan sin cambio de volumen durante el proceso de mezclado. Para cuantificar el cambio de energía en la mezcla, definen a un parámetro  $c$ :

$$c \equiv \frac{\Delta U_{vap}}{v^L} \quad (2.2)$$

donde  $v^L$  es el volumen molar del líquido puro,  $\Delta U_{vap}$  es la energía de vaporización total, es decir, es la energía de vaporización isotérmica de un líquido saturado hasta el estado de gas ideal. El término  $c$  define a la densidad de energía de

cohesión. El modelo de Scatchard-Hildebrand se generaliza a una mezcla binaria y suponen que la energía de la mezcla binaria se puede expresar como una función cuadrática de la fracción en volumen, lo que implica que el volumen de la mezcla binaria se expresa como la media de los volúmenes de los componentes puros. El modelo supone que hay una relación simple entre las interacciones binarias cuando las moléculas son afectadas por fuerzas de dispersión. Con ello, se puede definir el concepto de *parámetro de solubilidad*:

$$\delta = \left( \frac{\Delta U_{vap}}{v} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

En la disolución de un polímero el aumento en la entropía es pequeño, así que el término que determina el signo de la energía libre de mezclado es la entalpía de mezclado, la cual es una medida de la energía de interacción entre un segmento del polímero y las moléculas del disolvente. La entalpía de mezclado se ha aproximado a partir de la energía de vaporización y del volumen molar, pues así se toman en cuenta las fuerzas cohesivas en el líquido; la relación entre ellas se define a través del parámetro de solubilidad:

$$\Delta H_m = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.4)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren al polímero y al disolvente,  $v$  es el volumen molar y  $\delta$  es el parámetro de solubilidad. Un polímero no se solubilizará si existe una diferencia significativa entre las energías de interacción de sus cadenas y las moléculas del disolvente. Se han hecho modificaciones al modelo del parámetro de solubilidad para incluir los efectos de polaridad, enlaces de hidrógeno y fuerzas dispersivas, estos cambios aumentan la aplicabilidad del modelo.

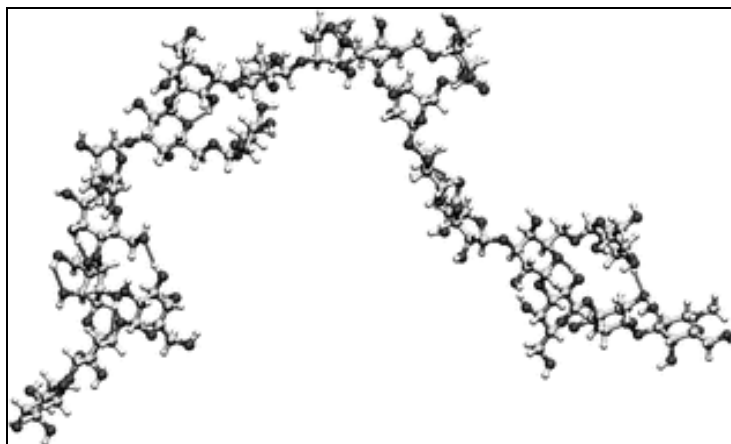


Figura 2.1 Polímero con conformación de ovillo<sup>1</sup>

El parámetro de solubilidad es ampliamente usado en la industria, se emplea para seleccionar el disolvente adecuado para resinas, predecir el hinchamiento de elastómeros, estimar la presión de vapor del disolvente en una disolución con un polímero y predecir el equilibrio de fases en sistemas polímero-polímero, copolímeros y disolventes multicomponente.

Para los materiales utilizados en este trabajo, el parámetro de solubilidad del agua es 47, el de la hidroxietilcelulosa (HEC) es 30 y para la gelatina es 24.<sup>2</sup> De acuerdo a esta diferencia en los parámetros de solubilidad, el agua no disolverá a la HEC o a la gelatina, pero en la realidad existen disoluciones acuosas de ambos materiales pues el agua es disolvente que propicia fuertes enlaces de hidrógeno. En el caso de la HEC, la solubilización es posible por la modificación en la cadena de celulosa al agregar unidades de óxido de etileno al esqueleto hidrofóbico y beneficiar la formación de puentes de hidrógeno con el agua. La gelatina es soluble en agua por la presencia de grupos hidrofílicos en la secuencia de aminoácidos que conforman la cadena polimérica. Las propiedades en disolución acuosa de estos dos materiales se muestran en el Capítulo 3.

<sup>1</sup> Inmaculada Sánchez-Medina et al. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, pp. 280 - 287

<sup>2</sup> Stickler M. y Sutterlin N. en: Brandrup J., Immergut E.H., editores. *Polymer Handbook*. Cuarta edición. Wiley Interscience. New York. 1989.



Los polímeros solubles en agua más importantes se clasifican en cuatro grupos:

- Polímeros no iónicos con un oxígeno o un nitrógeno en su esqueleto, como el polioxietileno, el polioxipropileno o la polietilenimina
- Polímeros con un grupo acrílico, como el ácido poliacrílico, el ácido polimetacrílico o la poliacrilamida
- Polímeros con un grupo vinílico, como el alcohol polivinílico o la polivinilpirrolidona
- Polímeros naturales o semisintéticos, como la carboximetilcelulosa, la hidroxietilcelulosa, la etilhidroxietilcelulosa, la dextrosa o la gelatina

Existen técnicas que facilitan el proceso de solubilización de los polímeros, entre ellas la previa disolución a una concentración alta y a partir de ella obtener la concentración requerida; el manejo del polímero en forma de polvo, lo que aumenta el área de contacto con el disolvente o la modificación del pH de la disolución, pues en ciertos intervalos de la escala el polímero puede ser insoluble y estar disperso en el disolvente; al cambiar a un pH en el cual es soluble comienza a disolverse sin aglomerarse, ya que el área de contacto se incrementa.<sup>3</sup>

## 2.2 Reología

La reología estudia el flujo y las deformaciones de líquidos y sólidos ante esfuerzos mecánicos. El tipo de deformación y flujo dependen del material y del estado de agregación en el que se encuentre. Para fluidos de bajo masa molar, la reología implica mediciones de viscosidad, donde ésta depende principalmente de la temperatura y la presión. En cambio, los fluidos poliméricos muestran un comportamiento no ideal, pues la respuesta ante el esfuerzo cortante depende de la rapidez de corte, la masa molar, la estructura del polímero y los aditivos,

---

<sup>3</sup> Krister Holmberg, Bo Jönsson, Bengt Kronberg y Björn Lindman. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons. Reino Unido, 2002, pp. 193 – 244.

además de la temperatura y la presión. El estudio del comportamiento reológico es importante para el procesamiento de polímeros ya que determina los niveles de esfuerzo en técnicas como la extrusión, el calandrado o el moldeo.

Un *fluido newtoniano* es aquel cuya relación entre la rapidez de corte y el esfuerzo cortante es lineal con una pendiente constante, llamada *viscosidad*; esto se expresa en la ecuación (2.5), conocida como ley de Newton:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dV_x}{dy} \quad (2.5)$$

donde  $\tau_{yx}$  es el esfuerzo cortante,  $\frac{dV_x}{dy}$  es la rapidez de corte y  $\mu$  es la viscosidad.

Un *fluido no newtoniano* no cumple con la ley de Newton y presenta una viscosidad aparente  $\eta$ , la cual puede ser función de la rapidez de corte, del tiempo o de ambos. Existen varios modelos para describir a los fluidos no newtonianos, por ejemplo, en un *fluido pseudoplástico* disminuye la viscosidad al aumentar la rapidez de corte. Un *fluido de Bingham* es una sustancia que permanece rígida si el esfuerzo cortante permanece debajo de un valor fijo  $\tau_0$ , por encima del cual comienza a fluir (Figura 2.2).

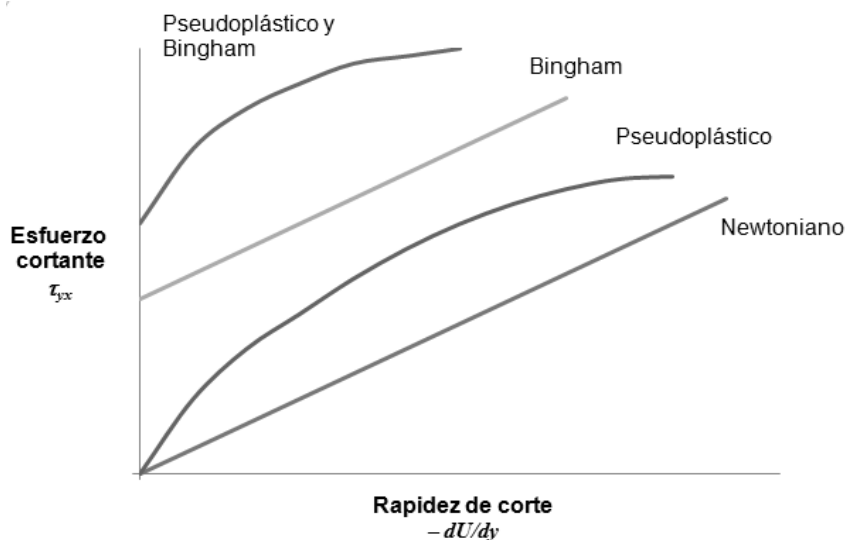
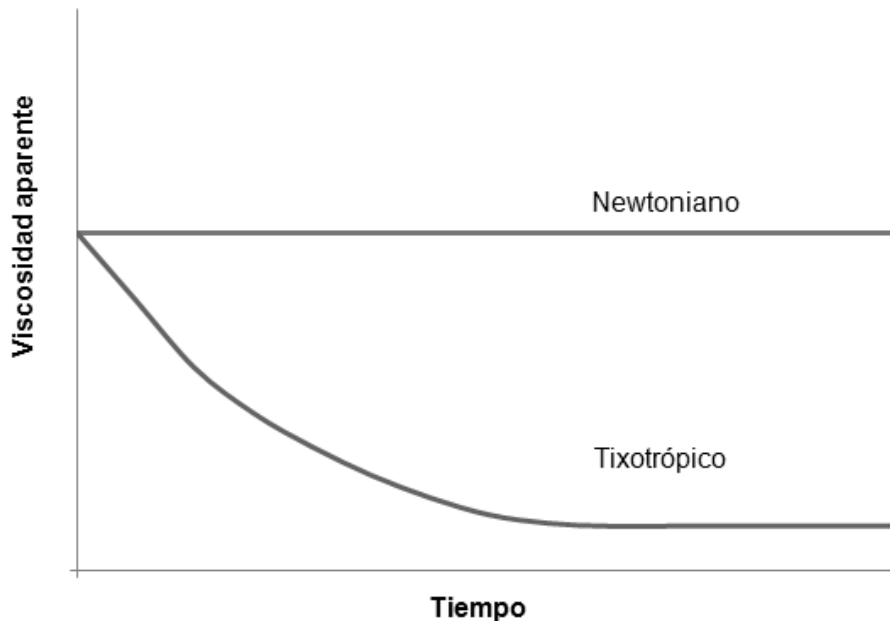


Figura 2.2 Comportamientos reológicos

En estado no estacionario, los fluidos que presentan una disminución de  $\eta$  con el tiempo al aplicar un esfuerzo cortante se llaman *tixotrópicos* (Figura 2.3). En este tipo de fluidos se presenta un cambio en la estructura debido al flujo, lo que provoca una menor resistencia a fluir y una menor viscosidad.



**Figura 2.3 Comportamiento reológico en estado no estacionario**

Las disoluciones poliméricas son fluidos no newtonianos que presentan un comportamiento pseudoplástico. Al aumentar la rapidez de corte, las disoluciones disminuyen su viscosidad debido a que, al fluir, el ovillo en el polímero baja su resistencia al flujo. Presentan también un comportamiento de fluido de Bingham, ya que requieren de un esfuerzo inicial para comenzar a fluir. Los polímeros en disolución presentan tixotropía pues la viscosidad de las disoluciones disminuye en función del tiempo, a consecuencia de la expansión de las cadenas y la menor resistencia al flujo.<sup>4</sup>

<sup>4</sup> James William Goodwin. *Rheology for Chemists: an introduction*. The Royal Society of Chemistry. 2008. pp. 1-7.

### 2.3 Viscosidad intrínseca

Los polímeros en disolución, aun en muy bajas concentraciones, pueden incrementar la viscosidad del líquido en el que están disueltos como consecuencia del volumen de las macromoléculas y del tamaño del ovillo estadístico; la viscosidad que puede alcanzar una disolución polimérica aumenta en función de la masa molar y de la concentración del polímero. La viscosidad intrínseca representa la capacidad de un polímero para incrementar la viscosidad de la disolución.

Para determinar la viscosidad intrínseca de una disolución diluida de un polímero, se determina el tiempo empleado por la disolución para recorrer el capilar de un viscosímetro y se le compara con el disolvente puro. La viscosidad es proporcional al tiempo de flujo multiplicado por la densidad de la disolución. En el régimen diluido en el que se trabaja, la densidad de la disolución se considera igual que la del disolvente, lo que permite definir a una viscosidad relativa en función del tiempo (2.6). Las relaciones que se derivan de la viscosidad relativa son la viscosidad específica (2.7), reducida (2.8), inherente (2.9) e intrínseca (2.10):

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (2.6)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \quad (2.7)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (2.8)$$

$$\eta_{inh} = \ln \left( \frac{\eta_{rel}}{c} \right) \quad (2.9)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (2.10)$$

donde  $\eta_0$  es la viscosidad del disolvente,  $\eta$  es la viscosidad de la disolución y  $c$  es la concentración en g/dL. En una gráfica de la viscosidad específica en función de la concentración se observa una tendencia lineal, donde la ordenada al origen representa el número límite de viscosidad intrínseca  $[\eta]$ ; asimismo, en una gráfica de la viscosidad relativa en función de la concentración, se obtiene una tendencia que se ajusta a un polinomio de segundo grado en la cual, si la intersección con el eje de las ordenadas es 1, la constante del término lineal es la viscosidad intrínseca:

$$\eta_{rel} = 1 + Ac + Bc^2$$

$$[\eta] = \left. \frac{\eta_{rel} - 1}{c} \right|_{c \rightarrow 0} = A \quad (2.11)$$

La viscosidad intrínseca puede relacionarse con la masa molar, lo que brinda la posibilidad de calcular la masa molar de un polímero a partir de mediciones de viscosidad. La ecuación de Mark-Houwink-Sakurada relaciona la viscosidad intrínseca con la masa molar:

$$[\eta] = K\bar{M}_v^a \quad (2.12)$$

donde  $\bar{M}_v$  es la masa molar viscosimétrica y  $K$  y  $a$  son constantes experimentales que dependen del disolvente empleado y de la temperatura. La masa molar viscosimétrica se encuentra entre los valores de la masa molar en número y la masa molar promedio.

El valor de la constante  $a$  contiene información acerca de la configuración del polímero en la disolución, un valor de  $a$  de 0.5 indica una cadena polimérica flexible en un disolvente ideal, si  $a$  está dentro del intervalo entre 0.5 y 0.8, se

considera que la cadena flexible del polímero se encuentra en un buen disolvente, por último, si  $a$  es mayor a 1, la cadena polimérica es rígida. Para determinar las constantes  $K$  y  $a$  se utiliza la cromatografía por exclusión molecular o por permeación en gel.

## 2.4 Polielectrolitos

Los *polielectrolitos* son polímeros que contienen grupos funcionales capaces de ionizarse en disolución. Un polielectrolito puede ser aniónico o catiónico dependiendo de la carga global del polímero. Las unidades ácidas o básicas presentan carga en función del pH de la disolución; algunos polielectrolitos ácidos son el ácido poliacrílico, los copolímeros del anhídrido maleico y la poliacrilamida hidrolizada, mientras que algunos polielectrolitos básicos son la povinilamina, la polietilimina, haluros de polivinilpirridina y polifosfatos.

Los polielectrolitos en una disolución neutra tienden a enredarse y adoptar una conformación de ovillo; cuando el pH de la disolución cambia, las partículas cargadas en la cadena se repelen entre sí y las cadenas del polielectrolito se estiran, lo que causa un cambio en su viscosidad, pues las macromoléculas ocupan un volumen mayor y presentan una mayor resistencia al flujo.<sup>5</sup> El disolvente influye en el comportamiento polielectrolítico de los polímeros, por ejemplo, el ácido poliacrílico en disolución acuosa actúa como un polielectrolito, mientras que en disolución con dioxano no presenta ionización.

Los polielectrolitos se dividen en fuertes y débiles. Los primeros se ionizan por completo en un amplio intervalo de pH, mientras que los polielectrolitos débiles se disocian parcialmente en un intervalo más reducido de pH, por lo general entre 2 y 10. Esto implica que la carga de los polielectrolitos débiles puede ser modificada al cambiar el pH de la disolución. El poliestirensulfonato de sodio y el ácido

---

<sup>5</sup> P. Bahadur, N.V. Sastry. *Principles of polymer science*. 2ª edición. Alpha Science International. 2005 pp. 259-262

polietilensulfónico se encuentran entre los polielectrolitos fuertes; entre los polielectrolitos débiles el ácido poliacrílico y el poliacrilonitrilo hidrolizado.

Existen proteínas, polisacáridos y polímeros con grupos ácidos y básicos en su estructura que originan un comportamiento anfótero. Dichos polímeros, llamados *polianfolitos*, tienen una carga neta positiva en pH bajo, una carga neutra en pH intermedio (llamado *punto isoeléctrico*) y una carga neta negativa en pH alto. Ejemplos de proteínas polianfolitas son la gelatina, la albúmina y las  $\gamma$ -globulinas.<sup>6</sup> Algunos polisacáridos que se clasifican como polielectrolitos son el quitosan, un polianión débil; el ácido hialurónico, un polianión débil, y la heparina, que es un polianión fuerte.

Los polielectrolitos se utilizan en cosméticos, geles, alimentos y conforman la estructura principal de los *espesantes asociativos*. Se usan como coagulantes y floculantes para dispersiones coloidales, como emulsiones de agua en petróleo o aguas residuales; se utilizan como plastificantes en el cemento; las resinas de intercambio iónico son polielectrolitos entrecruzados. Existe un creciente interés en las aplicaciones médicas y bioquímicas de estos materiales, por ejemplo en los mecanismos de liberación de fármacos en el organismo, adhesivos para cirugía y recubrimiento de implantes<sup>7</sup>.

---

<sup>6</sup> Andrey V. Dobrynin et al. *J. of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. Vol. 42, 2004, pp. 3513-3538.

<sup>7</sup> Masanori Hara. *Polyelectrolytes: science and technology*. Marcel Decker. EUA. 1993. pp. 285-290

## 2.5 Formación de complejos en disoluciones de polímeros

Los *complejos* son arreglos que implican una relación cooperativa entre dos moléculas. En esta asociación entre polímeros, las estructuras resultantes dependen del balance entre las fuerzas electrostáticas y la hidrofobicidad, además del equilibrio entre las fuerzas intramoleculares y las intermoleculares. Los sistemas complejos que se establecen entre polímeros incluyen:

- Polielectrolitos-proteína. Las proteínas tienen una estructura compuesta de aminoácidos, que propician la existencia de varios tipos de interacciones entre las partes de la misma cadena y otros polímeros. Tales interacciones pueden presentarse de manera simultánea propiciando el plegamiento de las cadenas peptídicas y la formación de complejos. Los parámetros que rigen, en mayor medida, las asociaciones polielectrolito–proteína en disolución acuosa son los efectos hidrofóbicos y la carga eléctrica de las moléculas. Los enlaces entre proteínas y polielectrolitos se forman por la cercanía de aminoácidos con carga opuesta al polielectrolito y el establecimiento de atracciones electrostáticas.
- Polímeros-tensoactivo. Las interacciones en estos sistemas son controladas por fuerzas hidrofóbicas, dipolares y electrostáticas. Los tensoactivos iónicos se unen con facilidad a un polímero, pero los no iónicos sólo se unen si el polímero tiene una baja polaridad, por lo que establecen una interacción por efectos hidrofóbicos. Los tensoactivos aniónicos en conjunto con polímeros neutros forman sistemas de interacción débil, pues las interacciones son controladas por fuerzas hidrofóbicas débiles. En sistemas con polímeros iónicos con carga opuesta al tensoactivo iónico, las interacciones electrostáticas tienen mayor importancia que en los sistemas de interacción débil y se les llama sistemas de interacción fuerte.



- Proteína-tensoactivo. Los tensoactivos pueden inducir el desdoblamiento y desnaturalización de las proteínas. Existen muchos tipos de proteínas y tienen distintos comportamientos en sistemas complejos, pero de manera general, al agregar tensoactivo a una disolución de proteína se observan tres etapas, en la primera, la concentración de tensoactivo es baja y las moléculas de éste se unen a los sitios de alta energía de la proteína; en la segunda se llega a una concentración de tensoactivo donde hay un aumento en las interacciones cooperativas, varias cadenas de proteínas forman enlaces con el tensoactivo y se forma una red; por último, la proteína se desdobra y el tensoactivo forma micelas en la estructura de la proteína.<sup>8</sup>
- Polisacáridos-tensoactivo. Los polisacáridos en disolución interactúan con tensoactivos iónicos y la estabilidad de la asociación entre los dos materiales aumenta al incrementarse la longitud de la cadena hidrofóbica del tensoactivo o la densidad de carga del polisacárido. Dichos sistemas presentan una concentración de agregación crítica por debajo de la concentración micelar crítica del tensoactivo puro. Existe una interacción entre el polisacárido y los agregados de tensoactivo, la cual disminuye al incrementarse la fuerza iónica en la disolución.<sup>9</sup>
- Proteína-polisacárido. La interacción entre proteínas y polisacáridos se presenta con frecuencia en sistemas biológicos. Una mezcla de proteínas con polisacáridos puede derivar en tres situaciones: la incompatibilidad, la cosolubilidad o la formación de complejos. La fuerza iónica, el pH de la disolución, la conformación molecular y rigidez de las cadenas poliméricas son factores que afectan la formación de las asociaciones.

---

<sup>8</sup> Partha Hazra et al. *Biochemical and Biophysical Research Communications* Vol. 314, 2004, pp. 543–549

<sup>9</sup> Mari Barck, Per Stenius *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 89, 1, 1994, pp. 59-69

La formación de complejos afecta tanto al estado de agregación de las especies como a los alrededores de la asociación. Las técnicas experimentales para confirmar la presencia de estas asociaciones incluyen:

- Turbidimetría. La formación de especies de alto masa molar provoca un incremento en la dispersión de la luz visible o de la ultravioleta. Esta técnica funciona para detectar la formación de precipitados en un pH determinado, mediante la adición de HCl o NaOH en una disolución de polielectrolito y proteína, y se construye una curva de titulación turbidimétrica con la absorbancia en función del volumen de titulante añadido.
- Viscosidad intrínseca. En disoluciones de proteínas la viscosidad intrínseca es por lo general más baja que las de polímeros sintéticos de masa molar similar. Por ello, la viscosidad específica en disoluciones diluidas es más sensible a la concentración de polímero que a la de proteína. Así, a dilución infinita, la viscosidad específica o la intrínseca proporciona una medida del estiramiento o plegamiento de la cadena polimérica al agregar proteína a la disolución.
- Tensión superficial. En sistemas polímero-tensoactivo, el perfil de tensión superficial en función de la concentración de tensoactivo añadido a la disolución polimérica tiene dos puntos críticos, la concentración micelar crítica y la concentración de asociación crítica, la cual es el punto donde el polímero y el tensoactivo comienzan a formar agregados mixtos en el seno del líquido. Debajo de esta concentración, la tensión superficial decrece en forma monótona, dicha tendencia es menor que la de una disolución de solo tensoactivo con la misma concentración, por lo que se deduce que existe interacción entre el polímero y el tensoactivo.

Existen otras técnicas experimentales para determinar la formación de complejos, como son la espectroscopia de fluorescencia, la calorimetría, las simulaciones moleculares, la cristalografía de rayos X y la resonancia magnética nuclear.

Las aplicaciones de los complejos abarcan a la medicina, pues permiten la entrega dirigida de fármacos, la purificación de proteínas, desarrollo de biosensores e inmovilización de enzimas. Tienen aplicación en el tratamiento de agua, la fabricación de papel y la recuperación terciaria del petróleo, así como en las industrias alimentaria y cosmética; se utilizan como modificadores reológicos, formadores de gel, encapsulantes, estabilizantes de espumas o dispersiones, modificadores del punto de enturbiamiento y agentes texturizantes.

---

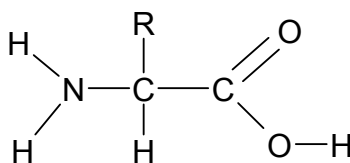
## 3

### Proteínas y polisacáridos

Las proteínas y los polisacáridos son polímeros naturales presentes en los organismos vivos, las estructuras generales de estas macromoléculas se describen en el presente capítulo. El conocimiento de las estructuras, la secuencia de moléculas e interacciones entre los grupos funcionales permite predecir y controlar las características de las disoluciones de estos materiales, en especial las propiedades superficiales y reológicas.

#### 3.1 Aminoácidos y proteínas

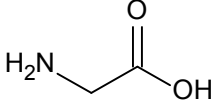
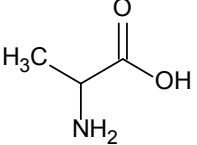
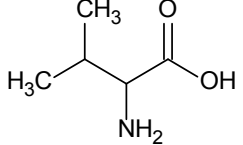
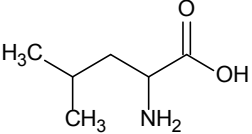
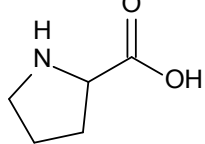
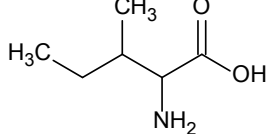
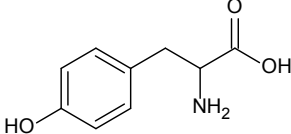
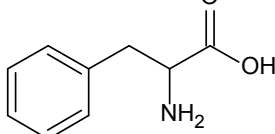
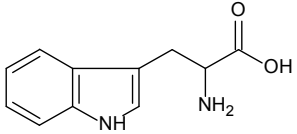
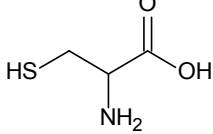
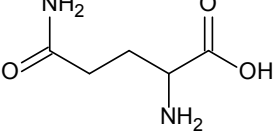
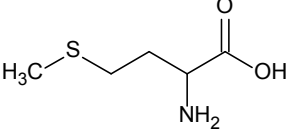
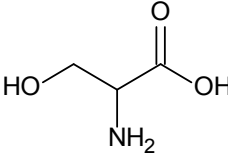
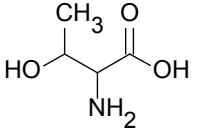
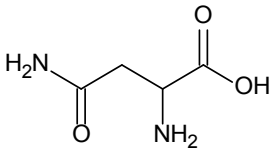
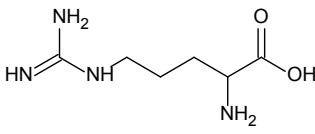
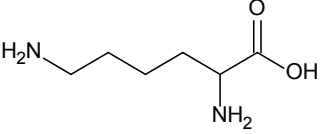
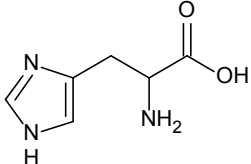
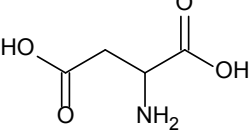
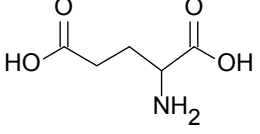
Las *proteínas* son biomoléculas formadas por cadenas largas de aminoácidos. Un aminoácido lo constituyen un carbono central, y a su alrededor un grupo carboxílico, un grupo amino, un hidrógeno y un radical que distingue a cada aminoácido (Figura 3.1). Los aminoácidos pueden enlazarse entre sí mediante la interacción entre el grupo amino de un aminoácido y el grupo carboxílico de otro; a dicha interacción se le llama *enlace peptídico*; cuando se tienen cientos de enlaces peptídicos, se obtiene una proteína.



**Figura 3.1 Estructura general de un aminoácido**

Las proteínas son polímeros que pueden contener veinte aminoácidos distintos, los cuales pueden clasificarse en alifáticos, aromáticos, polares no iónicos, polares catiónicos y polares aniónicos. Esta clasificación se presenta en la Tabla 3.1:

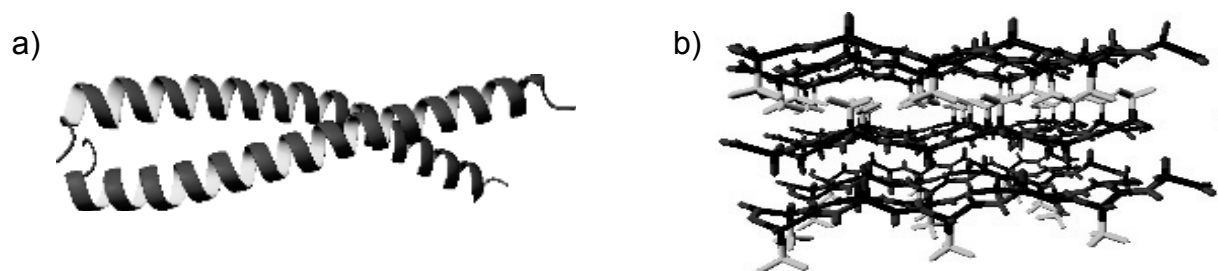
Tabla 3.1. Clasificación y estructura de los aminoácidos

<b>Alifáticos</b>		
Glicina (Gly) 	Alanina (Ala) 	Valina (Val) 
Leucina (Leu) 	Prolina (Pro) 	Isoleucina (Ile) 
<b>Aromáticos</b>		
Tirosina (Tyr) 	Fenilalanina (Phe) 	Triptofán (Trp) 
<b>Polares no iónicos</b>		
Cisteína (Cys) 	Glutamina (Gln) 	Metionina (Met) 
Serina (Ser) 	Treonina (Thr) 	Asparagina (Asn) 
<b>Polares catiónicos</b>		
Arginina (Arg) 	Lisina (Lys) 	Histidina (His) 
<b>Polares aniónicos</b>		
Aspartato (Asp) 	Ácido glutámico (Glu) 	

La estructura de las proteínas se divide en cuatro niveles: la estructura primaria; que describe cual es la secuencia de los aminoácidos que conforman a la molécula; la estructura secundaria refiere las relaciones espaciales, es decir, la forma de la cadena, por ejemplo, lámina o hélice; la estructura terciaria determina los pliegues de una cadena; por último, la estructura cuaternaria detalla las relaciones espaciales con otras cadenas peptídicas.<sup>1</sup>

Las proteínas se clasifican de acuerdo a su estructura secundaria en proteínas *fibrilares* o *globulares*. Las proteínas fibrilares como el colágeno y la queratina son cadenas que forman filamentos o largas fibras que pueden conectarse entre sí en varios puntos por medio de puentes de hidrógeno, son insolubles en agua y tienen funciones estructurales en los seres vivos; las proteínas globulares como la hemoglobina y las inmunoglobulinas son solubles en agua, tienen forma esférica y compacta.<sup>2</sup>

Las proteínas globulares tienen un interior hidrofóbico y una superficie hidrofílica, lo que permite a las proteínas globulares ser solubles en agua.<sup>3</sup> Las proteínas fibrilares tienden a una configuración en su estructura donde los aminoácidos hidrofóbicos estén separados de los hidrofílicos. En ambos tipos de proteína, las interacciones entre los grupos amino y carboxílico permite la creación de dos formas de estructura en las proteínas, hélices  $\alpha$  y láminas  $\beta$  (Figura 3.2). Las conformaciones de hélice o lámina estabilizan los enlaces de hidrógeno entre las moléculas y minimizan las repulsiones estéricas entre los grupos laterales.



**Figura 3.2. Configuración de proteínas a) hélice y b) lámina**

<sup>1</sup> David Whitford. *Proteins: Structure and Function*. John Wiley & Sons, Barcelona, 2005

<sup>2</sup> Branden, Tooze. *Introduction to protein structure*. 2ª edición.

<sup>3</sup> Kendrew J.C. et al. *Nature*. vol 181, 1958, pp. 662-666

### 3.2 Colágeno

El *colágeno* es un componente importante del tejido conectivo de los animales multicelulares; en la piel, tendones, ligamentos, dientes y huesos realiza una amplia variedad de funciones estructurales. Es una proteína fibrilar con una estructura primaria formada por 18 aminoácidos con la secuencia Gly-X-Y, donde X y Y lo más probable es que se trate de hidroxiprolina, prolina o lisina. La unidad básica del colágeno está formada de tres cadenas polipeptídicas, distribuidas en forma de hélice dextrógira, y cada una con 1000 aminoácidos, aproximadamente (Figura 3.3).

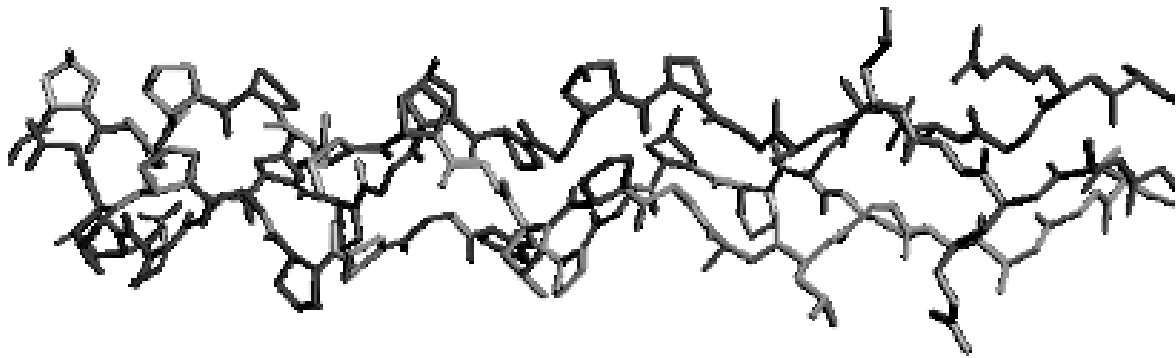


Figura 3.3 Estructura del colágeno

### 3.3 Gelatina

La gelatina es una proteína fibrilar derivada de la hidrólisis parcial del colágeno. La triple hélice del colágeno se desintegra al ser calentada y se obtiene una cadena de gelatina. Como el colágeno, la gelatina se compone de 18 aminoácidos diferentes que están unidos por enlaces peptídicos a lo largo de la molécula. La masa molar promedio varía entre 20 000 y 250 000, dependiendo del grado de hidrólisis del colágeno. La gelatina tiene un gran contenido de glicina, hidroxiprolina, prolina y deficiencia en aminoácidos sulfurados y no contiene al triptófano. Existen dos tipos de gelatina, según el tratamiento para su obtención, el tipo A se obtiene de tejido tratado con ácido; el tipo B proviene de un tejido tratado con álcali, las gelatinas de origen porcino generalmente son de tipo A y las de origen bovino son de tipo B.

La gelatina forma enlaces con el agua y sus cadenas de configuración helicoidal permiten que las disoluciones acuosas de gelatina sean de alta viscosidad, además propician la formación de gel. Se define a un gel como un sistema o red coloidal con una fase líquida dispersa en una fase sólida, puede estar constituido por una red polimérica formada por cadenas entrecruzadas, por enlaces de hidrógeno o por hélices de polímero.<sup>4</sup> La gelatina por ser de origen proteico posee un carácter anfótero, asociado con la presencia de los grupos amino y carboxílicos en los aminoácidos.

La gelatina puede disolverse en un ácido moderadamente concentrado y se obtiene disoluciones estables por 10-15 días sin cambios químicos. La gelatina es soluble también en la mayoría de los disolventes polares, es insoluble en agua fría y soluble en agua caliente. Es soluble en ácido acético glacial y en mezclas de agua con glicerina a una temperatura de 40° C. Al calentar prolongadamente a las disoluciones una temperatura superior de 40° C, la gelatina se hincha, se vuelve suave y se desintegra para generar bases de piridina y amoníaco.

Las gelatinas se clasifican de acuerdo con su capacidad para gelificar; son graduadas en categorías de *Bloom* o fuerza de gelificación, que es una medida estándar de la fuerza aplicada para provocar una deformación a una concentración y temperatura estandarizada en un gel. Existe una correlación entre la fuerza del gel y la concentración de la gelatina, siendo posible en la práctica, producir cualquier grado de dureza necesario en el gel con cualquier tipo de *Bloom*, solamente cambiando su concentración.

Las aplicaciones industriales de la gelatina incluyen su uso como estabilizante, suspensorio, encapsulante, espesante y texturizante en alimentos y en la manufactura de sustitutos de caucho, adhesivos, cementos, tintas de impresión y de litografía, compuestos plásticos, seda artificial, placas y películas fotográficas, cerillos y filtros para lámparas de mercurio.

---

<sup>4</sup> IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2a ed. (the "Gold Book"). Compilado por A.D. McNaught y A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2006 <http://goldbook.iupac.org>  
Consulta 5 de agosto de 2010



### 3.4 Monosacáridos y polisacáridos

Los *azúcares* o *monosacáridos* son derivados de un polihidroxi alcohol o polioliol, como el glicerol, el eritritol o el butanetriol. Existen dos clases de estos derivados; la primera se forma cuando un hidroxilo primario del alcohol se oxida para formar el aldehído y se obtiene una *aldosa*; la segunda clase proviene de la oxidación de un hidroxilo secundario que forma una cetona y se le llama *cetosa* al producto. De acuerdo al número de carbonos que contenga cada unidad de monosacárido, se le conoce como triosa, tetrosa, pentosa, hexosa, etcétera.

Una aldohexosa es un monosacárido de seis átomos de carbono y un grupo aldehído; la aldohexosa más abundante en la naturaleza es la *glucosa*, cuya fórmula condensada es  $C_6H_{12}O_6$ . La glucosa puede existir en forma lineal o formar un anillo con los seis carbonos, la cual es la más abundante (Figura 3.4). Cuando la orientación de la glucosa en el carbono número 5 es dextrógira (Figura 3.4.b), se le llama D-glucosa, que es la configuración más usual de esta aldosa.<sup>5</sup>

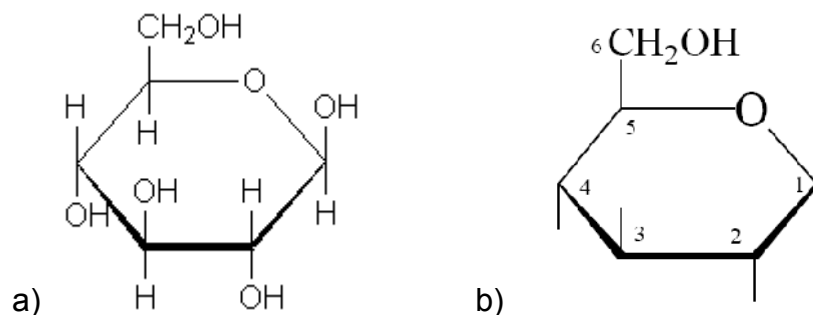


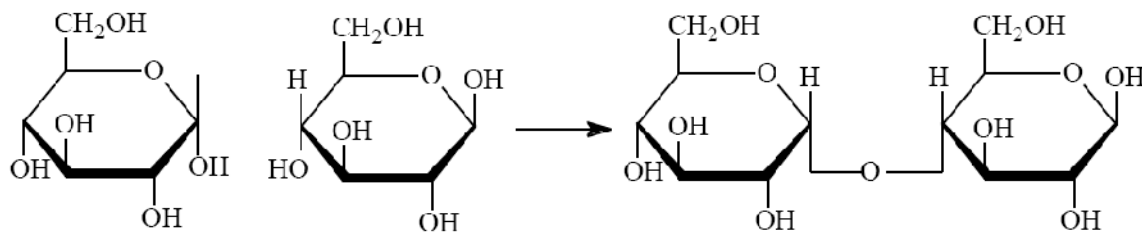
Figura 3.4 Estructura de la D-glucosa

Un *polisacárido* es un carbohidrato obtenido de la hidrólisis de moléculas de un monosacárido. Esta reacción consiste en la condensación de dos o más monosacáridos por la eliminación de agua de un grupo OH presente en cada uno de las dos azúcares. El grupo OH unido al carbono 1 del primer monosacárido reacciona con el OH del carbono 4 del segundo, lo que forma un *enlace*

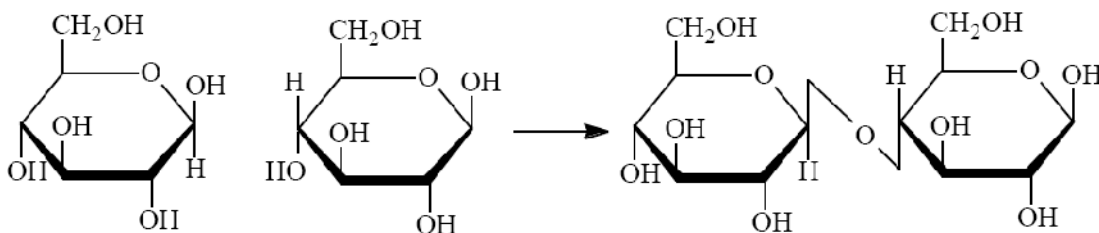
<sup>5</sup>[http://www-bioc.rice.edu/~graham/Bios302/chapters/Chapter\\_2.pdf](http://www-bioc.rice.edu/~graham/Bios302/chapters/Chapter_2.pdf) Consulta 21 de abril de 2010

*glucosídico* 1,4 y el enlace afecta al carbono 1, que puede presentar *ánómeros*  $\alpha$  o  $\beta$ , en consecuencia, existen enlaces 1,4- $\alpha$  o 1,4- $\beta$  (Figura 3.5). Por medio de la consecutiva condensación glucosídica se obtiene un polisacárido, estos polímeros pueden presentarse de forma lineal o ramificada gracias a los múltiples grupos OH en los anillos del azúcar.

a) enlace 1,4- $\alpha$



b) enlace 1,4- $\beta$



**Figura 3.5 Condensación de la glucosa**

### 3.5 Celulosa

La *celulosa* es un polisacárido lineal simple de la glucosa, tiene una función estructural en las plantas y se caracteriza en su conformación química por las uniones 1,4- $\beta$  entre cada unidad de glucosa (Figura 3.6). Su masa molar es elevado, pues llega a alcanzar en la naturaleza un grado de polimerización de  $10^4$ , esto es un masa molar de hasta  $2 \times 10^6$ . Las cadenas de celulosa interactúan entre ellas por medio de puentes de hidrógeno y forman una estructura cristalina resistente, lo que provoca que sea insoluble en agua, pues dichas moléculas no pueden penetrar en las zonas cristalinas del polímero. La celulosa en su estado natural es un polímero polidisperso, esto es, la longitud de sus cadenas no es

uniforme, lo que implica que la masa molar sea un valor promedio. El 50% de la biomasa es celulosa, es el compuesto orgánico más abundante de la naturaleza.<sup>6</sup> A través de reacciones químicas pueden obtenerse derivados solubles en agua, como la hidroxietilcelulosa o la etilhidroxietilcelulosa.

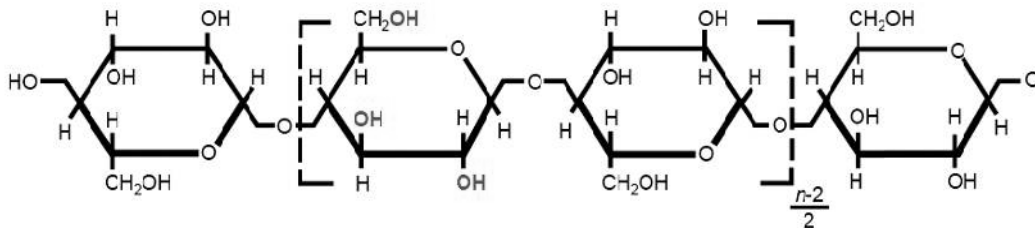


Figura 3.6 Estructura de la celulosa

### 3.6 Hidroxietilcelulosa

La *hidroxietilcelulosa* (HEC) es un hidroxietil éter de la celulosa, no es iónico, es soluble en agua e insoluble en solventes orgánicos. La estructura de la molécula de celulosa se compone de unidades de anhidroglucosa y cada unidad de anhidroglucosa contiene tres hidroxilos susceptibles a reaccionar. Al tratar a la celulosa con hidróxido de sodio y al reaccionar con óxido de etileno, se introducen grupos hidroxietil para obtener el hidroxietil éter. El producto de reacción se purifica y se trata para obtener un polvo blanco. Sus aplicaciones incluyen espesante, formador de película y estabilizante.

El número de grupos hidróxilo que reaccionan se le llama *grado de sustitución* (DS). El máximo grado de sustitución es 3 para cada unidad de celulosa. Los grupos hidroxietil reaccionan con los hidroxilos y luego el óxido de etileno continúa reaccionando y se añaden más grupos hidroxietil formando cadenas laterales. El número de moles promedio de óxido de etileno que se añaden a cada unidad de

<sup>6</sup> Hans A. Krässig. *Cellulose: structure, accessibility and reactivity*. pp. 8-15

celulosa se le llama *número de sustitución molar* (MS). La solubilidad de la hidroxietilcelulosa en agua aumenta al incrementarse el grado de sustitución. En la Figura 3.7 se muestra la estructura de la hidroxietilcelulosa con un DS de 1.5 (3 hidroxilos sustituidos por cada 2 unidades de celulosa) y un MS de 2.5 (5 grupos de óxido de etileno por cada 2 unidades de celulosa).<sup>7</sup>

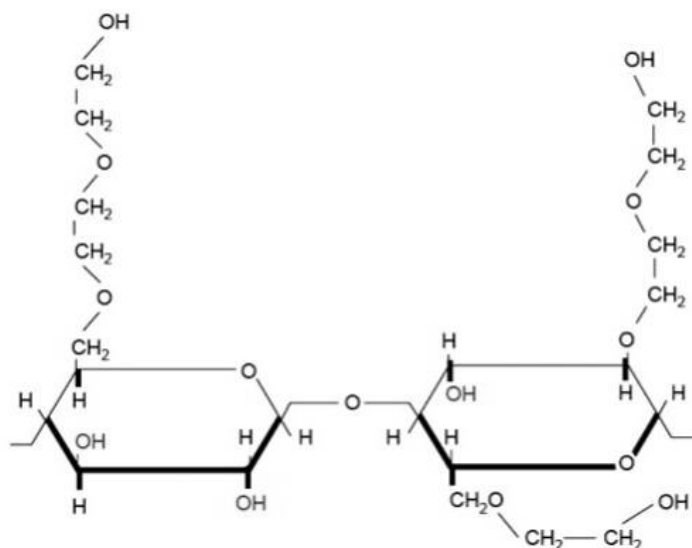


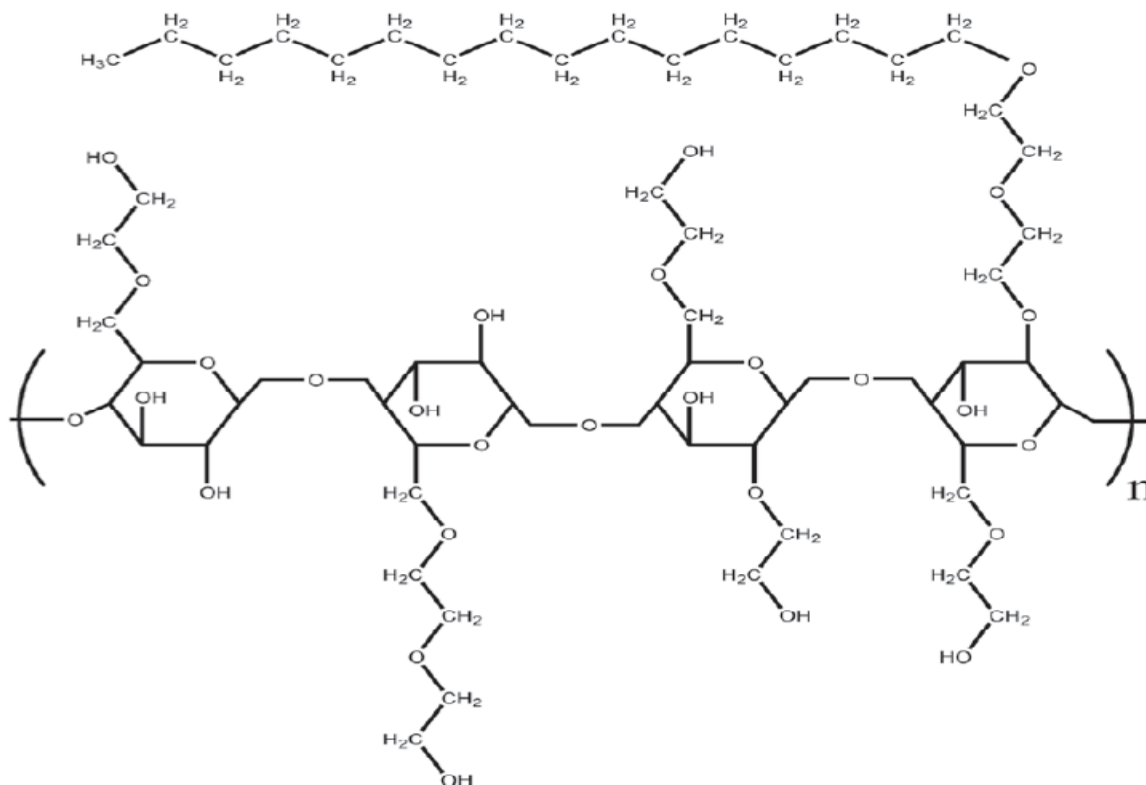
Figura 3.7 Estructura de la hidroxietilcelulosa

### 3.7 Hidroxietilcelulosa hidrofóbicamente modificada

La *hidroxietilcelulosa hidrofóbicamente modificada* (HMHEC) es un polímero celulósico asociativo. La modificación consiste en la adición a la estructura de la hidroxietilcelulosa de grupos hidroxilo y grupos alquilo de cadena larga. Estos dos sustituyentes brindan al material un perfil reológico de mayor control y de mayores aplicaciones que la hidroxietilcelulosa. Se dispersa sin formar aglomerados, es más soluble en agua que la HEC, puede utilizarse como estabilizante en emulsiones aceite en agua, y es compatible con varios polímeros naturales y sintéticos, como la amilasa o las ciclodextrinas. Las disoluciones de HMHEC son más viscosas que las de HEC, cuyo masa molar sea parecido. La diferencia entre

<sup>7</sup> Manual *Natrosol, Hydroxyethylcellulose. A non ionic soluble polymer. Physical and chemical properties*. Hercules Inc. EUA. 1999

la viscosidad desarrollada por el polímero modificado es que éste no sólo genera interacciones por medio de puentes hidrógeno entre las moléculas de agua y el esqueleto polimérico, sino que también se crean asociaciones entre los grupos hidrofóbicos, que son cadenas laterales hidrocarbonadas.<sup>8</sup>



**Figura 3.8 Estructura de la hidroxietilcelulosa hidrofóbicamente modificada**

enlaces generan una red tridimensional donde las cadenas poliméricas Las cadenas de alquilo agregadas al polímero pueden ser dodecanos ( $C_{12}H_{26}$ ), hexadecanos ( $C_{16}H_{34}$ ), en cantidades pequeñas, por ejemplo, un grupo hidrofóbico por cada 140 unidades de anhidroglucosa (Figura 3.7)<sup>9</sup>. Un exceso en el número de cadenas agregadas o en la longitud de las cadenas provoca problemas con la disolución del polímero; asimismo, provoca una disminución en la viscosidad intrínseca de la disolución.

<sup>8</sup> R. Tanaka, J. Meadows, G. Phillips y P. Williams, *Carbohydrate Polymers*, 1990, 12, 443-459

<sup>9</sup>[http://www.aqualon.ashland.com/files/Personal\\_Care/Personal%20Care-General/PRO\\_250-50J\\_Polymers\\_for\\_Personal\\_Care.pdf](http://www.aqualon.ashland.com/files/Personal_Care/Personal%20Care-General/PRO_250-50J_Polymers_for_Personal_Care.pdf) Consulta 18 de mayo de 2010

Las mezclas de HMHEC con tensoactivos, como dodecilsulfato de sodio o dodecibencensulfonato de sodio; con proteínas como la amilasa; o con polisacáridos como las ciclodextrinas, forman complejos con micelas mixtas de los grupos hidrófobos del polímero y las moléculas anfifilas. Esto causa un aumento en la viscosidad de la disolución. Si la concentración del anfifilo se incrementa, la viscosidad puede disminuir, pues los enlaces hidrofóbicos del polímero se rompen al aumentar el número de micelas mixtas. Al añadir más de un grupo anfifilo a la disolución con el polímero, existirá competencia entre las moléculas y se detendrá la formación de asociaciones.<sup>10</sup>

---

<sup>10</sup> Monica Egermayer, Jens Norrman, y Lennart Piculell *Langmuir*, 2003, Vol. 19, pp. 10036-10043

## Protocolo experimental

En este capítulo se presentan los procedimientos para la determinación de tensión superficial, viscosidad intrínseca y viscosidad Brookfield. Se describen las características de los equipos de medición, así como las condiciones de secado y disolución de los polímeros empleados.

### 4.1 Secado de la muestra

Se utilizaron dos tipos de gelatina de bovino tipo B de Bloom 75 y 225 con masa molecular de 22 500 y 50 000, de Sigma Aldrich. La hidroxietilcelulosa hidrofóbicamente modificada es un polvo blanco opaco de un masa molecular de 175 000, de Hercules Aqualon. Estos materiales, dado su alto nivel de higroscopia, necesitan secarse para eliminar la humedad presente y así obtener cálculos confiables en la preparación de las disoluciones acuosas. El secado es importante también para que el proceso de disolución de los polímeros no se afecte con la formación de grumos al momento de agregar el material al agua.

El secado se efectuó en una estufa con control de temperatura. Para secar la gelatina, se coloca en la estufa a una temperatura de 35 °C y se pesa cada 10 minutos, hasta que la lectura de la masa en la balanza sea constante. La HMHEC se introduce en la estufa a 90 °C y se pesa cada 45 minutos. Se utilizó una balanza analítica marca Shimadzu (resolución 0.0001 g). Para transportar la muestra en una caja Petri, debe taparse con una segunda caja para evitar que se rehidrate. Al terminar el secado, la muestra se disuelve.

## 4.2 Preparación de las disoluciones

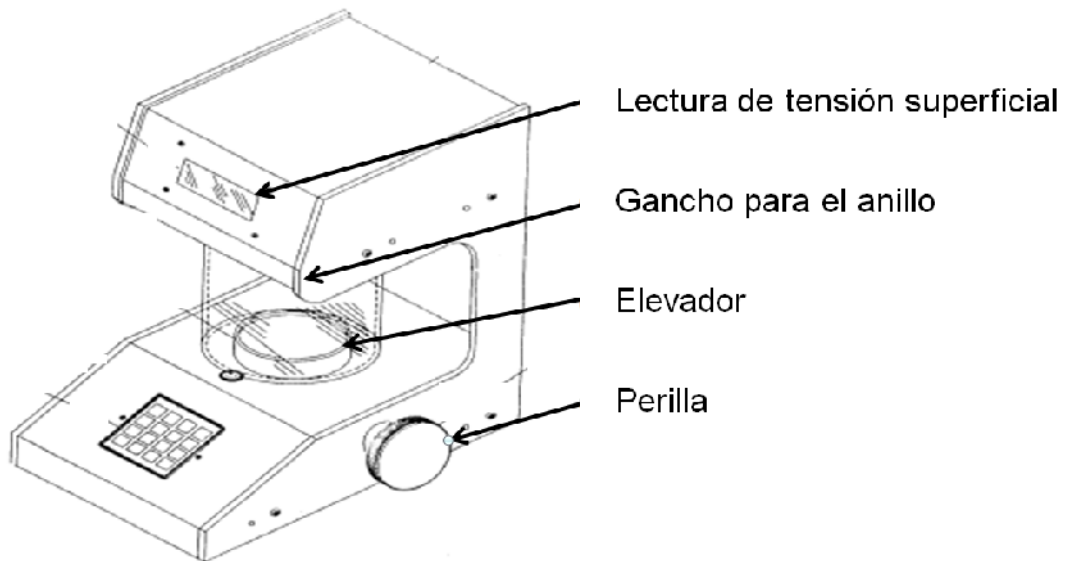
Para disolver las muestras de gelatina y HMHEC se utilizaron 100 mL de agua destilada a una temperatura entre 30 y 35° C, con agitación constante y moderada. La adición del material al disolvente fue lenta y pausada para evitar la formación de grumos. Cuando el material se disuelve, se refrigera por 24 horas para permitir que el polímero se expanda y la disolución sea completa.

## 4.3 Determinación de tensión superficial

Las mediciones de tensión superficial de las disoluciones acuosas de gelatina y HMHEC se llevan a cabo con el método del anillo. Para ello se utiliza un tensiómetro semiautomático marca Tantec modelo ST-Plus, con una resolución de 0.1 mN/m (Figura 4.1). En el método del anillo se utiliza la cantidad de volumen retenido en el anillo y las dimensiones del anillo, para calcular un factor de corrección, llamado de Harkins-Jordan, para calcular la tensión superficial de la disolución.

El tensiómetro consta de una placa para colocar la muestra, un elevador accionado por una perilla, un gancho para colocar el anillo, un teclado para introducir los datos e instrucciones, un tablero digital para reportar la lectura de tensión superficial y una pesa de calibración de 5 g. El programa del equipo exige que el usuario introduzca la densidad del líquido, la densidad del aire y la aceleración de la gravedad, así como las dimensiones del anillo para poder calcular el factor de corrección; para estas determinaciones en específico, la densidad del líquido fue la del agua a 20 °C, 0.9982 g/cm<sup>3</sup>; la densidad del aire 0.000977 g/cm<sup>3</sup> y la aceleración de la gravedad en la Ciudad Universitaria 977.9416 cm/s<sup>2</sup>.





**Figura 4.1 Tensiómetro semiautomático<sup>1</sup>**

El anillo utilizado está hecho de una aleación de platino e iridio (Figura 4.2); es frágil y puede deformarse con facilidad, por lo que es necesario manipularlo con una espátula o pinzas, sin causar abrasión en él. El anillo tiene una circunferencia media de 5.99 cm, radio  $R$  de 0.95 cm, radio del alambre  $r$  de 0.18 mm y una relación  $R/r$  de 53.6.

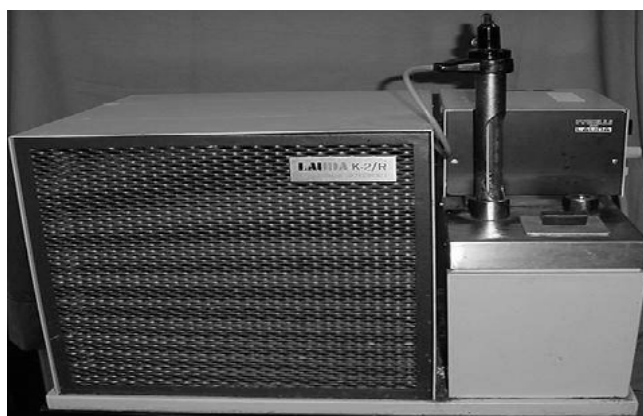
El equipo debe ser calibrado antes de medir la tensión superficial de las disoluciones, para ello se presiona en el teclado el botón de calibración y el equipo solicitará que se coloque en el gancho la pesa de 5 g. La pesa no debe ser tocada con las manos, sino con pinzas. Luego de la calibración, se retira la pesa y se puede empezar a utilizar el equipo.

<sup>1</sup> *Operating manual for semiautomatic surface tensiometer model ST-Plus.* Tantec Inc., pp. 10



**Figura 4.2 Anillo de platino-iridio**

La temperatura de la muestra se controló con un baño térmico recirculante marca Lauda modelo K2/R (Figura 4.3) y un termómetro digital marca Cole-Parmer (resolución de 0.1 °C). El baño térmico utiliza como fluido térmico una mezcla de etilenglicol y agua, la cual está contenida en el recipiente lateral del baño. El fluido se hace circular con una bomba a través de mangueras, que están conectadas a una celda con chaqueta que contiene a la muestra. El baño cuenta con un termómetro de mercurio que se usa para seleccionar la temperatura de trabajo, la cual se fija en 20 °C.



**Figura 4.3 Baño térmico recirculante**

La celda con chaqueta contiene a la disolución del polímero y ésta se sitúa en la placa del tensiómetro. El anillo se opera con la punta de la espátula, se coloca en el gancho adaptado en la parte inferior del tensiómetro y se hace descender hasta que el anillo se sumerja 3 mm en la muestra. Al girar la perilla del tensiómetro se

extrae el anillo y el tablero digital del tensiómetro marcará una lectura de tensión superficial sin corrección. A continuación se selecciona en el teclado la opción de corrección deseada y el equipo da el valor de tensión superficial en mN/m para la disolución a esa concentración. La muestra se desecha después de la determinación.

En el caso de las disoluciones poliméricas utilizadas es importante esperar a que la superficie llegue al equilibrio, por lo que se debe esperar diez minutos o más antes de retirar el anillo, pues las cadenas poliméricas requieren de largos periodos llegar a la superficie del disolvente, así en cada disolución se requirieron 2 horas aproximadamente para disponer de datos suficientes para calcular el valor promedio de tensión superficial a la concentración dada. El retirar el anillo antes de tiempo, da como resultado una lectura de tensión superficial errónea y por lo general, de un valor superior a la lectura real.

La limpieza del anillo y la celda es crucial para lograr valores precisos. El anillo se lava con agua, etanol y después se lleva a la flama de una lámpara de alcohol. La celda debe ser lavada con agua destilada y no debe tener partículas de polvo ni restos de grasa o polímero. El anillo se deja enfriar y se repiten los pasos para obtener una nueva lectura de tensión superficial para cada concentración y para cada polímero.

#### 4.4 Determinación de viscosidad intrínseca

La masa molar de la HMHEC no es proporcionada por el fabricante, por lo que se calculó a partir de un estudio viscosimétrico. La viscosidad intrínseca se determina a partir de las mediciones del tiempo empleado por la disolución y el disolvente para recorrer la distancia entre dos marcas en un capilar. Para obtener estos datos se empleó un viscosímetro de capilar tipo Ubbelohde número 0 C de la marca Cannon, cuya constante es de 0.002822 cSt/s (Figura 4.4). Para mantener la

temperatura constante, se utiliza un recipiente de plástico de 30 L de capacidad con un control de temperatura marca Cole-Parmer con resolución de 0.1 °C.

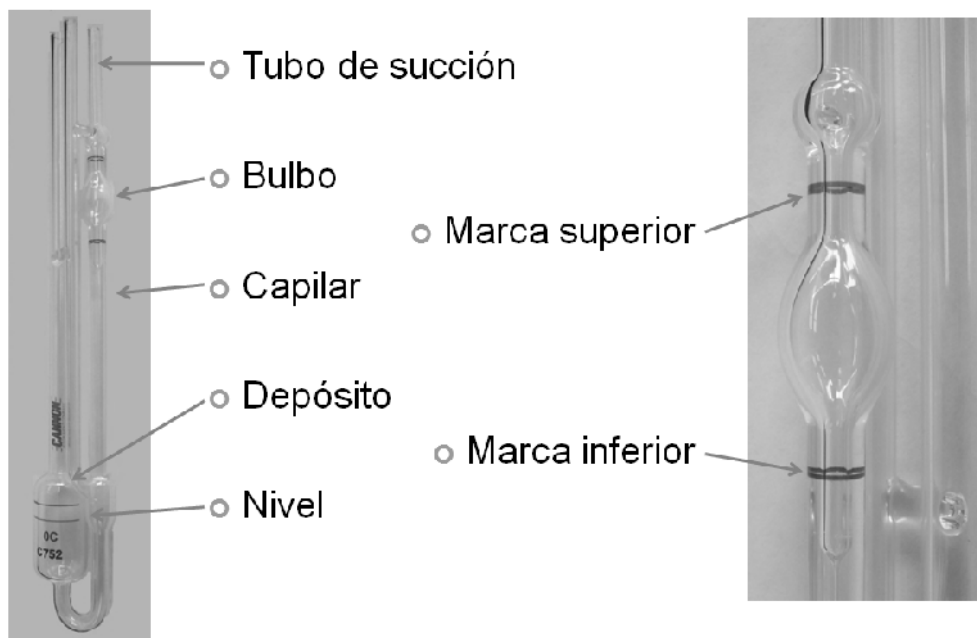
La muestra se introduce en el viscosímetro hasta un nivel entre las dos líneas del depósito. El viscosímetro se monta de forma vertical dentro del baño de agua a una temperatura constante de 25 °C, de tal forma que las marcas en el glóbulo permanezcan debajo del nivel de agua. Se debe esperar 20 minutos antes de hacer la determinación para que la muestra en el viscosímetro llegue al equilibrio térmico.



**Figura 4.4 Viscosímetro de capilar**

Se aplica succión con una jeringa al tubo de medición, mientras se tapa con un dedo el tubo conectado al depósito, hasta que el nivel de la muestra cubra la mitad del glóbulo superior (Figura 4.5). Se retira la succión y se mide el tiempo que tarda la muestra en recorrer el espacio entre la marca superior y la inferior. La medición se realiza por triplicado. Se limpia al viscosímetro con agua destilada, luego con acetona y por último con etanol para que el capilar quede libre de cualquier remanente del polímero. Se preparan disoluciones con distinta concentración y se mide el tiempo en cada una.

De la misma manera se mide el tiempo de flujo para el disolvente puro; el valor del disolvente se toma como parámetro para determinar si el viscosímetro está limpio. Con los datos de tiempo se procede a calcular los valores de viscosidad relativa. La viscosidad intrínseca se obtiene a partir de la gráfica de viscosidad relativa en función de la concentración y con el ajuste de la tendencia con un polinomio de segundo grado.

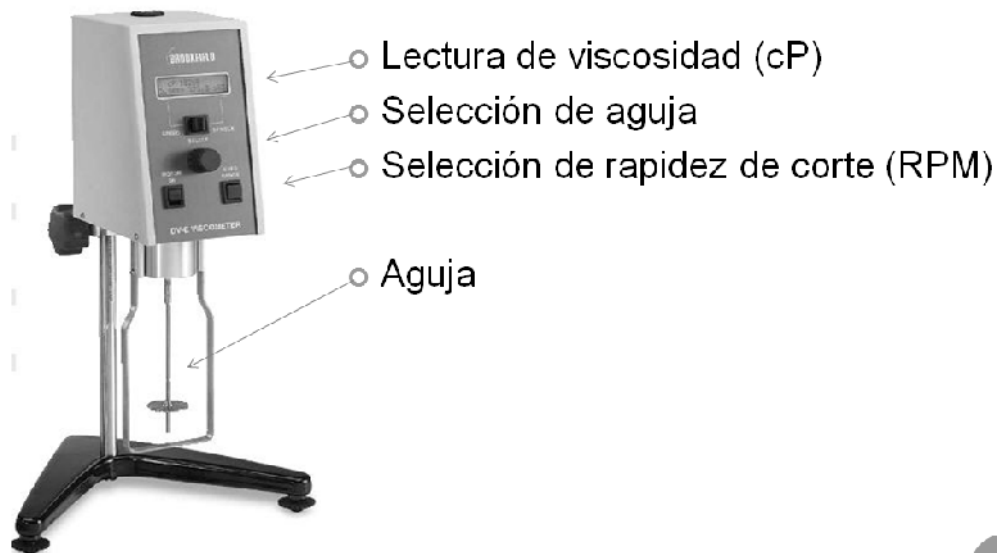


**Figura 4.5 Viscosímetro de capilar y bulbo**

#### 4.5 Determinación de viscosidad Brookfield

La viscosidad Brookfield utiliza el principio de la viscosimetría rotacional; los viscosímetros Brookfield miden la viscosidad captando el par de torsión necesario para hacer girar a velocidad constante un husillo inmerso en la muestra de fluido. El par de torsión es proporcional a la resistencia viscosa sobre el eje sumergido, y en consecuencia, a la viscosidad del fluido. No tienen una geometría bien definida, por lo que su medición no es absoluta, sino aparente.

Se mide la viscosidad Brookfield de una serie de disoluciones de gelatina e hidroxietilcelulosa HMHEC, con una cantidad fija de gelatina y una concentración variable de HMHEC. Para determinar la viscosidad, se utiliza un viscosímetro Brookfield modelo DV-E (Figura 4.6), que reporta la lectura de viscosidad en centiPoises (cP) con resolución de 0.01 cP. El equipo cuenta con cuatro distintas agujas o husillos, de los cuales se selecciona uno con el que se pueda obtener lectura en todo el intervalo de rapidezces de corte que brinda el equipo. Es posible variar la rapidez de corte en dieciocho incrementos dentro del intervalo de 0.3 a 100 RPM.



**Figura 4.6 Viscosímetro Brookfield DV-E**

La disolución se prepara disolviendo la cantidad requerida de gelatina en 250 mL de agua destilada en un matraz Erlenmeyer con tapón y se refrigera por 24 horas. Después se añade la HMHEC y luego que se ha disuelto se refrigera también por 24 horas para inducir la expansión de las cadenas del polímero y que permanezca en un medio estéril. Es importante el tiempo de espera para realizar la determinación, pues así las cadenas de los polímeros se expanden y desarrollan por completo la viscosidad de la disolución.

La muestra se coloca en un vaso de precipitados de 300 mL, de tal forma que el nivel del líquido alcance la marca en el husillo. Se selecciona el número de aguja y también la rapidez de corte en el tablero. La aguja comienza a rotar dentro del líquido y el tablero digital reporta la viscosidad Brookfield. El tablero indica también el porcentaje de precisión de la medida; en caso de que éste sea menor a 10%, el valor de viscosidad parpadea, lo que indica que debe aumentarse la rapidez de corte. Si en todo el intervalo de rapidez de corte la lectura parpadea, se debe cambiarse de aguja. Se mide la viscosidad de la disolución a distinta rapidez de corte, a fin de obtener un perfil de rapidez de corte como variable independiente y de viscosidad como variable dependiente. Se obtiene un perfil para cada disolución con distinta concentración de HMHEC.

## 5

### Resultados

#### 5.1 Viscosidad intrínseca

El estudio de viscosidad intrínseca para la HMHEC permitió obtener información acerca del comportamiento del material en concentraciones diluidas y calcular la masa molar del polímero. La Figura 5.1 muestra a la viscosidad relativa en función de la concentración de la HMHEC a una temperatura de 25 °C; los datos experimentales se ajustaron a un polinomio de segundo grado, en el que la constante del término lineal representa a la viscosidad intrínseca.

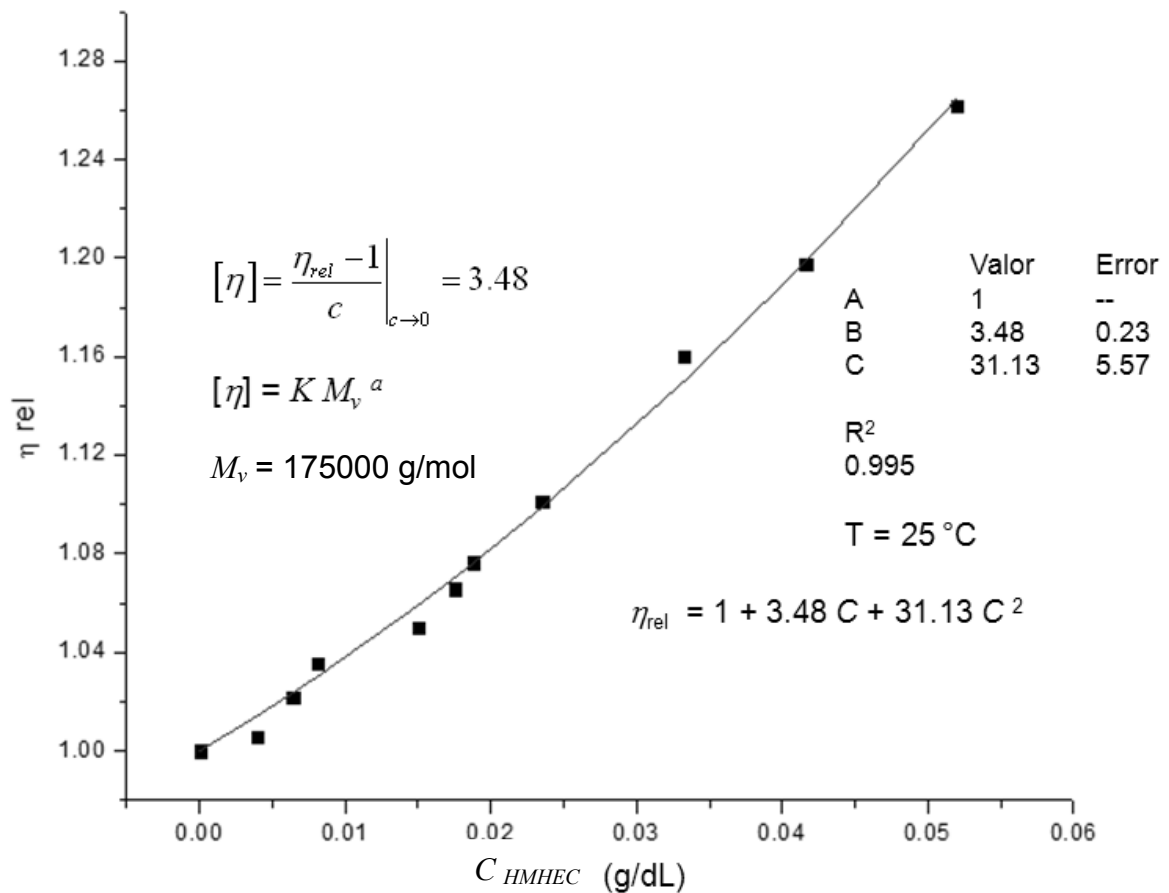


Figura 5.1 Viscosidad relativa ( $\eta_{rel}$ ) en función de la concentración (g/dL)



Se determinó la viscosidad relativa de concentraciones dentro de un régimen diluido, la cual tiende a uno cuando la concentración tiende a cero. El polinomio de segundo grado es obligado a tender a uno cuando los datos experimentales están en la región diluida, con lo que se obtiene la expresión que define a la viscosidad intrínseca; es en esta zona donde se puede recabar información del comportamiento del polímero a dilución infinita y de las interacciones entre el soluto y el disolvente. La viscosidad intrínseca es una medida del volumen hidrodinámico del polímero en la disolución

Como muestra la Figura 5.1, el valor obtenido de viscosidad intrínseca para la HMHEC fue de  $3.48 \pm 0.23$  dL/g, lo cual no difiere en más del 10% del 3.76 dL/g reportado para este material en disolución acuosa.<sup>1</sup> La hidroxietilcelulosa no modificada tiene un valor reportado de viscosidad intrínseca de 4.5 dL/g.<sup>2</sup> La HMHEC tiene un menor volumen hidrodinámico que la HEC debido a las ramificaciones de grupos alquilo, los cuales provocan que las cadenas del polímeros tengan un arreglo más compacto a través de asociaciones hidrofóbicas.

Con la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (2.12) se obtiene la masa molar viscosimétrica. Los valores de  $K$  y  $a$  para la HEC en disolución acuosa a 25 °C son  $9.5 \times 10^{-5}$  g/dL y 0.87, respectivamente.<sup>3</sup> El valor del exponente  $a$ , 0.87, indica que la hidroxietilcelulosa se encuentra en un buen disolvente y que las cadenas poliméricas no están totalmente entrecruzadas. La constante  $K$  es independiente del disolvente, depende de las dimensiones del enlace entre las cadenas y de la rotación presente.

Con el valor de viscosidad intrínseca de 3.48 dL/g, el resultado de la masa molar viscosimétrica es de  $175\,860 \pm 13\,400$  g/mol. La masa molar permite calcular los parámetros de la ecuación de adsorción de Gibbs y la ecuación de estado superficial de Volmer y con ello hacer una comparación con las dos gelatinas estudiadas.

---

<sup>1</sup>Kazuhiro Nishikawa et al. *Langmuir*, 1998, Vol. 14, pp. 7119-7129

<sup>2</sup>*Ibid*, pp. 7126

<sup>3</sup>Hervé Cottet, Pierre Gareil, J.L. Viovy. *Electrophoresis*. Vol. 19, 12, pp. 2151 - 2162

## 5.2 Tensión superficial

Se efectuaron entre cinco y siete mediciones de tensión superficial para cada disolución de distinta concentración. Con los valores promedios, se representó a la tensión superficial en función de la concentración. En la Figuras 5.2 y 5.3 se observa la disminución de la tensión superficial del agua con el aumento de la concentración de gelatina de Bloom 75 (GB75) y 225 (GB225), respectivamente. Los datos tienen asignados la desviación estándar (Apéndice B).

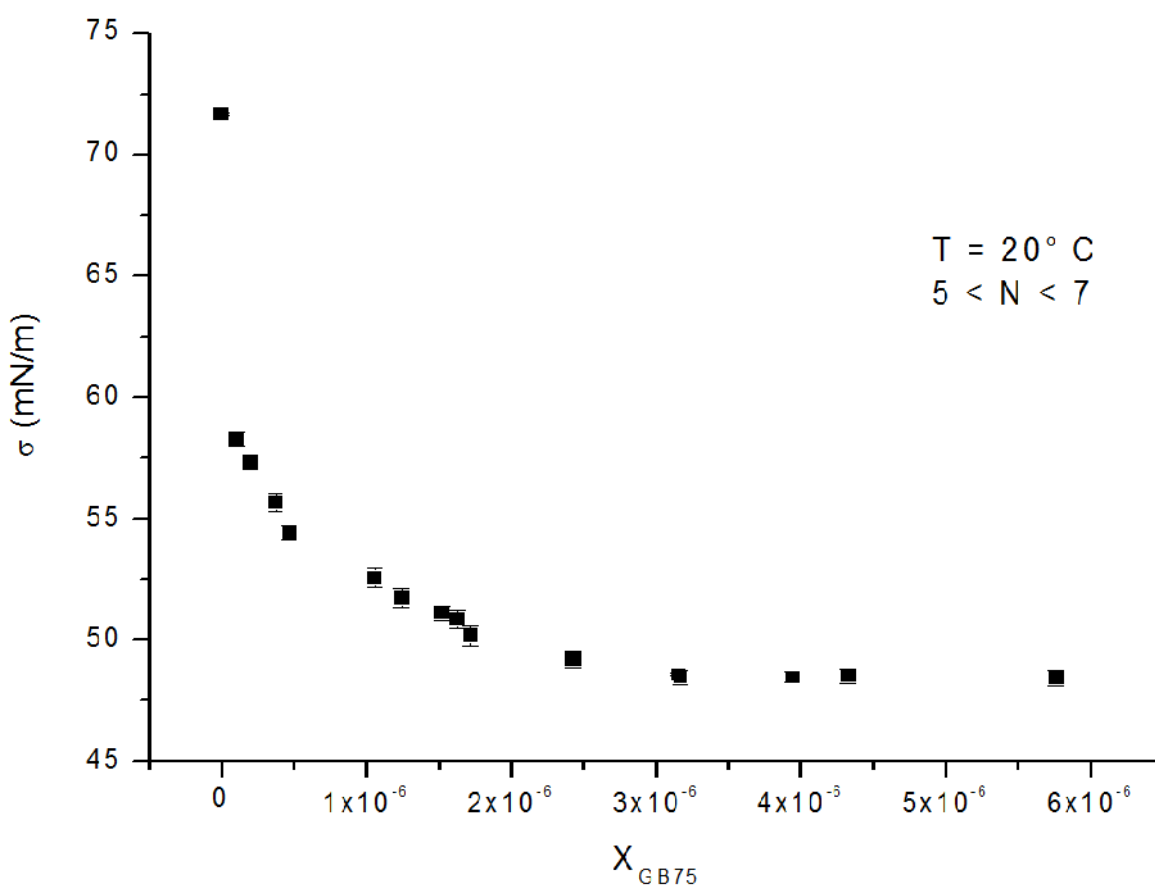
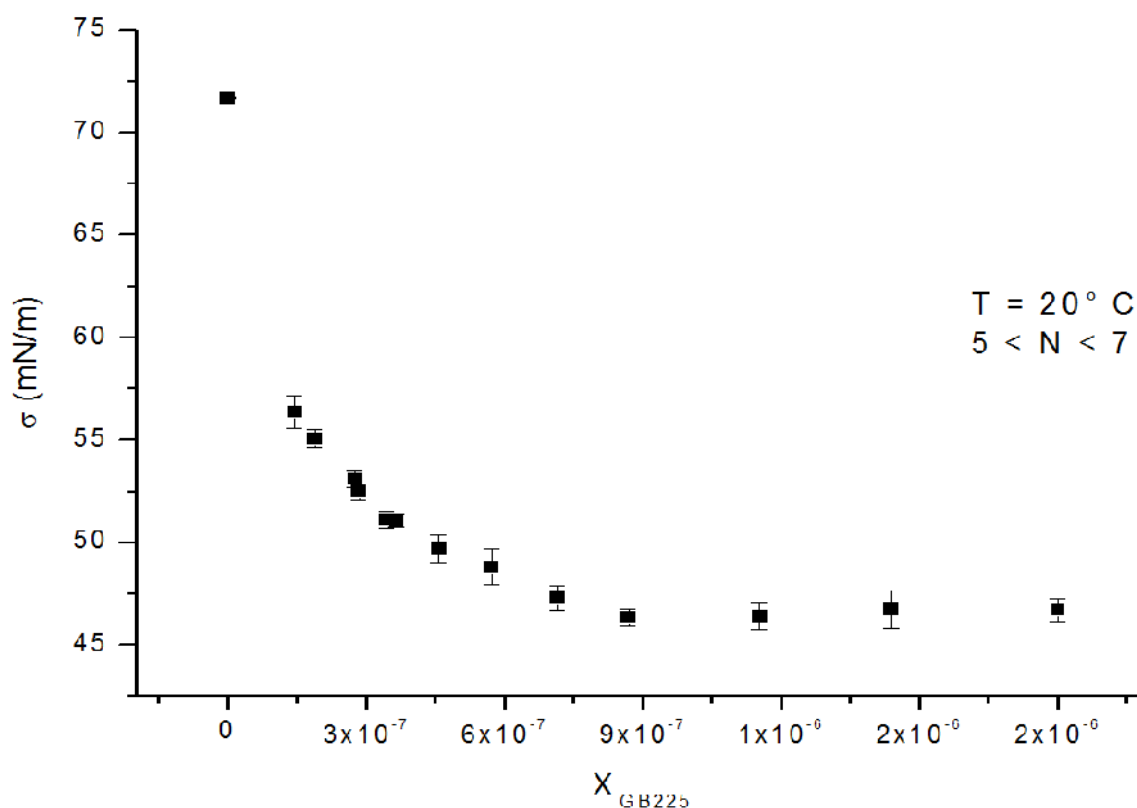


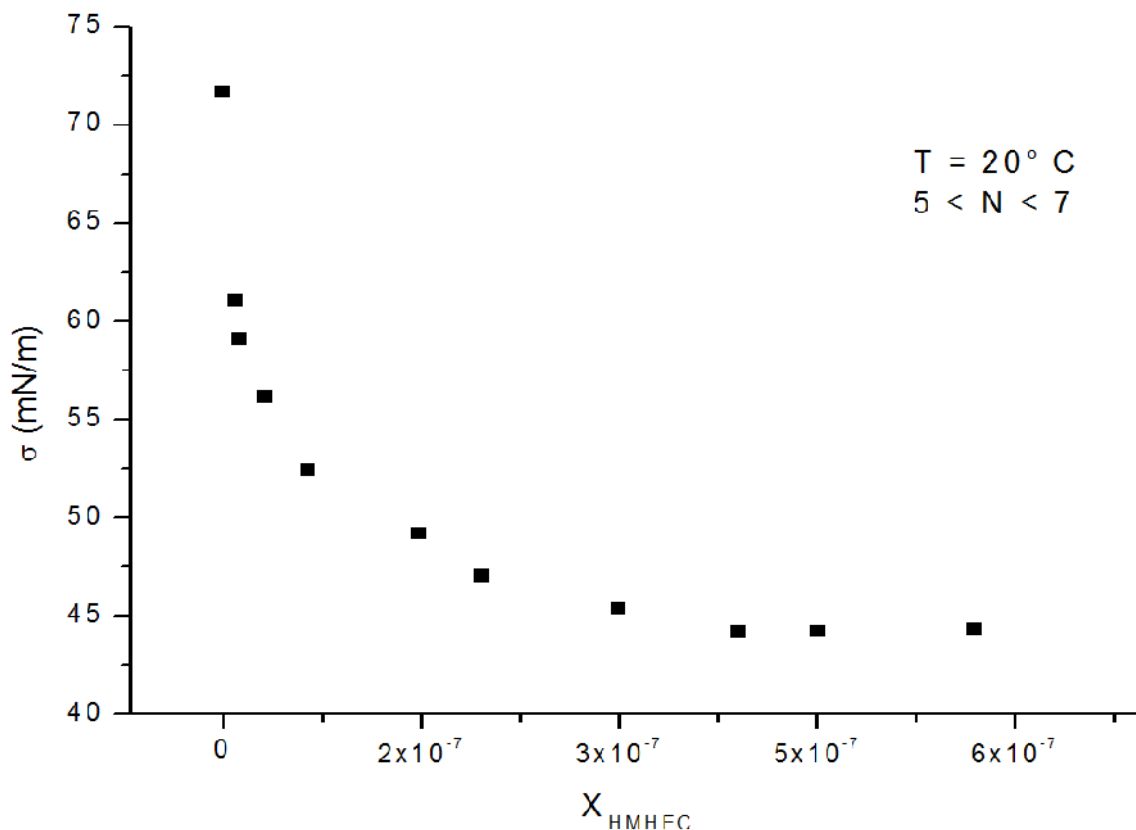
Figura 5.2 Tensión superficial (mN/m) en función de la fracción mol para la gelatina de bovino Bloom 75



**Figura 5.3** Tensión superficial (mN/m) en función de la fracción mol para la gelatina de bovino Bloom 225

Ambas gelatinas disminuyen discretamente la tensión superficial del agua hasta alcanzar una zona límite inferior. La gelatina de Bloom 75 llega a 47 mN/m y la gelatina de Bloom 225 disminuye la tensión superficial hasta 45 mN/m, esto representa una caída mayor de 25 y 27 mN/m respecto al valor del agua de 72 mN/m. Es en esta zona donde se detiene el descenso de la tensión superficial, la superficie se satura de moléculas de proteína, no se observó segregación en la disolución por lo que se considera que comienza la formación de agregados en el seno del líquido. No se forman micelas sino agregados, pues una micela está compuesta de moléculas con una parte hidrofóbica definida y otra hidrofílica, pero en la molécula de la gelatina no hay una división clara de la posición de los grupos hidrofóbicos, ya que la secuencia de aminoácidos contiene dos terceras partes de glicina, prolina e hidroxiprolina, y una presencia variable de los restantes aminoácidos.

La Figura 5.4 muestra el efecto de la concentración de hidroxietilcelulosa hidrofólicamente modificada en la tensión superficial del agua.



**Figura 5.4** Tensión superficial (mN/m) en función de la fracción mol para la HMHEC

La hidroxietilcelulosa provoca un descenso de la tensión superficial del agua hasta un valor de 44 mN/m, esto representa una caída de 28 mN/m, y se alcanza la región de saturación en la superficie, la disolución no segrega y se forman agregados en el seno del líquido. La estructura de la HMHEC es polidispersa; el número de cadenas añadidas de óxido de etileno no es el mismo en cada unidad de celulosa y la modificación hidrofóbica no se encuentra en lugares fijos a lo largo de la cadena, sino que se encuentra en una posición promedio. Por ello, al llegar a la zona de saturación, las moléculas de HMHEC forman agregados en lugar de micelas.

Las lecturas de tensión superficial de los tres sistemas acuosos estudiados presentan una desviación estándar mayor en la zona concentrada. Esto se debe a que las moléculas de polímero requieren más tiempo para llegar a la superficie y alcanzar el equilibrio, además de que la interacción de un mayor número de moléculas con el anillo tiene más repercusiones en el arreglo superficial.

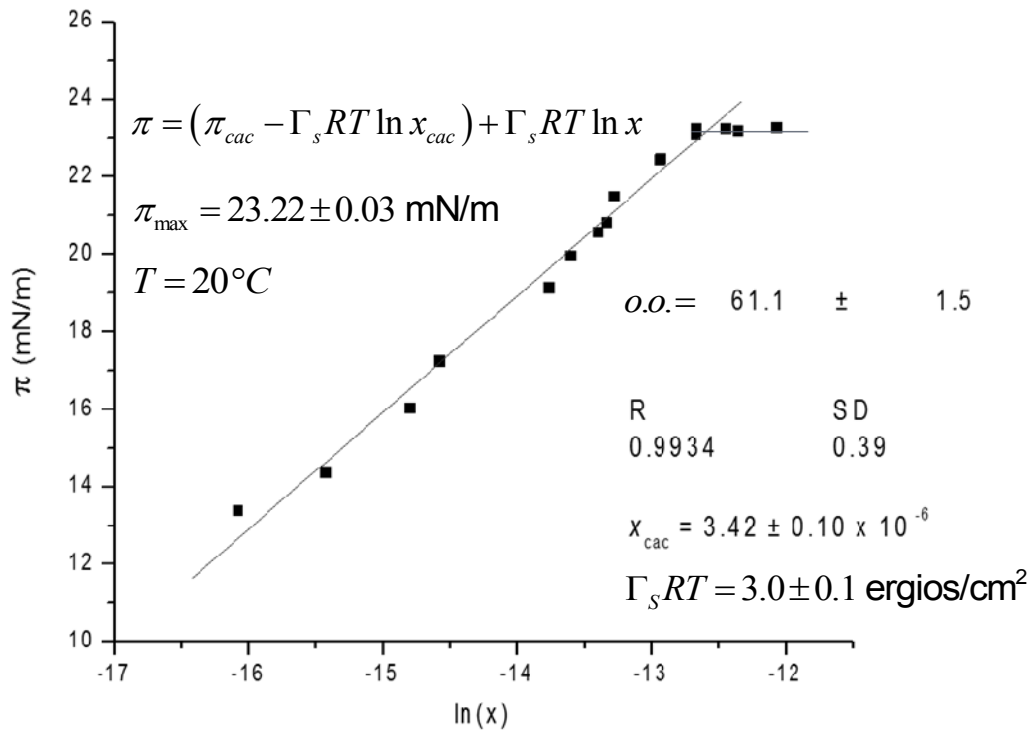
La desviación estándar en los datos para las disoluciones de los polímeros adquiere valores hasta de 0.90 mN/m, mientras que en las determinaciones para el agua destilada es de 0.06 mN/m. Esta diferencia se puede atribuir al tamaño pequeño de la molécula de agua, y a que no existen moléculas más grandes que interfieran con su arreglo superficial, mientras que en las disoluciones agua-polímero, las grandes moléculas generan un mayor número de interacciones y se alteran las lecturas que se reportan.

### 5.3 Ecuación de adsorción de Gibbs

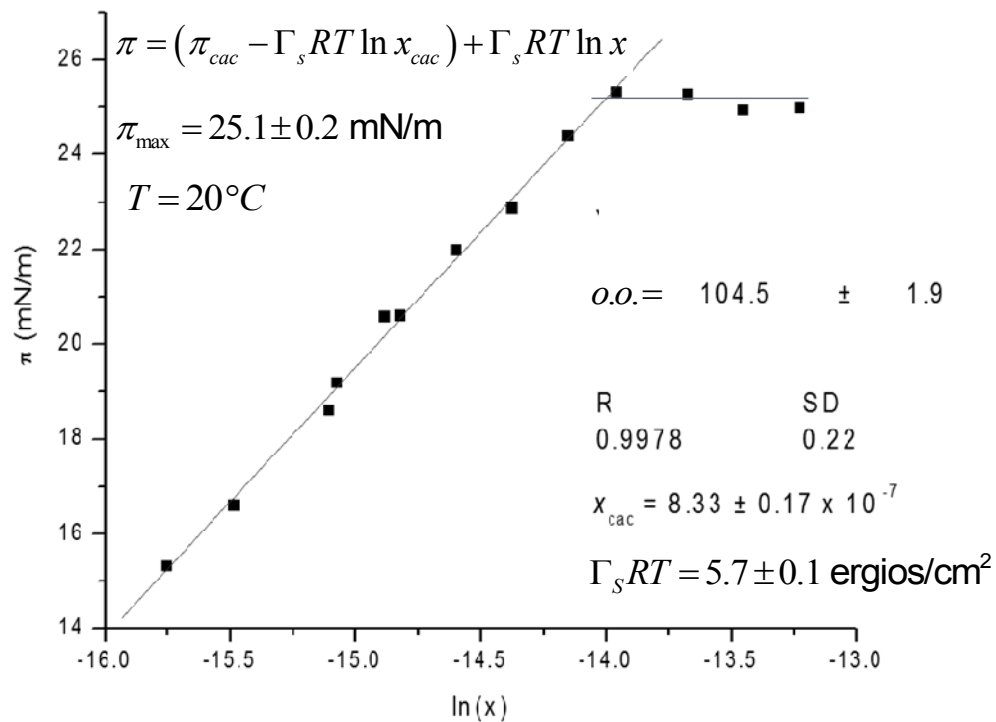
La ecuación de adsorción de Gibbs (1.42) se utilizó para evaluar la concentración de agregación crítica ( $cac$ ) de las gelatinas y la HMHEC en medio acuoso. Para ello, se representa a la presión de superficie en función de la concentración; las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7 muestran los resultados para cada polímero.

La presión de superficie crece linealmente con la concentración en los tres sistemas, que muestran un cambio de régimen hasta llegar a una zona donde la presión superficial ya no varía y se llega a la presión máxima en la superficie, indicando la formación de agregados en la disolución; la presión máxima se calculó como el promedio de las lecturas de presión en la zona de saturación. La ecuación (1.42) se cumple en el intervalo de  $0 \leq \pi \leq \pi_{cac}$ , es decir, en  $0 \leq x \leq x_{cac}$ . La concentración de agregación crítica fue evaluada con los parámetros de regresión lineal, donde la pendiente corresponde al término  $\Gamma_s RT$  y la ordenada al origen (o.o.) es  $(\pi_{cac} - \Gamma_s RT \ln x_{cac})$ .<sup>4</sup>

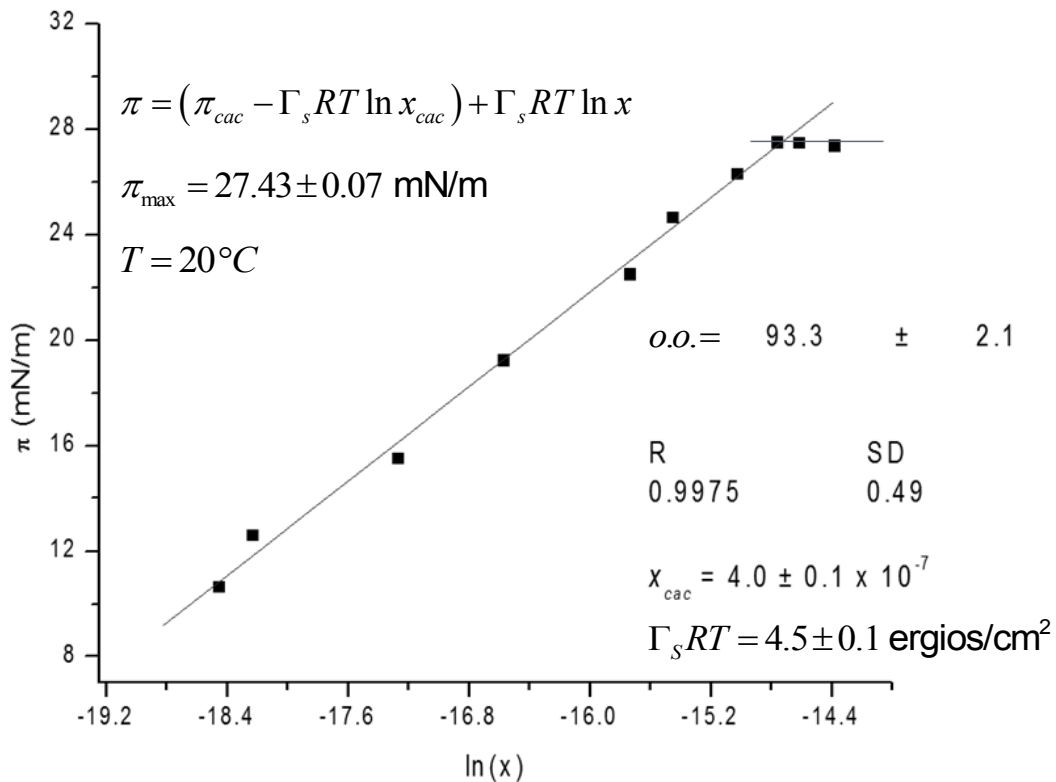
<sup>4</sup> Novelo-Torres, A.M. y Gracia-Fadrique, J. 16, 1, 2005, *Revista de Educación Química*.



**Figura 5.5** Presión superficial (mN/m) en función de  $\ln x$  para la gelatina de bovino Bloom 75 (Ecuación 1.42, Novelo Torres y Gracia Fadrique, 2005)



**Figura 5.6** Presión superficial (mN/m) en función del  $\ln(x)$  para la gelatina de bovino Bloom 225 (Ecuación 1.42, Novelo Torres y Gracia Fadrique, 2005)

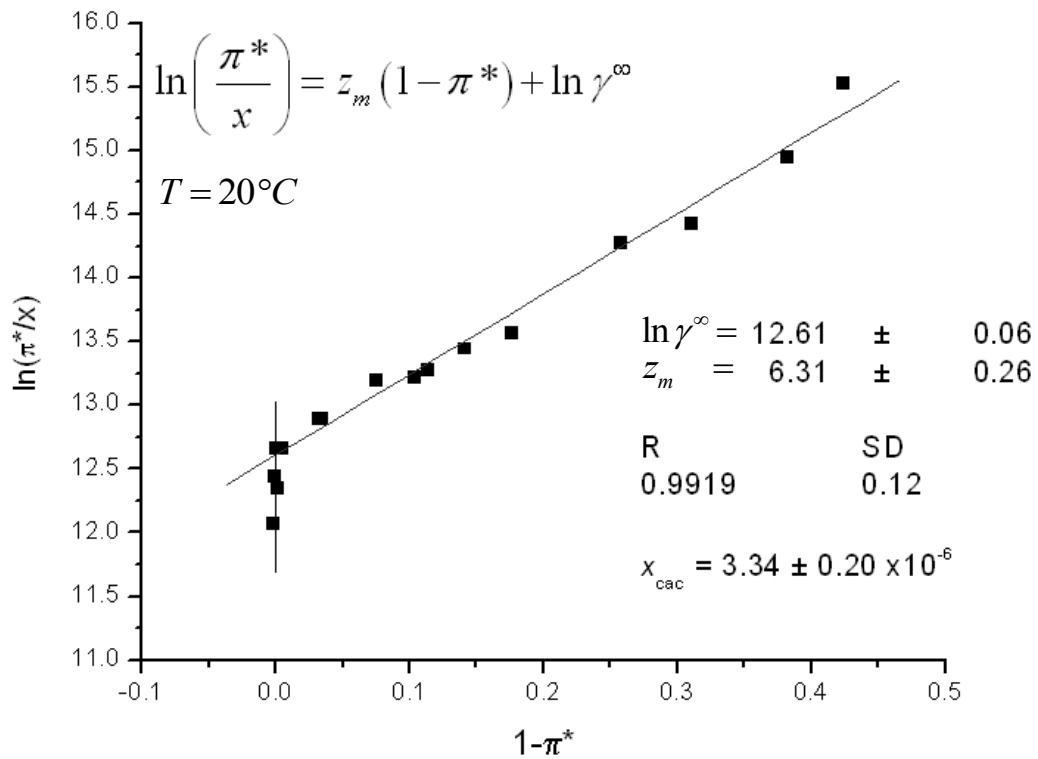


**Figura 5.7** Presión superficial (mN/m) en función del  $\ln x$  para la HMHEC (Ecuación 1.42, Novelo Torres y Gracia Fadrique, 2005)

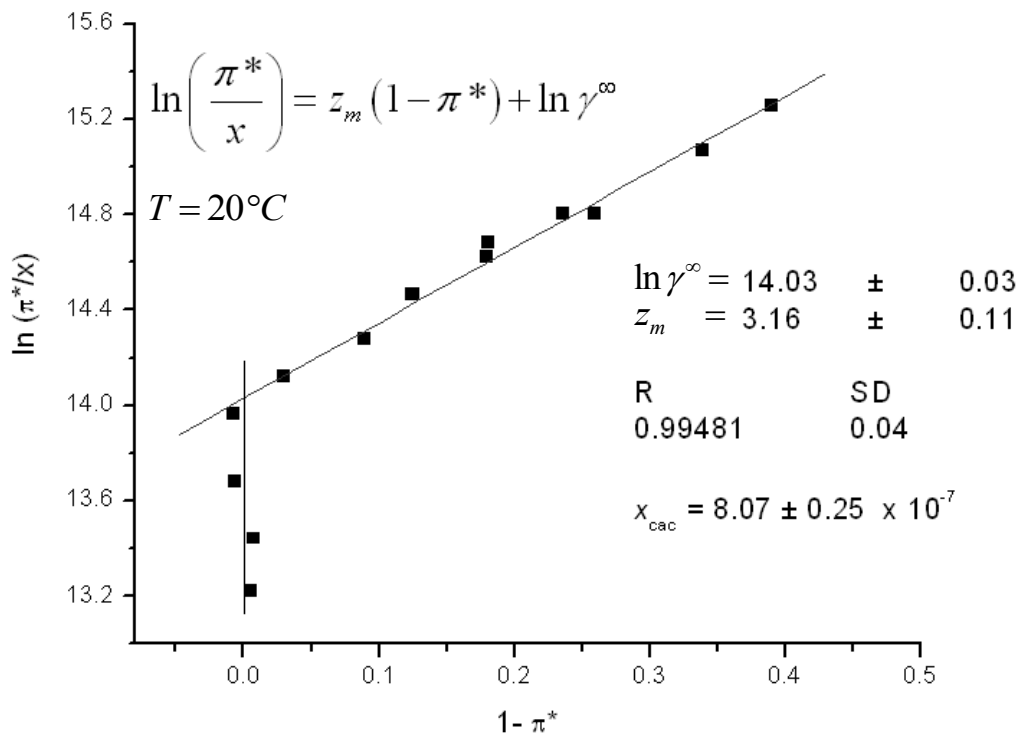
#### 5.4 Ecuación de estado superficial de Volmer

Los resultados del ajuste de la ecuación de estado de Volmer para las gelatinas de Bloom 75, 225 y para la HMHEC se muestran en las Figuras 5.8, 5.9 y 5.10, respectivamente. Se representa a  $\ln(\pi^*/x)$  en función de  $(1 - \pi^*)$ , la pendiente del ajuste lineal corresponde al factor de compresibilidad en la superficie  $z_m$ , y la ordenada al origen es el logaritmo natural del coeficiente de actividad a dilución infinita.

Las tres disoluciones poliméricas cumplen con la ecuación lineal de Volmer en el intervalo  $0 \leq \pi \leq \pi_{cac}$ , después del cual hay un cambio en el que el término  $\ln(\pi^*/x)$  ya no depende de la presión de superficie y por lo tanto, tampoco de la concentración.

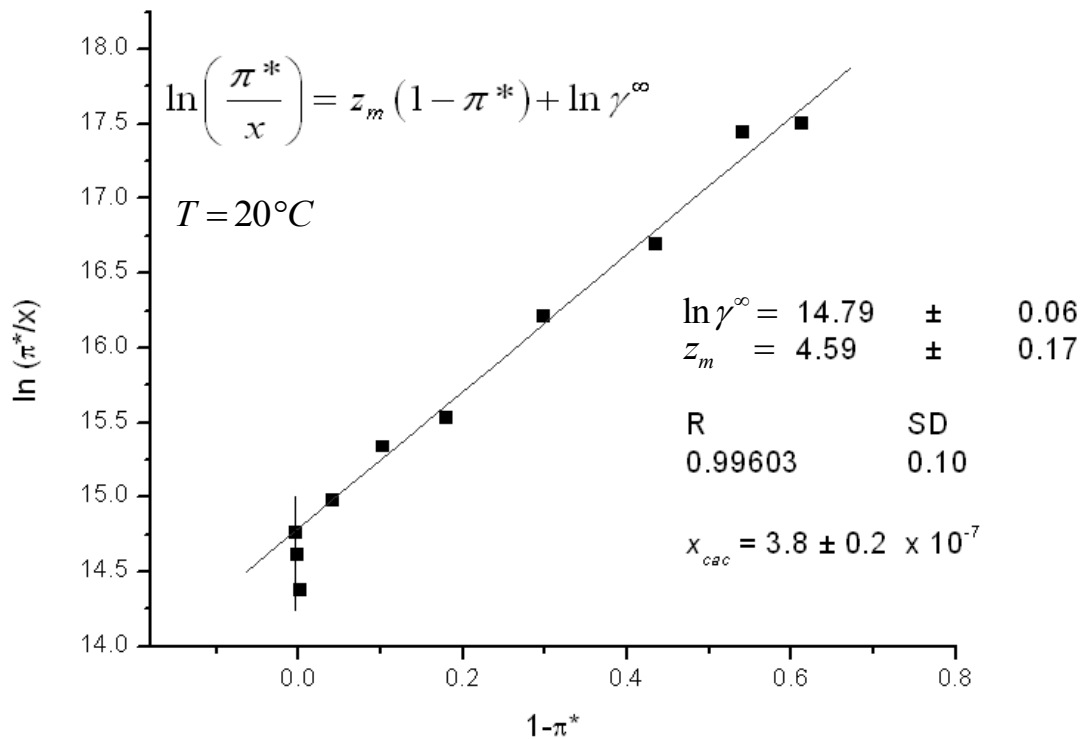


**Figura 5.8**  $\ln(\pi^*/x)$  en función de  $(1 - \pi^*)$  para la gelatina de bovino de Bloom 75 (Ecuación 1.57, Viades Trejo, Gracia Fadrique, 2006)



**Figura 5.9**  $\ln(\pi^*/x)$  en función de  $(1 - \pi^*)$  para la gelatina de bovino de Bloom 225 (Ecuación 1.57, Viades Trejo, Gracia Fadrique, 2006)





**Figura 5.10**  $\ln(\pi^*/x)$  en función de  $(1 - \pi^*)$  para la HMHEC. (Ecuación 1.57, Viades Trejo, Gracia Fadrique, 2006)

### 5.5 Análisis de la actividad superficial

La Tabla 5.1 muestra los parámetros fisicoquímicos calculados para los tres polímeros a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs y de la ecuación de estado superficial de Volmer. Los parámetros calculados por la ecuación de adsorción de Gibbs concuerdan con los obtenidos por la ecuación de estado superficial de Volmer, con lo que dicho modelo prueba ser aplicable para el estudio de los polímeros en disolución acuosa. Al comparar los valores obtenidos en cada sistema es posible describir el comportamiento de las moléculas en la superficie y las tendencias de las interacciones hidrofóbicas entre el soluto y el disolvente.

Tabla 5.1 Parámetros fisicoquímicos. Gelatinas de bovino Bloom 75 y 225 y HMHEC T= 293 K

Parámetro	Modelo	Bloom 75	Bloom 225	HMHEC
Masa molar (g/mol)		22 500	50 000	175 000
$\pi_{cac}$ (mN/m)		23.22 ± 0.03	25.1 ± 0.2	27.43 ± 0.07
$\Gamma_s RT$ (ergios/cm <sup>2</sup> )	Gibbs	3.0 ± 0.1	5.7 ± 0.1	4.5 ± 0.1
	Volmer	3.7 ± 0.2	7.9 ± 0.2	6.0 ± 0.2
$\Gamma_s \times 10^6$ (mol/m <sup>2</sup> )	Gibbs	1.24 ± 0.05	2.33 ± 0.05	1.83 ± 0.05
	Volmer	1.51 ± 0.06	3.26 ± 0.09	2.45 ± 0.07
$A_0$ (Å <sup>2</sup> /molécula)	Gibbs	134 ± 6	71.4 ± 1.5	90.5 ± 2.7
	Volmer	110 ± 5	51.0 ± 1.3	68 ± 2
$z_m$	Gibbs	7.7 ± 0.3	4.43 ± 0.07	6.1 ± 0.1
	Volmer	6.3 ± 0.3	3.2 ± 0.1	4.6 ± 0.2
$-\ln x_{cac}$	Gibbs	12.63 ± 0.03	13.93 ± 0.03	14.64 ± 0.03
	Volmer	12.61 ± 0.06	14.03 ± 0.03	14.79 ± 0.06
$\gamma^{oo} \times 10^{-6}$	Gibbs	0.31 ± 0.01	1.12 ± 0.03	2.28 ± 0.07
	Volmer	0.30 ± 0.02	1.24 ± 0.04	2.65 ± 0.16
$x_{cac} \times 10^6$	Gibbs	3.27 ± 0.10	0.89 ± 0.02	0.44 ± 0.01
	Volmer	3.34 ± 0.20	0.81 ± 0.03	0.38 ± 0.02

Las concentraciones críticas de agregación ( $x_{cac}$ ) están en el intervalo de  $10^{-6}$  y  $10^{-7}$ , lo cual demuestra que la agregación de las macromoléculas sucede en el régimen diluido. La HMHEC es el material con la  $x_{cac}$  más pequeña y la gelatina de Bloom 75 tiene la mayor  $x_{cac}$ . La diferencia entre la HMHEC y las gelatinas provoca el efecto hidrofóbico, pues la HMHEC es el polímero que más rechazo presenta hacia el disolvente y por lo tanto requiere una menor concentración para saturar la superficie y formar agregados en el seno del líquido.

La diferencia entre los valores de  $x_{cac}$  para las gelatinas está determinada por la masa molar, esto es, por la longitud de las cadenas de aminoácidos. Las disoluciones de la gelatina de Bloom 225 requieren una menor concentración del polímero para que la superficie alcance la región de saturación.

El cálculo de la concentración de saturación en la superficie  $\Gamma_s$  muestra una diferencia entre las gelatinas, pues la de Bloom 225 tiene el doble de número de moles por unidad de área que la gelatina de menor masa molar. El área por mol de soluto en la superficie proporciona información sobre el arreglo molecular en la interfase. La gelatina de Bloom 75 tiene un área por mol mayor que la de Bloom 225, esto indica que la gelatina de mayor masa molecular presenta un arreglo más compacto en la superficie de la disolución. La molécula más grande presenta mayores interacciones electrostáticas con las otras cadenas y se induce un mayor empaquetamiento del polímero en la interfase.

La actividad superficial no fue la misma para ambas gelatinas, a pesar de tener en su estructura los mismos grupos hidrofóbicos, sólo difieren en masa molar. Algunas causas probables de este comportamiento son la distinta historia de desintegración de la triple hélice del colágeno en la obtención de cada tipo de gelatina; el distinto origen del colágeno (huesos, tendones, músculos); distinta historia térmica en la preparación de las disoluciones; lo cual provee de distinta afinidad a las gelatinas y propicia que se comporten de diferente manera en disolución.

La actividad superficial de la HMHEC se encuentra entre los valores de las dos gelatinas expresada en función del factor de compresibilidad en la superficie y del área por mol de soluto; la HMHEC es el polímero de mayor masa molar, así que la actividad superficial del celulósico no es función del tamaño de las cadenas poliméricas, son las interacciones hidrofóbicas con el agua las que modifican su comportamiento en la superficie. La hidroxietilcelulosa modificada debe seguir una tendencia distinta a la HEC por la acción de los grupos hidrofóbicos, si ambas tienen una masa molecular parecida. Un estudio de HEC en medio acuoso brindaría más información acerca de la diferencia causada por los grupos alquilo

---

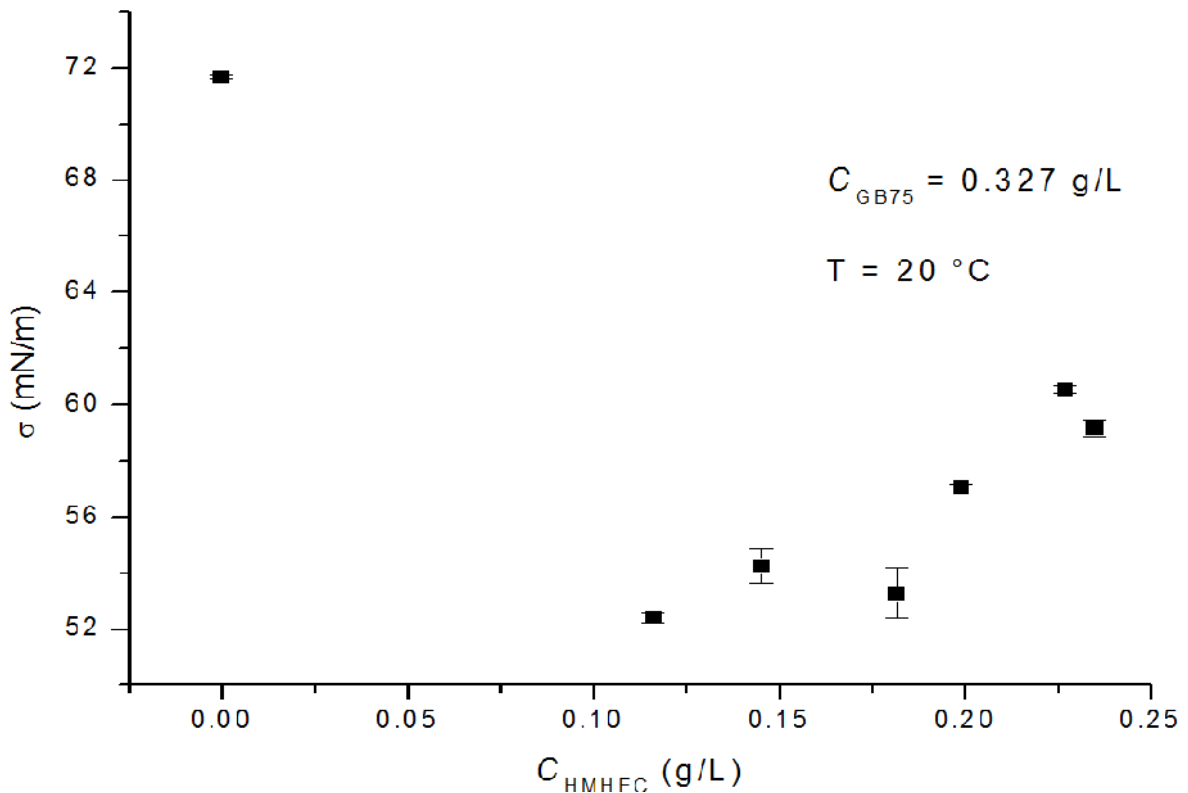
en las cadenas; se esperaría que la HEC mostrara una concentración de agregación crítica mayor que la celulosa modificada, pues tendría una mayor afinidad al disolvente; la HMHEC tendría además una concentración molar de saturación en la superficie más pequeña, pues los grupos hidrofóbicos tendrían mayor interacción en la superficie y un arreglo más compacto.

Los sistemas presentan un comportamiento alejado de la idealidad. El factor de compresibilidad en la superficie  $z_m$  es un indicativo de las interacciones intermoleculares en la superficie; en sistemas de líquidos ordinarios o ideales tiene un valor cercano a uno, mientras que en sistemas con actividad superficial las interacciones tienen mayor relevancia y por ello  $z_m$  es distinto de uno. La gelatina de Bloom 75 tiene un mayor factor de compresibilidad en la superficie que el de la gelatina de Bloom 225. La HMHEC tiene un valor de  $z_m$  alejado de la idealidad; la modificación hidrofóbica debe causar que las moléculas del polímero interactúen en la superficie.

A dilución infinita las interacciones del disolvente con el soluto son máximas y representa a la región diluida y en la que comienza a saturarse la superficie y empieza la formación de agregados en el seno del líquido. Los valores del coeficiente de actividad a dilución infinita para los tres polímeros están en el intervalo entre  $10^6$  y  $10^7$ , son sistemas no ideales cuyas interacciones son mucho más grandes que las de líquidos ordinarios. En este parámetro, la masa molar si marca una diferencia, pues el polímero de mayor masa molar, la HMHEC, tiene el coeficiente a dilución infinita más grande, por lo que tiene mayores interacciones con el disolvente debido al tamaño de las cadenas poliméricas.

### 5.6 Tensión superficial de Gelatina Bloom 75 + HMHEC

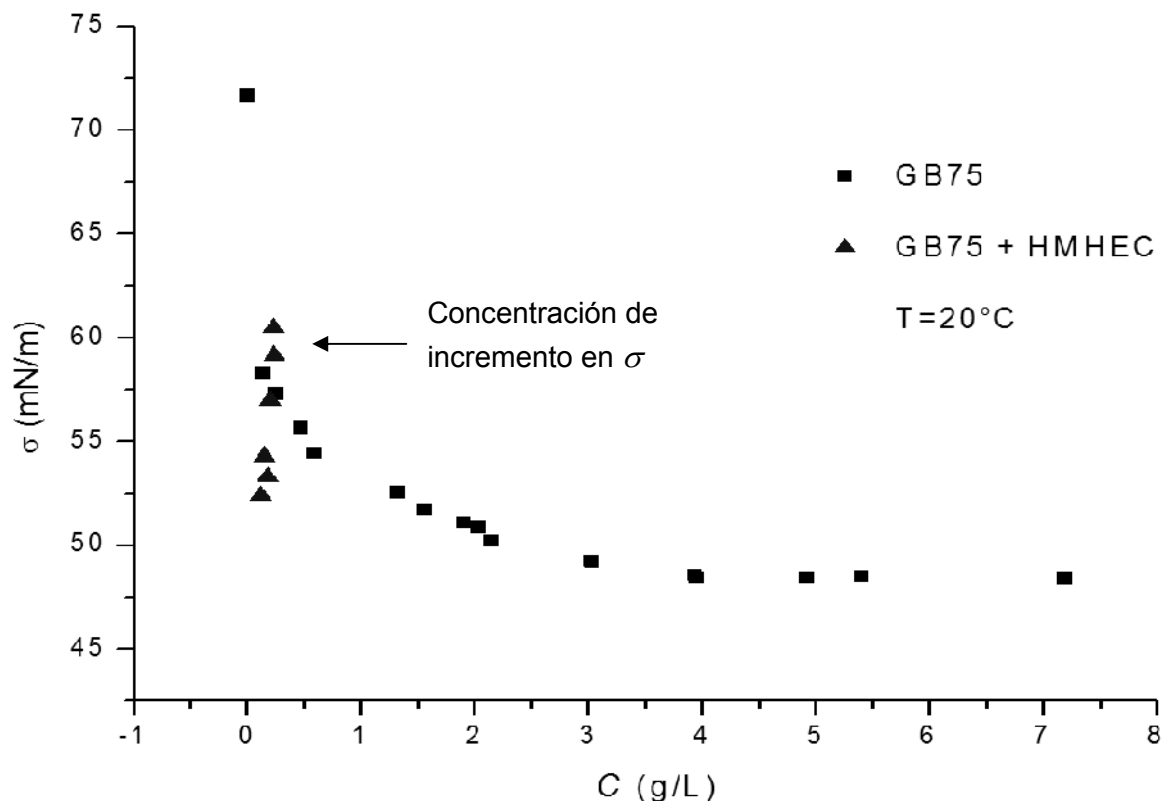
La Figura 5.11 muestra los resultados de tensión superficial para el sistema en medio acuoso de gelatina Bloom 75 con una concentración fija de 0.327 g/L y una concentración variable de HMHEC:



**Figura 5.11** Tensión superficial (mN/m) en función de la concentración (g/L) de HMHEC y una concentración fija de Gelatina de bovino Bloom 75

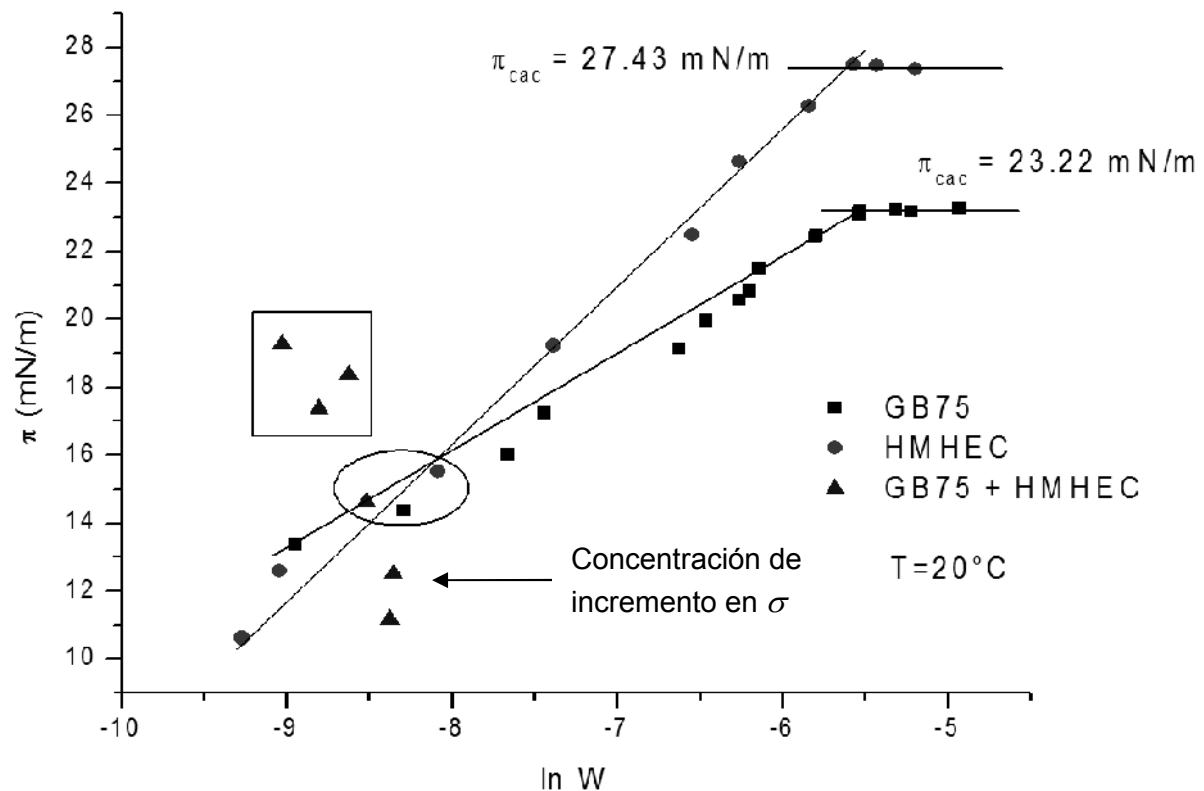
Los datos de tensión superficial en función de la concentración muestran una disminución del valor para el agua, seguida de una zona en que la tensión superficial no desciende más, sino que aumenta con la concentración de HMHEC. El aumento de la tensión superficial con la concentración del polisacárido indica que las moléculas de ambos materiales abandonan la superficie, se trasladan al seno del líquido y probablemente formen complejos. Individualmente, las macromoléculas demostraron tener una tendencia hidrofóbica al saturar la superficie, pero en este sistema se llega a una zona de concentración donde las interacciones proteína-polisacárido parecen superar al efecto hidrofóbico.

La Figura 5.12 muestra que la tensión superficial de la disolución de gelatina e hidroxietilcelulosa tiene una caída mayor que la que presenta la disolución de solo gelatina en ese mismo intervalo de concentración; esto indica que en las concentraciones más bajas de HMHEC la mezcla de polímeros propicia un efecto sinérgico o cooperativo en la tensión superficial de las disoluciones. Cuando la concentración de HMHEC es de alrededor de 0.230 g/L en el sistema, la tensión superficial aumenta, lo que implica que la hidroxietilcelulosa atrae a las moléculas de gelatina hacia el seno del líquido y es probable que se formen asociaciones. Esta concentración donde aumenta la tensión superficial está señalada en la Figura 5.12.



**Figura 5.12** Tensión superficial (mN/m) en función de la concentración (g/L) de GB75 y del sistema GB75 + HMHEC

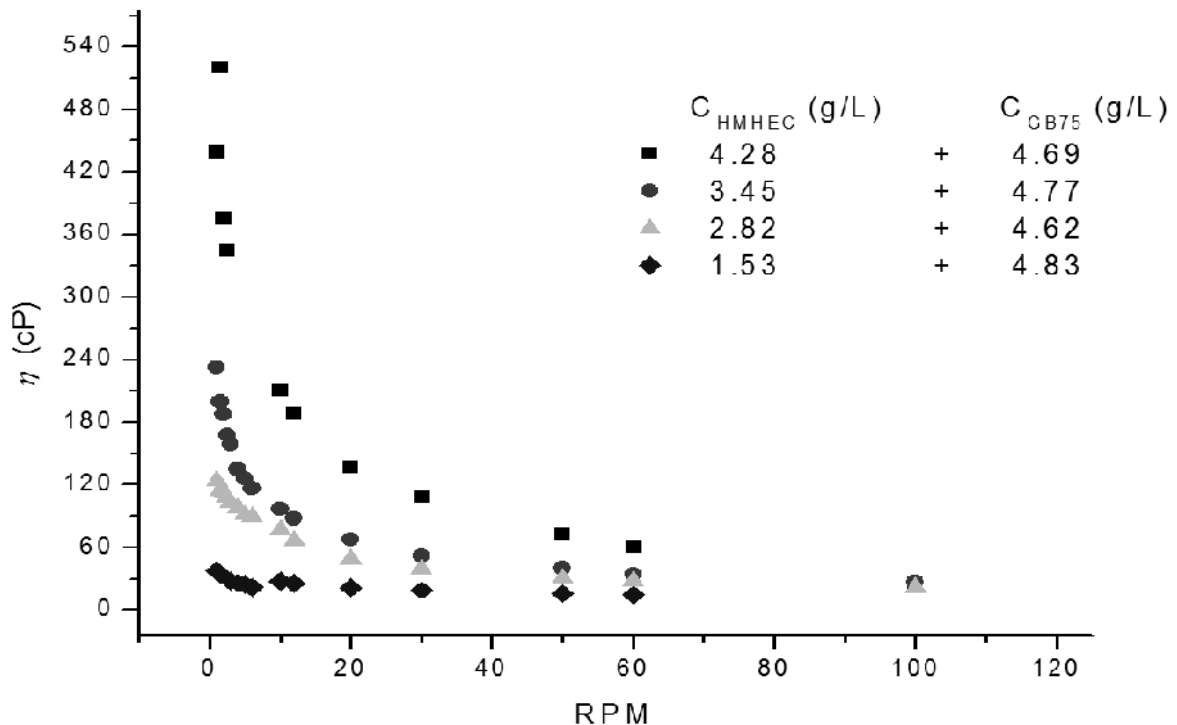
La Figura 5.13 muestra los datos de presión superficial de GB75 y de HMHEC en función del logaritmo natural de la fracción peso ( $\ln w$ ). Los datos individuales muestran que la HMHEC tiene mayor actividad superficial que la gelatina. Las tres primeras concentraciones de la mezcla de los dos polímeros, contenidos en el recuadro, se encuentran en una zona de mayor actividad superficial que la que presenta cada material por separado y se observa que en el cruce de las líneas de cada material es en el intervalo donde se presenta la concentración de incremento de la tensión superficial.



**Figura 5.13** Presión superficial (mN/m) en función de  $\ln w$  de HMHEC, GB75 y del sistema GB75 + HMHEC

### 5.7 Viscosidad Brookfield de Gelatina Bloom 75 + HMHEC

Se determinó el perfil de la viscosidad Brookfield en función de las revoluciones por minuto de cuatro disoluciones de HMHEC y gelatina de Bloom 75. La Figura 5.14 muestra los resultados:



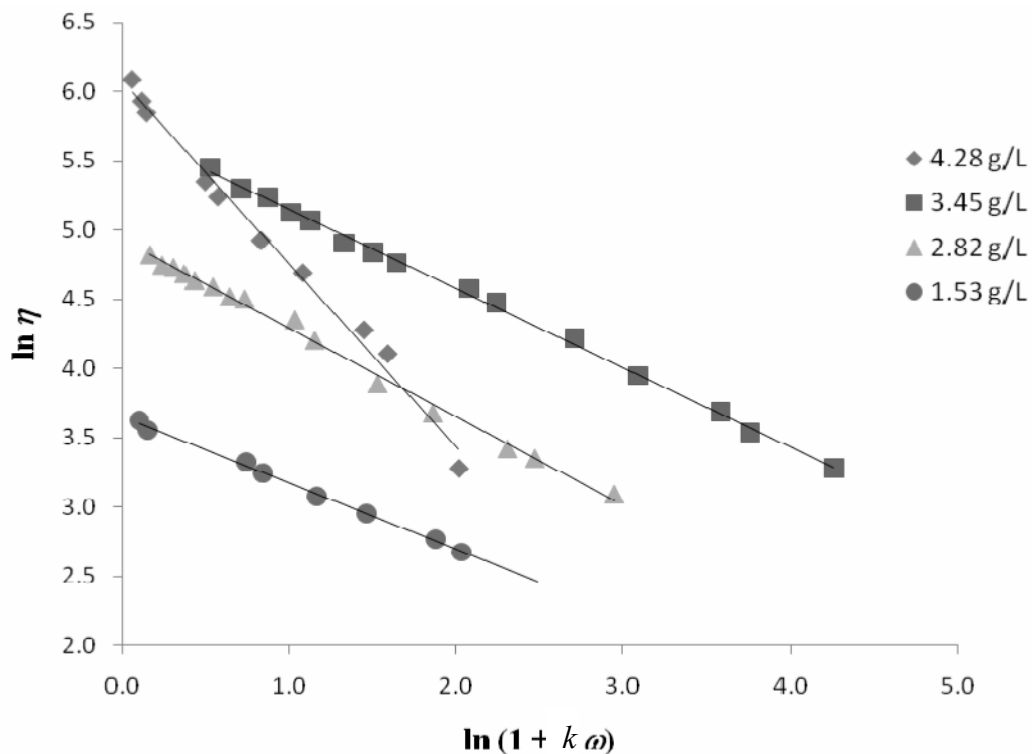
**Figura 5.14** Viscosidad Brookfield  $\eta$  (cP) en función de RPM para el sistema GB75 + HMHEC

Las disoluciones de gelatina y HMHEC muestran un típico comportamiento pseudoplástico, pues disminuye la viscosidad del sistema al aumentar la rapidez de corte. Las disoluciones más concentradas son las más viscosas, con un valor máximo de 500 cP, mientras que la disolución más diluida no sobrepasa los 50 cP. Con un aumento en la concentración de menos de 1 g/L de HMHEC a la disolución de 3.45 g/L, la viscosidad de la disolución se incrementa en casi 300 cP y alcanza una viscosidad que sobrepasa los 500 cP con una concentración de 4.28 g/L, lo que indica que la incorporación de grupos hidrofóbicos a la HMHEC proporciona a la mezcla una estructura de tipo red y se refleja en un aumento sustancial en la viscosidad.



Se reporta una viscosidad Brookfield de una disolución acuosa al 1% de HMHEC a 6 RPM de 150-500 cP,<sup>5</sup> mientras que para la gelatina al 6.6% la viscosidad está dentro del intervalo de 1.5-5 cP.<sup>6</sup> La concentración es el doble de la máxima utilizada y aun así los valores de viscosidad son comparables. Esto muestra que el volumen hidrodinámico de la disolución aumenta con la mezcla binaria, parece existir una cooperación entre los materiales y en consecuencia aumenta la viscosidad.

Se propuso un ajuste lineal para caracterizar al sistema y encontrar valores o tendencias que pudieran relacionarse con la conformación de las moléculas presentes y con la cooperación para desarrollar la viscosidad de la disolución. La Figura 5.15 muestra los resultados para las cuatro disoluciones, se representa al logaritmo natural de la viscosidad en función del logaritmo natural de  $(1+k\omega)$ , donde  $k$  es un parámetro de ajuste y  $\omega$  es el número de revoluciones por minuto.



**Figura 5.15** Ajuste de viscosidad Brookfield  $\ln \eta$  en función de  $\ln(1+k\omega)$

<sup>5</sup> Manual del producto Natrosol HM 331 CS. Hercules Aqualon

<sup>6</sup> Gelatin Manufacturer of Europe

Se observó una tendencia lineal descendente con una pendiente similar para las tres disoluciones menos concentradas, lo que es indicativo del comportamiento pseudoplástico, pero en la disolución de 4.28 g/L hay un cambio de pendiente, la cual adquiere un valor de más del doble con respecto a las restantes disoluciones. El cambio de pendiente para la disolución más concentrada respecto a las demás puede significar un cambio en la estructura de la disolución y la llegada a un régimen o zona de cooperación, donde es más sensible a la rapidez de corte y se tiene una respuesta más marcada al flujo debido a la posible formación de una estructura compleja.

Para comparar los resultados de tensión superficial con los de viscosidad se utilizan las relaciones en peso de las concentraciones de gelatina con respecto a la hidroxietilcelulosa en los que se observó un cambio de las tendencias de cada método. Así, en los datos de tensión superficial donde se presenta un aumento de los valores la relación en peso  $W_{GB75} / W_{HMHEC}$  es 1.4, mientras que para las concentraciones en el estudio de viscosidad donde el sistema muestra un cambio de régimen en los valores medidos la relación en peso  $W_{GB75} / W_{HMHEC}$  es 1.1, siendo ambos valores del mismo orden de magnitud.

Los datos experimentales de tensión superficial y de viscosidad Brookfield sugieren que en una relación en peso similar se alcanza una concentración de asociación, esto provoca que las moléculas abandonen la superficie, lo que se detecta en un aumento en la tensión superficial, y se establezcan asociaciones en el seno del líquido, y se observe que la viscosidad es controlada por la cooperación de los dos materiales y no sólo por el aumento de la concentración de cada uno de los polímeros.

Es deseable aumentar los datos experimentales y estudiar al sistema con otras condiciones, para cuantificar el efecto que causan las interacciones hidrofóbicas, provistas principalmente por la HMHEC, y las interacciones electrostáticas, otorgadas por la gelatina y su comportamiento de polielectrolito. La caída de la tensión superficial de la mezcla puede ser definida con mayor exactitud al aumentar el número de datos, con lo que se evaluaría la actividad superficial en el

intervalo de concentración anterior al que las moléculas abandonan la interfase. Además, la zona donde la tensión superficial de la disolución aumenta debe determinarse con precisión.

Es deseable también variar las condiciones experimentales para la determinación de viscosidad Brookfield, en términos de concentración de los solutos. La variación sería de utilidad para confirmar el cambio de régimen de viscosidad y la cooperación de los dos materiales en el control de la viscosidad de la disolución.

---

## 6

### Conclusiones

Las gelatinas de bovino de Bloom 75 y 225 así como la hidroxietilcelulosa hidrofóticamente modificada presentaron actividad superficial, los materiales provocan una disminución moderada en la tensión superficial del agua; a pesar de que ambas gelatinas poseen los mismos grupos hidrofóuticos, tienen distintos parámetros fisicoquímicos en la superficie. Las mediciones de tensión superficial determinaron la formación de agregados en el seno del líquido y no se presentó segregación en las disoluciones.

Con el estudio de viscosidad capilar se calculó la masa molecular viscosimétrica de la hidroxietilcelulosa hidrofóticamente modificada y los valores obtenidos muestran que la molécula se encuentra en un buen disolvente y que las cadenas poliméricas no están totalmente entrecruzadas.

Las mediciones de viscosidad Brookfield y de tensión superficial del sistema de gelatina de Bloom 75 e hidroxietilcelulosa indican que al alcanzar una relación en peso similar en ambos métodos, las moléculas abandonan la superficie y establecen asociaciones entre ellas en el seno del líquido. Antes de llegar a esta concentración de asociación, los polímeros cooperan para disminuir la tensión superficial de la disolución en mayor medida que cada material por separado. La viscosidad del sistema presenta un cambio de régimen en el que la viscosidad es controlada por la interacción entre los dos materiales.

---

## Apéndice A

### Lista de símbolos

$A$	Área por mol de soluto en la superficie
$A_0$	Área por mol de soluto en la superficie en la zona de saturación
$C$	Concentración
$G$	Energía libre de Gibbs
$H$	Entalpía
$K$	Constante de Mark-Houwink
$M_v$	Masa molar viscosimétrica
$N$	Número de mediciones
$P$	Presión
$P^0$	Presión de vapor
$R$	Constante universal de los gases
$RPM$	Revoluciones por minuto
$S$	Entropía
$SD$	Desviación estándar
$T$	Temperatura
$U$	Energía interna
$V$	Volumen
$a$	Exponente de Mark-Houwink
$k$	Parámetro de ajuste para viscosidad Brookfield
$n$	Número de moles
$o.o.$	Ordenada al origen
$x$	Fracción mol en el seno del líquido
$x_{cac}$	Concentración de agregación crítica
$w$	Fracción peso en el seno del líquido

---

$z_m$	Factor de compresibilidad en la superficie en la zona de saturación
$\alpha, \beta$	Fases
$\gamma$	Coefficiente de actividad
$\gamma^\infty$	Coefficiente de actividad a dilución infinita
$\Gamma$	Concentración de superficie
$\eta$	Viscosidad
$\mu$	Potencial químico
$\mu^0$	Potencial químico en el estado de referencia
$\mu^S$	Potencial químico de la superficie
$\mu^{S0}$	Potencial químico de la superficie en el estado de referencia
$\mu^b$	Potencial químico del seno del líquido
$\mu^{b0}$	Potencial químico del seno del líquido en el estado de referencia
$\pi$	Presión de superficie
$\pi_{cac}$	Presión de saturación en la superficie
$\pi^*$	Presión de superficie reducida
$\sigma$	Tensión superficial
$\sigma_0$	Tensión superficial del disolvente puro

---

## Apéndice B

### Datos experimentales

**Tabla B.1** Viscosidad relativa ( $\eta_{rel}$ ) en función de la concentración (g/dL)

$C$ (g/L)	$t_0$ (s)	$t$ (s)	$\eta_{rel}$
0	--	--	--
0.004	321.5	323.2	1.005
0.006	320.7	327.7	1.022
0.008	321.3	332.6	1.035
0.015	321.3	337.5	1.050
0.018	320.5	341.5	1.066
0.019	321.0	345.6	1.076
0.024	320.5	353.0	1.101
0.033	321.3	372.8	1.160
0.042	321.5	385.1	1.198
0.052	321.4	405.5	1.262

**Tabla B.2 Tensión superficial en función de la concentración de gelatina de bovino Bloom 75**

$C$ (g/L)	$x \times 10^6$	$\sigma$ (mN/m)	SD (mN/m)	N
0	0	71.7	0.1	7
0.13	0.10	58.3	0.3	7
0.25	0.20	57.3	0.3	5
0.47	0.38	55.7	0.4	5
0.59	0.47	54.4	0.3	7
1.32	1.06	52.6	0.4	6
1.56	1.25	51.7	0.4	5
1.90	1.52	51.1	0.3	7
2.03	1.63	50.9	0.4	5
2.14	1.72	50.2	0.4	5
3.02	2.42	49.3	0.3	7
3.04	2.44	49.2	0.4	5
3.94	3.15	48.6	0.1	5
3.96	3.17	48.5	0.3	7
4.92	3.94	48.5	0.2	7
5.40	4.33	48.5	0.3	6
7.19	5.76	48.4	0.4	5



**Tabla B.3 Presión superficial y ajuste para las ecuaciones de Gibbs y Volmer para la gelatina de bovino Bloom 75**

$\pi$ (mN/m)	$\ln x$	$\ln w$	$\pi^*$	$1 - \pi^*$	$\ln (\pi^*/x)$
0	--	--	0	1	--
13.4	-16.08	-8.95	0.576	0.424	15.53
14.4	-15.42	-8.29	0.618	0.382	14.94
16.0	-14.79	-7.66	0.690	0.310	14.42
17.2	-14.57	-7.44	0.742	0.258	14.27
19.1	-13.76	-6.63	0.824	0.176	13.56
19.9	-13.60	-6.46	0.859	0.141	13.44
20.6	-13.39	-6.26	0.886	0.114	13.27
20.8	-13.33	-6.20	0.897	0.103	13.22
21.5	-13.27	-6.14	0.925	0.075	13.20
22.4	-12.93	-5.80	0.965	0.035	12.90
22.5	-12.93	-5.79	0.967	0.033	12.89
23.1	-12.67	-5.54	0.995	0.005	12.66
23.2	-12.66	-5.53	1.000	0.000	12.66
23.2	-12.44	-5.31	1.000	0.000	12.44
23.2	-12.35	-5.22	0.998	0.002	12.35
23.3	-12.06	-4.93	1.002	-0.002	12.07

**Tabla B.4 Tensión superficial en función de la concentración de gelatina de bovino Bloom 225**

$C$ (g/L)	$x \times 10^7$	$\sigma$ (mN/m)	SD (mN/m)	N
0	0	71.7	0.1	7
0.40	1.44	56.4	0.8	7
0.52	1.89	55.1	0.5	5
0.76	2.76	53.1	0.4	6
0.79	2.84	52.5	0.4	7
0.96	3.44	51.1	0.4	6
1.02	3.66	51.1	0.3	6
1.27	4.58	49.7	0.7	7
1.59	5.72	48.8	0.9	7
1.98	7.15	47.3	0.6	7
2.41	8.69	46.4	0.4	5
3.20	11.5	46.4	0.7	5
3.99	14.4	46.8	0.9	5
4.99	18.0	46.7	0.6	5

**Tabla B.5 Presión superficial y ajuste para las ecuaciones de Gibbs y Volmer para la gelatina de bovino Bloom 225**

$\pi$ (mN/m)	$\ln x$	$\ln w$	$\pi^*$	$1 - \pi^*$	$\ln (\pi^*/x)$
0	--	--	0	1	--
15.3	-15.75	-7.82	0.610	0.390	15.26
16.6	-15.48	-7.55	0.661	0.339	15.07
18.6	-15.10	-7.18	0.740	0.260	14.80
19.2	-15.07	-7.14	0.764	0.236	14.80
20.6	-14.88	-6.95	0.819	0.181	14.68
20.6	-14.82	-6.89	0.820	0.180	14.62
22.0	-14.60	-6.67	0.875	0.125	14.46
22.9	-14.37	-6.45	0.910	0.090	14.28
24.4	-14.15	-6.22	0.971	0.029	14.12
25.3	-13.96	-6.03	1.008	-0.008	13.96
25.3	-13.67	-5.75	1.006	-0.006	13.68
24.9	-13.45	-5.53	0.992	0.008	13.44
25.0	-13.23	-5.30	0.994	0.006	13.22

**Tabla B.6 Tensión superficial en función de la concentración de HMHEC**

$C$ (g/L)	$x \times 10^7$	$\sigma$ (mN/m)	SD (mN/m)	N
0	0	71.7	0.1	7
0.09	0.10	61.1	0.4	6
0.12	0.12	59.1	0.3	7
0.31	0.32	56.2	0.3	6
0.62	0.64	52.5	0.5	5
1.43	1.48	49.2	0.2	5
1.91	1.96	47.1	0.3	5
2.91	2.99	45.4	0.2	7
3.80	3.91	44.2	0.3	6
4.38	4.51	44.2	0.3	6
5.54	5.70	44.3	0.3	5

**Tabla B.7 Presión superficial y de ajuste para las ecuaciones de Gibbs y Volmer para la HMHEC**

$\pi$ (mN/m)	$\ln x$	$\ln w$	$\pi^*$	$1 - \pi^*$	$\ln (\pi^*/x)$
0	--	--	0	1	--
10.6	-18.45	-9.27	0.388	0.612	17.50
12.6	-18.23	-9.04	0.459	0.541	17.45
15.5	-17.27	-8.08	0.566	0.434	16.70
19.2	-16.57	-7.38	0.701	0.299	16.21
22.5	-15.73	-6.55	0.82	0.18	15.53
24.6	-15.45	-6.26	0.898	0.102	15.34
26.3	-15.02	-5.84	0.959	0.041	14.98
27.5	-14.76	-5.58	1.003	-0.003	14.76
27.5	-14.61	-5.43	1.001	-0.001	14.61
27.4	-14.38	-5.20	0.998	0.002	14.38

**Tabla B.8 Tensión superficial y presión de superficie del sistema de Gelatina de Bloom 75 + HMHEC**

Concentración de gelatina: 0.327 g/L

$C_{HMHEC}$ (g/L)	$\sigma$ (mN/m)	SD (mN/m)	N	$\pi$ (mN/m)	$\ln w$
0	71.7	0.1	7	0	--
0.12	52.4	0.2	5	19.28	-9.03
0.15	54.3	0.6	5	17.38	-8.80
0.18	53.3	0.9	6	18.38	-8.62
0.20	57.0	0.2	5	11.18	-8.38
0.23	60.5	0.1	5	14.66	-8.52
0.24	59.2	0.3	5	12.51	-8.35

**Tabla B.9 Viscosidad Brookfield: 4.69 g/L de Gelatina de Bloom 75 +  
4.28 g/L de HMHEC**

HMHEC	4.28
Gelatina	4.69
	$\eta$
RPM	(cP)
1	439
1.5	520
2	376
2.5	345
10	210
12	188
20	137
30	109
50	72
60	61
100	27

**Tabla B.10 Viscosidad Brookfield: 4.77 g/L de Gelatina de Bloom 75 +  
3.45 g/L de HMHEC**

HMHEC	3.45 g/L
Gelatina	4.77 g/L
	$\eta$
RPM	(cP)
1	233
1.5	200
2	188
2.5	168
3	159
4	135
5	126
6	117
10	97
12	88
20	68
30	52
50	40
60	34
100	27



**Tabla B.11 Viscosidad Brookfield: 4.62 g/L de Gelatina de Bloom 75 +  
2.82 g/L de HMHEC**

HMHEC 2.82 g/L  
Gelatina 4.62 g/L

RPM	$\eta$ (cP)
1	124
1.5	115
2	113
2.5	108
3	103
4	98
5	92
6	90
10	78
12	67
20	49
30	40
50	31
60	29
100	22

**Tabla B.12 Viscosidad Brookfield: 4.83 g/L de Gelatina de Bloom 75 +  
1.53 g/L de HMHEC**

HMHEC 1.53 g/L

Gelatina 4.83 g/L

RPM	$\eta$ (cP)
1	38
1.5	35
3	28
4	27
5	25
6	22
10	28
12	26
20	22
30	19
50	16
60	15

---

## Referencias

- Abrusci, C., Martín-González, A., Del Amo, A., Corrales, C.T. (2004) Biodegradation of type-B gelatin by bacteria isolated from cinematographic films. A viscometric study. *Polymer Degradation and Stability*. 86. 283-291.
- Bahadur, P., Sastry N.V., *Principles of polymer science*. 2ª edición. Alpha Science International. 2005.
- Barck, M. y Stenius, P. (1994) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 89, 1, pp. 59-69
- Budavari, S. et al, editores. *Merck Index*, 12a edición. Nueva Jersey. 1996
- Dobrynin A.V. et al. (2004) *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 42, 3513-3538
- Fairbrother, F. (1924). The dissolution of gelatin. *Biochemical Journal*. 18. 647–650.
- George, J., Nair, S.M., Sreejith, L. (2008) Interactions of sodium dodecyl benzene sulfonate and sodium docecyl sulfate with gelatin: A comparison. *Journal of Surfactants and Detergents*. 11, 29-32
- Gracia-Fadrique, J., Pilar Brocos, Angel Piñeiro, Alfredo Amigo (2002) Activity coefficients at infinite dilution from surface tension data. *Langmuir*, 18, 3604-3608
- Goodwin, J.W. *Rheology for chemists: an introduction*. The Royal Society of Chemistry. Reino Unido. 2008.
- Haimi, P. et al. (2006) Infinite dilution activity coefficient measurements by inert gas stripping method. *Fluid Phase Equilibria*, 243, 126–132

- Hallewell Johnston, J. & Peard, G. T. (1925). The surface tension of gelatin solutions. *Biochemical Journal*. 19. 281–290.
- Hallewell Johnston, J. (1927). The surface tension of protein solutions. Part III. *Biochemical Journal*. 21. 1314–1328.
- Harkins, W.D. & Jordan, H.F. (1930). A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring. *Journal of the American Chemical Society*. 52(5). 1751-1772.
- Hara, Masanori. *Polyelectrolytes: science and technology*. Marcel Decker. EUA. 1993.
- Hazra, P., Chakrabarty, D., Chakraborty, A. y Sarkar, N. (2004) Probing protein–surfactant interaction by steady state and time-resolved fluorescence spectroscopy. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 314. 543–549
- Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. y Lindman, B. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. John Wiley & Sons. Reino Unido, 2002.
- Novelo Torres, A.M. y Gracia Fadrique, J. (2003) Idealidad en superficies fluidas. *Revista de Educación Química*, 14, 4, 220-224.
- Novelo-Torres, A.M. y Gracia-Fadrique, J. (2005) Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs. *Revista de Educación química*. 16, 1, 63-67.
- Prausnitz, J., Lichenthaler, R. y Gómes De Azevedo, E. *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*, 3ª edición, Prentice Hall, Madrid, 2000.
- Rosen, M.J. *Surfactants and interfacial phenomena*, 3ª edición, EUA, 2004
- Sánchez-Medina, I. et al. (2009) Conformational analysis of the neutral exopolysaccharide produced by *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *bulgaricus* LBB.B26 *Organic and Biomolecular Chemistry*. 7, 280-287

- 
- Scenna, N. et al. *Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos*. UTN, 1999.
  - Smith, J.M., Van Ness, H.C. y Abbott, M., *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. 5a edición. McGraw Hill. México. 1997.
  - Stickler M, Sutterlin N. en: Brandrup J, Immergut EH, editores. *Polymer Handbook*. 4ª edición. Wiley Interscience. New York. 1989.
  - IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2a ed. (the "Gold Book"). Compilado por A.D. McNaught y A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2006 <http://goldbook.iupac.org>
  - Viades-Trejo, J., Amigo, A., J. Gracia-Fadrique (2006) Activity coefficients at infinite dilution for surfactants. *Fluid Phase Equilibria*, 250, 20, 158–164.
  - Viades-Trejo, J., Gracia-Fadrique, J. (2008) A new surface equation of state: Hydrophobic–hydrophilic contributions to the activity coefficient. *Fluid Phase Equilibria*, 264, 1, 12–17.
  - Weissenborn, P., Pugh, R. (1996) Surface tension of aqueous solutions of electrolytes: relationship with ion hydration, oxygen solubility, and bubble coalescence. *Journal of Colloid And Interface Science*, 184, 25, 550–563.
  - Whitford, D. *Proteins: Structure and Function*. John Wiley & Sons, Barcelona, 2005