



00582

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS QUÍMICAS

“PROPIEDADES DE SUPERFICIE DE POLÍMEROS ASOCIATIVOS
Y SU COMPORTAMIENTO DURANTE LA LIBERACIÓN DE
FÁRMACOS”

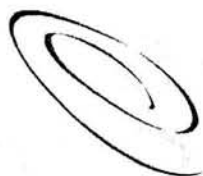
TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

EFRÉN HERNÁNDEZ BALTAZAR



Ciencias
Químicas

TUTOR: Dr. Jesús Gracia Fadrique

AÑO: 2004



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.

Agradecimientos:

Agradecemos el soporte financiero proporcionado por la DGAPA-UNAM al proyecto 105300, a CONACyT, a la Facultad de Farmacia –UAEM, FES Cuautitlán-UNAM y a la Facultad de Física de la Universidad de Santiago de Compostella.

Este trabajo se realizó en el laboratorio de Superficies, en el edificio "B" de la Facultad de Química de la UNAM y en la Facultad de Física de la Universidad de Santiago de Compostella, España.

Dedicatorias:

Dedico este trabajo a todos aquellos que me apoyaron para realizarlo, en especial a todos los integrantes de mi familia, amigos y compañeros de laboratorio.

INDICE

INDICE	I
RESUMEN	II
RESUMEN EN INGLÉS	IV
Índice de Figuras e	V
<i>Índice de abreviaturas</i>	VII
CAPITULO 1 GENERALIDADES	1
Microencapsulación de fármacos La superficie como una interfase Polímeros Asociativos	
CAPITULO 2 OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE TRABAJO	16
CAPITULO 3 FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS DE LOS FENÓMENOS DE SUPERFICIE:	18
El proceso de adsorción Tensión Superficial dinámica	
CAPITULO 4 METODOS EXPERIMENTALES	28
CAPITULO 5 RESULTADOS	37
CAPITULO 6 DISCUSIÓN	58
CAPITULO 7 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	73
CAPITULO 8 BIBLIOGRAFIA	76
APÉNDICE 1 ARTÍCULOS	
Surface properties of an associative alkali soluble polymer (Acrysol TT-935) Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 238 (2004) 113-122.	
Elliptic Solution to the Young Laplace Differential Equation ARTICULO ENVIADO A: J. Of Colloids and Interface Science.	
Relación Energía Estándar de Adsorción y de Micelización XVI Cong. Nal. de Termodinámica. Col.,Col. 4-8 de sep. 2001, Pág. 147-153.	
APÉNDICE 2 Solución elíptica al método de gota rotatoria	
APÉNDICE 3 Datos experimentales	

RESUMEN

Los polímeros pueden clasificarse en asociativos o no asociativos dependiendo de su capacidad para formar agregados en solución semejantes a las micelas. Los polímeros son usados como modificadores de la viscosidad en varias aplicaciones industriales, como formulación de pinturas o en recubrimientos de papel, actualmente los polímeros asociativos están reemplazando a los no asociativos debido a que los polímeros asociativos son hidrosolubles, amigables con el medio ambiente y de mejor comportamiento reológico.

La diferencia entre los asociativos y los no asociativos se debe a la presencia de cadenas hidrofóbicas unidas a la cadena central del polímero, proporcionando características anfífilas a los asociativos; sin embargo, existen pocos estudios sobre las propiedades de superficie de los asociativos, su mecanismo de agregación y su comportamiento en presencia de fármacos.

El objetivo de este estudio fue evaluar las propiedades de superficie de polímeros asociativos en solución acuosa y en presencia de fármacos

Los polímeros asociativos estudiados pertenecen a dos grupos: el primero es un polímero acrílico soluble en álcali y el segundo es un derivado de celulosa.

El Acrisol TT-935 pertenece a los derivados acrílicos y se examinó su comportamiento en tensión superficial estática (anillo de Du Noüy) y dinámica (presión máxima de burbuja), para conocer sus propiedades de superficie. Simultáneamente se analizó su comportamiento en función del pH a diferentes concentraciones. También, se determinó el tiempo de adsorción por medio del método de gota pendiente.

Para tener un estimado del peso molecular del polímero se analizó por espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear, titulación potenciométrica y viscosidad intrínseca (viscosímetro de Ostwald) y se estimó el tamaño del macromonomero del polímero mediante el análisis de dos series homologas de tensoactivos comerciales (método de volumen de gota).

En el caso del derivado celulósico (Natrosol Plus) se estudió su comportamiento y propiedades de superficie mediante el método de placa de Wilhelmy a diferentes

concentraciones y en presencia del ácido (+) 6-metoxi- α -metilnaftalenacético (antiinflamatorio no esterooidal conocido comúnmente como Naproxen).

Adicionalmente se generaron un par de métodos matemáticos para determinar tensión superficial factibles de aplicarse al método de gota pendiente y al método de gota rotatoria.

En este trabajo se encontró que el derivado acrílico Acrisol TT 935 se comporta como un tensoactivo de elevada masa molar, con un pKa de 6.5, que presenta una concentración de agregación crítica a una concentración de 0.6% p/p y que es un terpolímero que a pH inferior a 6.3 se encuentra en forma de suspensión y arriba de ese pH se incorpora a soluciones acuosas. Además presenta un tiempo de adsorción menor a 2 minutos. Con estas características el Acrisol TT 935 presenta cualidades que lo hacen candidato a sistemas de recubrimiento tipo monocapa sobre diferentes compuestos químicos en estado sólido, en particular fármacos.

También se estudió un derivado celulósico el Natrosol Plus el cual demostró adsorberse sobre Naproxen. Se encontró que para saturar la interfase sólido/ líquido en presencia de un gramo de Naproxen se requieren 0.064 g de Natrosol plus Hidroxietilcelulosa hidrofóbicamente modificada.

En el transcurso del trabajo se propusieron dos modelos matemáticos para resolver la ecuación de Young-Laplace para gota rotatoria y para gota pendiente. Ambos modelos resultaron útiles par determinar tensión superficial en ambos métodos experimentales.

Los hallazgos de este trabajo aplican conocimientos utilizados en el àrea de fenómenos de superficie, sistemas de liberación de fármacos y el estudio de polímeros.

Se hace una propuesta de metodología para caracterizar pólímeros asociativos.

Se plantea el recubrimiento de fármacos mediante la formación de una monocapa de polímero asociativo. Y se recomienda como una aplicación para recubrimiento de fármacos y diseño de sistemas de liberación.

Y finalmente se proponen un par de modelos matemáticos que resuelven analíticamente la ecuación de Young-Laplace evitando el uso de métodos numéricos en su resolución.

RESUMEN EN INGLÉS

The polymers could be classified in associative or non associative in function of their capacity to make aggregates like a micelles. The main difference between these polymers is due lipophilic chains attached to the polymer. Hydrophobically modified alkali-soluble emulsion (HASE) polymers and hydrophobically modified cellulosic polymers are associative polymers that are of increasing interest due to their low cost of production and ease of handling. An understanding of the aggregation mechanism and the surface properties between the aggregates can lead to an improved control of the properties of associative polymers in their applications. The aim of this work is to study the surface properties of Acrysol TT-935 and Natrosol plus in aqueous solution and in presence of drugs in suspension.

For Acrysol TT 935, from equilibrium surface tension (EST) a wide variation in surface activity occurred when the pH changed within the range 5-6.5, and it was a function of pH and concentration. This was explained in function of the ionization degree of the methacrylic acid group in the polymer. Also it was shown that critical aggregation concentration and saturation area (cac and Γ_s) of the polymer solutions remained constant at different pH. Dynamic surface tension (DST) experiments were carried out at concentrations beyond the cac in the pH range from 6.5 to 11. From DST data, the polymer species were determined as function of pH and changes in the adsorption process were confirmed. The polymer solutions showed a pronounced minimum level at $pH= 6.5$ at bulk concentrations greater than 0.60%, it occurs at the pK_a and could be correlated with the change in the activity of polymer species in solution and with the fast and strong adsorption at the interface. Characteristics surface tension values over shorter times are also relevant to many industrial applications.

Furthermore, in this work, the determinations of the molecular weight (M_w) of a single molecule and the chain architecture of Acrysol TT 935 are presented, after studies with infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance and intrinsic viscosity.

It is proposed a method to cover particles of naproxen with an associative polymer layer and suggest their use in drug release.

Finally, it is proposed two mathematical models to solve the Young-Laplace equation avoiding the use of numerical methods.

Índice de Figuras

Capítulo 1 Generalidades

Figura 1 Poli óxido de etileno hidrofóbicamente modificado (HMPEO)

Figura 2 Polímeros acrílicos modificado hidrofóbicamente solubles en álcali (HASE)

Figura 3 Hidroxi Etil Celulosa modificada hidrofóbicamente (HMHEC)

Figura 4 Formación de agregados tipo micelas en polímeros asociativos, conocida como concentración de asociación crítica (semejante a la cmc en tensoactivos)

Capítulo 4 Métodos Experimentales

Esquema 1 Equipo de presión máxima de burbuja.

Esquema 2 : Fotografía del equipo de presión máxima de burbuja

Esquema 3 Diagrama del método de anillo de Du Nouy

Esquema 4 Fotografía de la burbuja amplificada y perfilada para resaltar los límites externos de la burbuja.

Esquema 5 Imagen modificada a blanco y negro, para obtener el perfil en coordenadas "x" e "y".

Capítulo 5 Resultados

Figura 5 Tensión Superficial Dinámica (TSD) en función del pH a diferentes concentraciones de Acrisol TT 935.

Figura 6: Tensión Superficial Dinámica para dos concentraciones de primal TT 935

Figura 7 Espectros de Infrarrojo del Acrisol (en azul y línea continua) y de un copolímero de ácido metacrílico- etil acrilato(en rojo en línea discontinua).

Figura 8 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear del Acrisol TT 935.

Figura 9: Titulaciones del Acrisol TT 935 utilizando diferentes cantidades de polímero y sus replicas.

Figura 10 Viscosidad relativa en función de la concentración de Acrisol TT 935

Figura 11 Tensión Superficial en función de la fracción mol de la serie homologa de lauril etoxilado

Figura 12 Tensión Superficial en función de la fracción mol de la serie homologa de nonil fenol etoxilado

Figura 13: Comportamiento de la serie de nonil fenol etoxilado, $\ln \pi/X$ en función de la π

Figura 14: Comportamiento de la serie de lauril etoxilado, $\ln \pi/X$ en función de la π

Figura 15: Presión de saturación contra número de óxidos de etileno NF's.

Figura 16: Presión de saturación contra número de óxidos de etileno Lauril's.

Figura 17 Estructura de la molécula de naproxen

Figura 18: Tensión superficial contra logaritmo natural de la concentración de Hidroxietilcelulosa modificada hidrofóticamente.

Figura 19: Presión Superficial contra \ln de la concentración de Hidroxietilcelulosa modificada hidrofóticamente.

Figura 20: logaritmo de la presión superficial/ concentración de HMHEC versus presión superficial.

Capítulo 5 Discusión

Figura 21 Estructura típica para un ter polímero tipo HASE. Análisis requeridos para cada región del ter polímero

Figura 22 a Determinación de los volúmenes del punto de equivalencia de las muestras 1-3.

Figura 22 b Determinación de los volúmenes del punto de equivalencia de las muestras 4-6.

Figura 22 c Determinación de los volúmenes del punto de equivalencia de las muestras 7-9.

Índice de Abreviaturas

O/W	emulsión aceite en agua
W/O	emulsión agua en aceite
w/o/w	emulsión múltiple agua en aceite en agua
nm	nanómetros
μm	micrómetros
HPMC	hidroxipropilmetilcelulosa
mN m^{-1}	milinewtons por metro
HEUR	Uretanos etoxilados modificados hidrofóticamente
HMHEC	Hidroxi etil celulosa modificada hidrofóticamente
HASE	Emulsiones hinchables en álcali modificadas hidrofóticamente
HEURASE	Emulsiones hinchables en álcali de uretanos etoxilados modificadas hidrofóticamente
PEPO	polioles de óxido de poli etileno
cac	concentración de asociación crítica
cmc	concentración micelar crítica
U	energía interna
T	temperatura
S	entropía
P	presión
V	volumen
μ_i	potencial químico
n_i	concentración
γ	tensión superficial
A	área
Γ_i	concentración de superficie
μ°_2	potencial químico estándar del componente 2
x_2	fracción mol
π	presión superficial (no confundir con la constante 3.1416)
λ	representan el área por molécula (no confundir con longitud de onda)
A	área por mol
A_o	área excluida por mol
C_2	concentración del soluto
D o D_{21}	coeficiente de difusión
t	tiempo
z	distancia normal a la superficie
C_b	concentración de bulto
C°	concentración de soluto en el sustrato
γ°	tensión superficial del solvente
γ_{eq}	tensión superficial de equilibrio
Γ_s	concentración de exceso al equilibrio
pH	logaritmo negativo de la concentración de H+
KOH	Hidróxido de potasio
TSD	tensión superficial dinámica
TSE	tensión superficial de equilibrio
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
RMN	Resonancia Magnética Nuclear

C12	Grupo Lauril
N OE	número de óxidos de etileno
NF	Grupo Nonil Fenol
Å	armstrongs
ln	logaritmo natural
cm ⁻¹	1/centímetros o número de onda o inverso de la frecuencia
ppm	partes por millón
pka	constante de acidez
# Ac	número ácido
PM _{min}	masa molar mínima
n	número de moles
M	masa molar
X	ácido metacrílico en el terpolímero
Y	etil acrilato en el terpolímero
Z	macromonomero en el terpolímero
M _p	masa molar promedio del terpolímero
C	coeficiente de reacción
m _M y m _{koh}	gramos de polímero y potasa
η	viscosidad de la suspensión
η ₀	viscosidad del solvente puro

CAPITULO 1 Generalidades

Microencapsulación de fármacos

La encapsulación puede ser considerada como una forma especial de empaquetamiento en la que partículas pueden ser recubiertas individualmente para protegerlas del medio ambiente y de influencias dañinas. La microencapsulación proporciona un medio de empaquetar, separar y almacenar materiales a una escala microscópica para posterior liberación en condiciones controladas. Partículas diminutas o gotas de casi cualquier material pueden ser encapsuladas. El contenido de la cápsula puede obtenerse mediante difusión a través de la cápsula, ruptura mecánica de la cápsula, o por desintegración utilizando medios eléctricos, químicos o disolviendo la pared.

Los términos encapsulación y microencapsulación han sido usados indiscriminadamente para describir cualquier proceso para recubrir partículas que producen cápsulas que presentan tamaño desde algunos micrómetros hasta 4000 μm . El concepto de encapsulación ha sido usado en algún grado por varias industrias. La tecnología de encapsulación data de finales de 1800. La industria farmacéutica es pionera en este campo.(1)

En los últimos años, se ha requerido generar cápsulas cada vez más pequeñas, aumentar la protección del contenido y encapsular líquidos. Por ejemplo, la encapsulación de aromas por medio del proceso de lecho fluido es la aplicación más conocida. Los materiales que han sido encapsulados son muy diversos: adhesivos, bacterias, catalizadores, detergentes, colorantes, aromas, insecticidas, perfumes, pigmentos, fármacos, solventes, propelentes, virus y vitaminas.

Sin embargo, algunos de estos productos son porosos, de difícil manejo y requieren alto contenido de un agente recubridor de 70-80% y bajo contenido de 20 a 30% de material activo y en ocasiones los materiales sensibles no se protegen adecuadamente. Como materiales de recubrimiento se han utilizado materiales naturales y polímeros sintéticos, por ejemplo, gelatina, etilcelulosa, poli-

metilmetacrilato. La pared de la cápsula también ha sido fabricada de otros materiales como azúcar, cerámicos, ceras, gomas y metales. Usualmente el material de la pared debe ser compatible con otros materiales y ser inerte.

La permeabilidad de la pared es una de las propiedades más importantes para proteger el material del núcleo o para evitar la entrada de material del medio ambiente. Si se regula la permeabilidad del recubrimiento esto permite obtener una liberación lenta o controlada. Cuando el núcleo es líquido, la pared debe ser lo suficientemente impermeable para retenerlo. Cápsulas típicas de 500 μm con pared de gelatina pueden contener entre un 80-90% de material volátil. Cuando el núcleo es sólido es más importante prevenir o controlar la penetración de compuestos del exterior, particularmente agua.

El proceso de microencapsulación puede dividirse en dos categorías: un proceso químico que generalmente involucra un cambio químico o una separación de fases y una microencapsulación mecánica que involucra normalmente cambios físicos. El proceso de microencapsulación químico está generalmente caracterizado por la combinación de factores como: operación del lote, alta capacidad, equipo, estado físico y tamaño de los núcleos. La microencapsulación química frecuentemente se realiza por medio de un proceso de coacervación. La coacervación es la separación de fases en solución de polímero, llevando a la formación de dos o más fases líquidas. Kruyt y Bungenberg de Jong introdujeron el término coacervación para distinguir este fenómeno de la precipitación de un soluto polimérico en forma sólida. (1)

El desarrollo de sistemas de liberación sostenida y controlada de fármacos es una de las áreas más activas en el campo de la investigación farmacéutica. Se han desarrollado diferentes formas que originalmente buscaban facilitar la entrega del fármaco al paciente por lo que en lugar de administrar un polvo se fabrican

comprimidos o se introduce el polvo en una cápsula. Otras de las finalidades al desarrollar nuevas formas farmacéuticas es proporcionar protección al agente activo, enmascarar sabores desagradables o regular la velocidad de entrega del principio activo (2, 3).

En el caso particular del recubrimiento del agente activo se puede clasificar a los diferentes sistemas existentes en función del tipo de materiales utilizados para lograr el recubrimiento. En el caso de que se utilicen tensoactivos se pueden encontrar sistemas como las emulsiones, microemulsiones que son estables, liposomas y finalmente los niosomas (2-11).

Las emulsiones obtenidas por la mezcla de dos líquidos inmiscibles y que pueden ser de tipo aceite en agua (O/W), agua en aceite (W/O) o múltiples. Son sistemas termodinámicamente inestables que elevan su estabilidad mediante la incorporación de un tensoactivo que permite la disminución de la tensión interfacial y con ello una reducción de la energía de Gibbs del sistema. Por lo general se emplean para uso tópico y sus principales aplicaciones se han derivado hacia el área cosmética.

Las microemulsiones son emulsiones estables termodinámicamente que son translúcidas, lo cual implica una baja concentración de la fase dispersa además de un tamaño de glóbulo menor al de la resolución del ojo humano (aproximadamente la mitad de la longitud de onda de la luz visible, 100 nm o 0.1 μm).

Los liposomas son vesículas microscópicas que están constituidas por una bicapa de fosfolípidos rodeando un medio acuoso. Las vesículas de lípidos se forman espontáneamente cuando son hidratadas. Debido a su capacidad de atrapar en su interior cierta cantidad de líquido son consideradas acarreadores de fármacos. Pueden clasificarse en vesículas unilaminares pequeñas, unilaminares grandes,

multilaminares y globulares. Se han utilizado, por ejemplo con enoxacina (antimicrobiano) y mefloquina (agente usado contra la malaria). Su principal problema es la estabilidad dado que los lípidos son susceptibles a oxidación y por otra parte como acarreadores de fármacos presentan una marcada acumulación en el sistema retículo endotelial después de su administración por vía intravenosa (4-6).

Los niosomas son un tipo de vesículas hechas de tensoactivos no iónicos y forman vesículas laminares microscópicas, son biodegradables, biocompatibles, no tóxicos y capaces de encapsular grandes cantidades de material. Sus desventajas son semejantes a las de los liposomas. Se han usado para encapsular fármacos como: ciprofloxacina, norfloxacina (antimicrobianos), doxorubicina, dinucleótido de adeninanicotinamida, (anticancerígenos), metformina (antidiabetes tipo 2) , o solo indicadores de la velocidad de liberación como la carboxifluoresceína.(7-10)

Por otro lado, si el material utilizado para el recubrimiento es un polímero entonces podemos hablar de sistemas tipo cápsula: sistemas matriciales donde el fármaco se dispersa homogéneamente en una matriz polimérica con una película de polímero, ejemplo de ellos son las microcápsulas y microesferas.

Las microesferas están definidas como sistemas matriciales donde el fármaco esta uniformemente distribuido en el polímero. La producción de microesferas ha sido reportada en la literatura por diferentes técnicas de encapsulación. La técnica de evaporación del solvente en un rotavápor ha sido frecuentemente usada para incorporar el fármaco en el polímero. El proceso es originalmente desarrollado sobre la base de la disolución o dispersión de un fármaco en una solución de material polimérico en un solvente orgánico adecuado, posteriormente la dispersión de la fase orgánica en un líquido inmiscible y finalmente la evaporación

del solvente orgánico. Sin embargo, el principal problema de este método es la baja eficiencia para incorporar fármacos con alta solubilidad en la fase acuosa externa

Ogawa y Okada han desarrollado emulsiones múltiples agua/ aceite/ agua (w/o/w) para mejorar la eficiencia del proceso utilizando soluciones orgánicas de ácido poliláctico, esta técnica también se ha usado para el poli-láctico-glicólico (8).

También se ha usado hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) para formar microesferas entéricas con insulina. Esta técnica no es usada para polímeros entéricos como derivados de poli-metil-metacrilato. (9)

La liberación sostenida de proteínas, péptidos o agentes activos que son costosos o difíciles de manejar frecuentemente presenta ventajas para su administración a humanos y animales. Un método disponible para extender la liberación de agentes activos es la producción de microesferas con un polímero biodegradable que se aplican como inyectable una vez al mes usando poli-láctico-glicólico(10).

Kondo et al(11) hacen un análisis teórico de la velocidad de liberación de fármacos considerándolos sistemas heterogéneos, pero se deben considerar varios problemas que se presentan durante la liberación como: la difusión del agua, la hidrólisis del polímero, la destrucción de la forma sólida, el hinchamiento del polímero, etc. La investigación sobre las fuerzas intermoleculares que controlan el proceso de interacción fármaco acarreador en liposomas, microcápsulas y niosomas adquiere gran relevancia.

En sistemas donde el área expuesta se incrementa significativamente las funciones termodinámicas de superficie y su dependencia en función de factores tales como la temperatura y la concentración puede ayudar a conocer los mecanismos involucrados a escala molecular. Dichos mecanismos se pueden utilizar para mejorar los procesos de microencapsulación y desarrollar procesos

más eficientes durante la elaboración de los sistemas de liberación de fármacos. Cabe mencionar que en un gran número de reportes científicos no se fundamenta termodinámicamente el uso de materiales con actividad superficial.

La superficie como una interfase

Las moléculas de la superficie se encuentran en un medio notablemente diferente con respecto de las moléculas del interior del fluido; están rodeadas de menos vecinos que los internos, y hay una distribución anisotrópica de ellas que es característica de la superficie. Generalmente ignoramos las contribuciones de la superficie al total de propiedades termodinámicas de un sistema. Sin embargo, para un sistema dividido en partículas pequeñas (por ejemplo emulsiones, microemulsiones, suspensiones, etc.) donde una gran fracción de las moléculas se encuentran en la superficie, se puede encontrar que el área es tan grande que no se puede ignorar la aportación de las propiedades de superficie. (12)

Otro caso particular son las células que pueden considerarse como pequeños volúmenes rodeados por una membrana. La membrana celular es una fase diferente respecto al interior de la célula y se puede considerar como una fase en forma de una superficie. Las membranas tienen un grosor finito y volumen definido pero es muy útil pensar en ellas como concentración de moléculas por unidad de superficie en lugar de moléculas por unidad de volumen. (12)

Cuando dos fases están en contacto existe una interfase entre ellas. Esta interfase tiene propiedades diferentes respecto a las propiedades de las fases originales y por supuesto se comportará de manera distinta. La superficie creada tiene propiedades termodinámicas especificadas por su energía de Gibbs, entalpía, etc., de forma idéntica que las fases. Sin embargo, existen algunas diferencias. Una superficie es bidimensional no tridimensional. Esto significa que las unidades de concentración para una superficie serán mol cm^{-2} en lugar de mol cm^{-3} . Además,

como las propiedades de la superficie están determinadas respecto a las fases originales, la concentración de la superficie es tratada como una propiedad de exceso o deficiencia y puede ser positiva o negativa. La presión de la superficie tiene dimensiones de fuerza por unidad de longitud en lugar de fuerza por unidad de área; la energía libre de superficie y la entalpía de superficie tendrán unidades de J m^{-2} .

Debido a las atracciones intermoleculares, las moléculas en la superficie de un líquido son atraídas hacia el interior, esto genera una fuerza en la superficie la cual tiende a minimizar el área superficial. La energía libre por unidad de superficie, o la fuerza por unidad de longitud en la superficie, se conoce como tensión superficial. Las unidades de la tensión superficial en el sistema internacional son milinewtons por metro (mN m^{-1}), que son iguales a mJ m^{-2} . Existen diferentes métodos experimentales para determinar la tensión superficial de líquidos, entre ellos se encuentran:

- ❖ **Método de la gota estática.** Las gotas de un líquido tienden a adoptar la forma esférica porque su tensión superficial minimiza el área de la superficie formada. Por consiguiente, un análisis de la geometría de la gota permite obtener la tensión superficial.
- ❖ **Método del anillo (DuNouy).** Mide la fuerza necesaria para desprender un anillo de hilo metálico depositado en la superficie del líquido, y a partir de esta fuerza se calcula la tensión superficial.
- ❖ **Método de volumen de la gota:** determina el volumen de una gota y el tiempo de desprendimiento en un capilar de diámetro conocido. El peso de la gota permite calcular la tensión superficial.
- ❖ **Elevación capilar.** Mide el ascenso de diferentes líquidos por las paredes de un tubo capilar y con este dato se puede calcular la tensión superficial.

Cualquier componente que tienda a elevar la tensión superficial de un líquido elevará la energía libre de la superficie. En consecuencia, el soluto no se concentrará en la superficie. Por el contrario, sustancias que disminuyan la tensión superficial también disminuyen la energía de Gibbs de la superficie y migrarán hacia la superficie. Estas sustancias conocidas como tensoactivos pueden lograr grandes descensos de la tensión superficial, incluso a concentraciones molares del orden de 10^{-7} . La expresión matemática para esto se conoce como isoterma de adsorción de Gibbs.

Las sales iónicas son casi los únicos solutos que elevan la tensión superficial del agua. Por el contrario, las moléculas que cuentan con una parte hidrofílica y otra hidrofóbica son llamadas moléculas anfifílicas y tienden a ubicarse preferencialmente en la interfase y disminuir la tensión superficial.

Los líquidos tienden siempre a un mínimo en superficie con objeto de disminuir la energía libre superficial. En los líquidos, la superficie de equilibrio origina una curvatura cuyo radio depende de las diferencias de presión de ambos lados de la interfase y de la tensión superficial. La tensión superficial es una presión ejercida tangencialmente a lo largo de la superficie. Si hay equilibrio toda variación de la presión externa que incremente el volumen será balanceada por el correspondiente aumento de la energía superficial causado por la dilatación de la superficie. Puede existir una diferencia de presiones entre ambos lados de una superficie curva en equilibrio. La presión en el interior de una gota o de una burbuja es mayor que el del exterior, debido a la tensión superficial. Las diferencias de presiones son mayores cuanto más pequeño sea el radio de la burbuja ó cuanto mayor sea la tensión superficial. En una superficie plana el radio tiende a infinito, en consecuencia la diferencia de presiones en la interfase es nula.

Si se colocan pequeñas gotas de agua en un contenedor cerrado con gotas de agua mucho mayores en tamaño y el sistema saturado de vapor de agua, las gotas pequeñas eventualmente desaparecerán y las grandes serán más grandes, porque se fusionan las pequeñas con las grandes, éste fenómeno es resultado de la tensión superficial; las gotas pequeñas tienen mayor presión de vapor que las grandes. Cuando el agua u otro líquido es finamente dividido, el efecto de superficie se vuelve significativo y se debe incluir el producto de la tensión superficial por el cambio en el área en el cambio de energía de Gibbs para el agua en el seno de la solución, cuando un sistema disminuye su energía de Gibbs disminuyendo su superficie. Esto significa que un líquido formará una esfera a menos que otras fuerzas actúen sobre él como la gravedad u otras. Combinando dos esferas se disminuye el área expuesta y se disminuye la energía de Gibbs total.(13)

Recientemente apareció una nueva generación de materiales poliméricos conocidos como polímeros asociativos, estos polímeros son solubles en agua pero se les modificó químicamente agregando una cadena hidrocarbonada. Al ser modificados estos polímeros ahora cuentan con características anfifílicas ya que tienen una porción hidrofílica y una hidrofóbica, por lo que pueden considerarse como tensoactivos de elevada masa molar.

Polímeros Asociativos

Los polímeros asociativos son materiales relativamente novedosos que han sido modificados para mejorar sus propiedades, obteniendo en la mayoría de los casos modificadores reológicos con propiedades de superficie. Existen diferentes tipos de polímeros asociativos, estos se pueden clasificar dependiendo de sus grupos funcionales:(14)

Uretanos no Iónicos	HEUR	Uretanos etoxilados modificados hidrofóticamente
Celulósicos Modificados	HMHEC	Hidroxi-etil celulosa modificada hidrofóticamente
Ésteres Hinchables en álcali	HASE	Emulsiones hinchables en álcali modificadas hidrofóticamente
Uretanos Hinchables en álcali	HEURASE	Emulsiones hinchables en álcali de uretanos etoxilados modificadas hidrofóticamente.

Los asociativos son polímeros solubles en agua que contienen grupos hidrófobos capaces de formar agregados análogos a las micelas en solución acuosa, y adsorberse en la superficie de otras partículas dispersas en agua. Estos polímeros funcionan como tensoactivos* multifuncionales con masa molar alta, y pueden formar una red tridimensional en la que interactúan tanto con las partículas dispersas como con la fase acuosa adquiriendo un volumen hidrodinámico grande. Este mecanismo promueve la floculación de los sistemas, fenómeno que no se presenta en polímeros no adsorbentes, proporcionando mejor control reológico de las formulaciones y permitiendo la formación de una mejor película. Por estas razones, los asociativos han tenido cada vez más popularidad en la industria.(15)

* En este trabajo se utilizará el termino tensoactivo en lugar de usar la palabra tensoactivo.
--

Los asociativos sintéticos no iónicos normalmente son polímeros de óxido de etileno cuyo peso molecular ha sido extendido por algún grupo de enlace en el cual se ha incorporado un grupo hidrofóbico. Los grupos de unión del uretano normalmente son los más usados y estos polímeros asociativos se conocen como espesantes de uretano o uretanos modificados hidrofóbicamente (HEUR de sus siglas en inglés). Varios productos con polioles de óxido de poli etileno (PEPO) se han introducido en los últimos años. La funcionalidad de los dos tipos es similar, ya que la columna del PEO es muy flexible, se obtiene poca eficiencia en el efecto reológico, y casi todo el poder espesante viene de las asociaciones. Los HEUR y PEPO son relativamente bajos en masa molar (30,000 a 100,000), comparados con los asociativos HASE o HMHEC. Si el polímero presenta masas moleculares más elevadas, simplemente se diluye la efectividad de los grupos hidrofóbicos, ya que interfieren con la solubilidad del polímero asociativo.

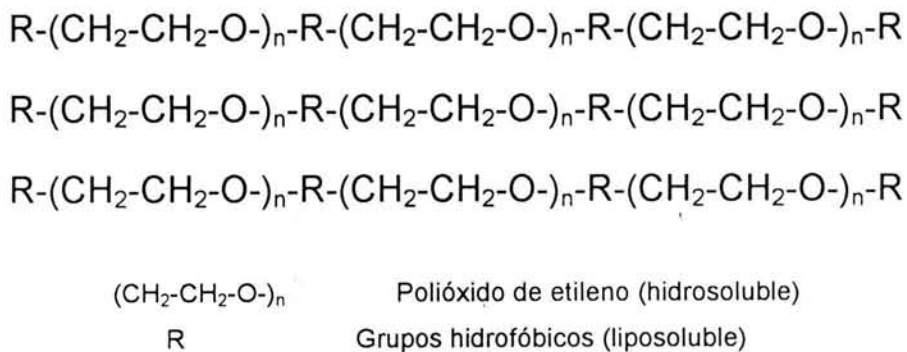


Figura 1 Representación esquemática de un Poli-óxido de etileno hidrofóbicamente modificado (PEPO)

En la literatura existen varias configuraciones para los grupos hidrofóbicos, con diferentes combinaciones de grupos terminales e internos. Mientras la colocación de los grupos hidrofóbicos puede tener efectos sutiles en el comportamiento de la

superficie activa, el tamaño y número de grupos hidrofóbicos parece ser el principal determinante de la funcionalidad.

Los asociativos solubles en álcali modificados hidrofóbicamente (HASE) son copolímeros con alto contenido de ácido acrílico al que se han unido cadenas laterales que contienen tensoactivos alquílicos o alquilaril no iónicos.

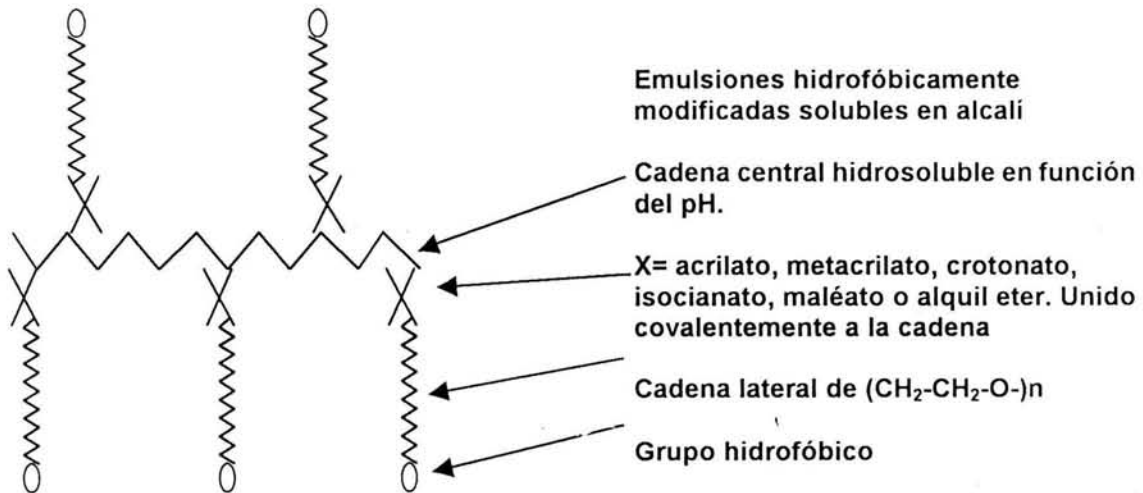


Figura 2 Polímeros acrílicos modificados hidrofóbicamente solubles en álcali (HASE). Reciben este nombre porque la presencia de ácido acrílico o metacrílico en la cadena central es insoluble en agua a pH bajo y es hidrosoluble al neutralizar con un álcali.

También se han usado otros polímeros solubles en álcali como derivados de estireno y anhídrido maléico. La cadena relativamente corta del p(EO) sirve para alejar el grupo hidrofóbico de la cadena principal del polímero, y permite a estos grupos formar complejos de asociación y adsorberse en la superficie de la partícula sin impedimento estérico de la columna del polímero.

Los HASE tienen aproximadamente masas molares de 400,000 a 1,000,000 Da y debido a la rigidez relativa de la cadena central, dependen de los complejos de

asociación para formar una red polimérica y aumentar la viscosidad. El grado de modificación hidrofóbica varía sólo lo suficiente para promover la asociación y proporcionar propiedades de superficie al polímero. Usualmente la modificación hidrofóbica aporta entre 1% y 5% de la masa molecular.

Los asociativos derivados de hidroxietil celulosa modificados hidrofóticamente (HMHEC) son la última aportación y están disponibles comercialmente. Típicamente tienen menor masa molar de los correspondiente HEC sin modificar, pero con el mismo poder espesante, porque sólo dependen parcialmente de la asociación para modificar la viscosidad. Mientras los HMHEC no proporcionan todos los beneficios de la funcionalidad de los asociativos HEUR y HASE, tampoco ofrecen las complicaciones de otras formulaciones encontradas con modificadores reológicos que dependen fuertemente de la asociación.

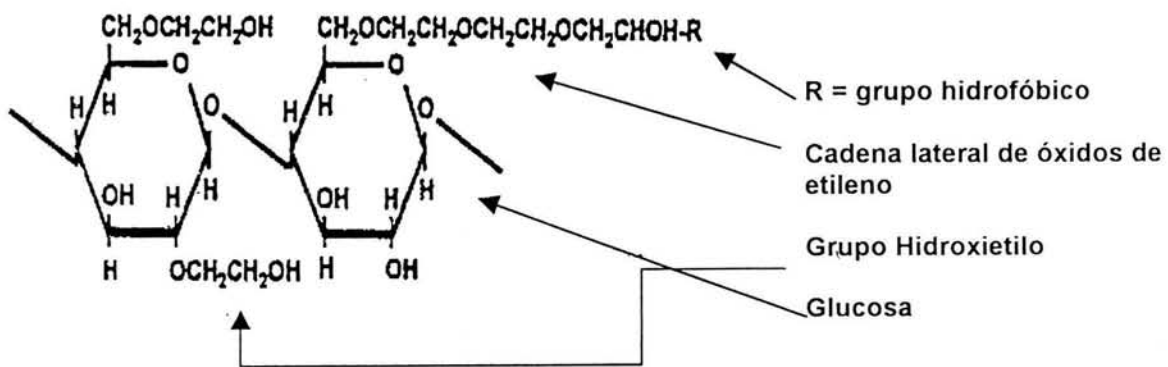


Figura 3 Porción de una Hidroxi-Etil Celulosa modificada hidrofóticamente (HMHEC)*

El mecanismo por el cuál los HEUR espesan en presencia de partículas dispersas no está bien dilucidado. Los tipos HASE y HMHEC no se han estudiado extensivamente, pero se piensa que combinan el mecanismo de los espesantes convencionales con la promoción de asociaciones inter e intramoleculares. Es

* Modificado de Edward J. Schaller "Latex Rheology Part II Thickeners for latex

importante comprender que las asociaciones hidrofóbicas no son manejadas por la atracción de los grupos hidrofóbicos entre sí, en cambio por efecto del agua estos grupos hidrofóbicos son excluidos de la fase acuosa.

Los HEUR provocan la modificación reológica de la fase acuosa por formación de redes conectadas a través de la agregación de los grupos hidrofóbicos, similar a la formación de micelas en los tensoactivos. En solución muy diluida y en la ausencia de tensoactivos, hay asociación intramolecular significativa, pero cuando la concentración se incrementa se forman agregados intermoleculares y finalmente se forma una red de agregación. Esta progresión se muestra esquemáticamente.

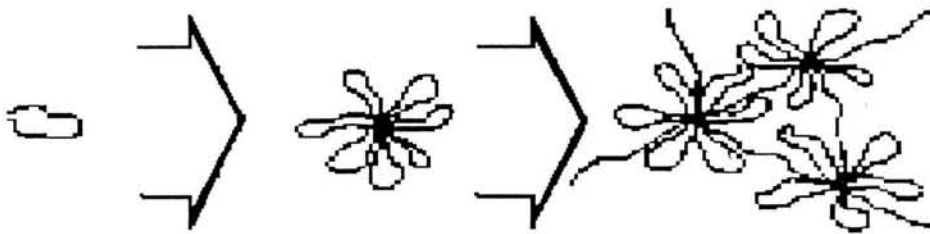


Figura 4 Interpretación de la formación aleatorizada de agregados tipo micelas en polímeros asociativos, conocida como concentración de asociación crítica cac (semejante a la cmc en tensoactivos)* Crecimiento de los agregados en función de la concentración.

La importancia de las cadenas hidrofóbicas se muestra al comparar soluciones acuosas de un asociativo típico, el poliuretano con óxido de polietileno aproximadamente 40,000 Da con un copolímero de uretano de óxido de polietileno de masa molar similar, pero carente de la modificación hidrofóbica y sin ninguna fase dispersa donde se adsorba el asociativo. El incremento en la viscosidad debe provenir de la autoasociación y es mayor en polímeros modificados hidrofóbicamente.

* Modificado de Edward J. Schaller "Latex Rheology Part II Thickeners for latex

En presencia de partículas en suspensión, se considera que los asociativos parecen preferir la superficie de las partículas en lugar de la interfase aire/agua y en ausencia de tensoactivos, los grupos hidrofóbicos del polímero se adsorben en la superficie del sólido. A concentraciones altas del asociativo, los grupos hidrofóbicos adsorbidos incluso desplazan la columna del polímero, y cuando la superficie se satura, las moléculas del polímero pueden anclarse en un sólo punto y dejando a los otros grupos hidrofóbicos disponibles para adsorberse en una partícula diferente. Al equilibrio, esto puede llevar a un estado de floculación con microregiones de unión formadas por los grupos hidrofóbicos de los polímeros asociativos.

Una vez que la superficie de las partículas se satura, los grupos hidrofóbicos libres pueden asociarse con moléculas del polímero en solución y formar redes extensas que no muestran características de floculación. Las partículas proporcionan centros de entrecruzamiento más fuertes que los agregados formados por los grupos hidrofóbicos del asociativo, pero esto depende del tamaño de partícula y su hidrofobicidad, así como los tensoactivos presentes. Aunque los modelos presentados parecen ser bastante generales, los detalles de arquitectura de los HEUR deben considerar el tamaño del grupo hidrofóbico, peso molecular y polidispersabilidad ya que estos determinan la magnitud e importancia de cada estado conforme aumenta la concentración del modificador reológico.

Capítulo 2 Objetivo General

Estudiar las propiedades de superficie de polímeros asociativos en solución acuosa y en presencia de fármacos.

Objetivos Particulares

- Mostrar la fundamentación termodinámica utilizada en fenómenos de superficie.
- Estudiar las propiedades de superficie de un derivado acrílico el Acrisol TT-935.
- Analizar el comportamiento del Acrisol TT 935 a diferentes pH's.
- Proponer una metodología para conocer la estructura y masa molar del Acrisol TT 935.
- Estudiar las propiedades de superficie de un derivado celulósico el Natrosol plus a diferentes concentraciones y en presencia de Naproxen.
- Proponer un modelo que vincule la liberación de fármacos con las propiedades termodinámicas de superficie a partir de sistemas asociativo- fármaco.

Hipótesis

Los polímeros asociativos son polímeros solubles en agua que al contar con un grupo hidrofóbico unido a su cadena central presentarán propiedades de tensoactivo de alta masa molecular y tendrán la capacidad de adsorberse preferencialmente en la interfase sólido-líquido estableciendo la posibilidad de encapsular partículas de fármaco en suspensión.

El mecanismo de adsorción y desorción de los polímeros asociativos permitirá desarrollar una nueva alternativa de encapsulación y nuevos sistemas de liberación de fármacos.

METAS

Determinar el comportamiento de tensión superficial dinámica (TSD) y tensión superficial de estática (TSE) del Acrisol TT 935 a diferentes pH's.

Determinar mediante titulaciones potenciométricas las características ácido-base del Acrisol TT 935.

Estudiar los grupos funcionales que componen al Acrisol TT 935 mediante Espectroscopía de Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear.

Comparar las propiedades de superficie de dos series homologas con las propiedades de superficie del Acrisol TT 935.

Estudiar el comportamiento de adsorción del Natrosol Plus en presencia de un fármaco el ácido (+) 6-metoxi- α -metilnaftalenacetico (Naproxen)

Desarrollar un modelo matemático que resuelva analíticamente la ecuación de Young-Laplace para la determinación de tensión superficial.

Capítulo 3 Fundamentos termodinámicos de los Fenómenos de Superficie

El Proceso de Adsorción

Las moléculas de la superficie se encuentran en un medio notablemente diferente con respecto de las moléculas del interior del fluido. Están rodeadas de menos vecinas que las internas, y hay una distribución anisotrópica de ellas que es característica de la superficie. La ecuación de adsorción de Gibbs es la expresión termodinámica que relaciona la concentración de una especie en la superficie con la tensión superficial y la actividad de bulo o fugacidad del adsorbato. De esta manera, en sistemas donde la tensión superficial es directamente medible (sistemas líquido- líquido y líquido- vapor), la ecuación de adsorción de Gibbs puede ser empleada para determinar la concentración de superficie. En otros sistemas donde la concentración de superficie puede ser medida directamente, pero no así la tensión superficial (sistemas sólido-gas), la ecuación de Gibbs puede ser usada para calcular la tensión superficial (o la presión superficial, π) cuando no se cuenta con otra opción. La ecuación de adsorción puede ser derivada usando los modelos existentes para la superficie, es conveniente usar la ecuación (1) la cual es válida para cualquier convención de superficie que se tome. En la primera ley de la termodinámica para sistemas cerrados,(1,2)

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (1)$$

donde U es la energía interna, T es la temperatura, S es la entropía, P es la presión, V es el volumen, μ_i es el potencial químico y n_i es la concentración, si se toma en cuenta el trabajo superficial que se realiza al incrementar el área del sistema, es necesario la adición de un nuevo término, γdA :

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (2)$$

Donde γ es la tensión superficial y A es el área, el término PdV implica un trabajo de expansión por cambio de volumen, mientras que γdA es un trabajo superficial, y estos términos se encuentran en competencia.

de la ecuación (2) tenemos la definición termodinámica de tensión superficial o interfacial de la siguiente manera:

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} \quad (3)$$

aplicando la ecuación (2) para superficies y utilizando el superíndice "s" para indicar que se refiere a la región en la interfase:

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \gamma dA^s + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^s \quad (4)$$

ya que esta ecuación depende únicamente de propiedades extensivas, puede utilizarse la forma integral:

$$U^s = TS^s - PV^s + \gamma A^s + \sum_{i=1}^c \mu_i n_i^s \quad (5)$$

diferenciando la ec. (5):

$$dU^s = TdS^s - SdT^s - PdV^s - VdP^s + \gamma dA^s + A^s d\gamma + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i^s + \sum_{i=1}^c n_i^s d\mu_i \quad (6)$$

la diferencia entre las ecuaciones 4 y 6 y a pesar de que la interfase posee un espesor definido se tomara en cuenta la convención de Gibbs, la cuál considera a la interfase como un plano geométrico de separación entre dos fases y que el volumen de la superficie es cero ($V^s \rightarrow 0$), esto da como resultado:

$$S^s dT + A^s d\gamma + \sum_{i=1}^c n_i^s d\mu_i = 0 \quad (7)$$

a temperatura constante y dividiendo entre A la ecuación (7) se transforma en:

$$d\gamma + \sum_{i=1}^c \frac{n_i^s}{A} d\mu_i = 0 \quad (8)$$

El término n_i^s/A se denotará como Γ_i la concentración de superficie que corresponde al exceso del componente i en la superficie. Reordenando la ecuación (8):

$$-d\gamma = \sum_{i=1}^c \Gamma_i d\mu_i \quad (9)$$

La ecuación (9) es la expresión general de la ecuación de adsorción de Gibbs. Para un sistema binario en una interfase líquido- vapor, la ecuación de adsorción de Gibbs toma la forma:

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (10)$$

Donde 1 y 2 se refieren al solvente y al soluto de la mezcla. Si la concentración de solvente en la superficie tiende a cero ($\Gamma_1=0$),

$$-d\gamma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (11)$$

en la región de la idealidad, el potencial químico del soluto en el seno de la disolución es:

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln x_2 \quad (12)$$

donde μ_2° es el potencial químico estándar del componente 2 en la solución y x_2 es su fracción mol, $d\mu_2$ estará dado por:

$$d\mu_2 = RT d \ln x_2 \quad (13)$$

Despejando Γ_2 en la ec. (11) y sustituyendo $d\mu_2$ con la ec. 1-13 queda la ec. de Gibbs en función de la concentración de soluto::

$$\Gamma_2 = -\left(\frac{1}{RT}\right) \frac{d\gamma}{d \ln a_2} \quad (14)$$

En términos de la presión superficial, donde $\pi = \gamma^\circ - \gamma$ a todas concentraciones y γ° es la tensión superficial del solvente puro

$$\Gamma_2 = -\left(\frac{1}{RT}\right) \frac{d\pi}{d \ln X_2} \quad (15)$$

o en función de la fracción mol del soluto tenemos:

$$\Gamma_2 = \frac{x_2}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx_2}\right)_T \quad (16)$$

El comportamiento de π contra el logaritmo natural de la fracción mol del soluto da como resultado una línea recta hasta antes de llegar al punto de saturación. A dilución infinita la derivada de la presión con respecto a la concentración del componente 2 es un valor constante:

$$\left(\frac{d\pi}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} = cte = K \quad (17)$$

La ecuación de esta recta estará dada por:

$$\pi = Kx \quad (18)$$

Redefinimos en la ecuación de adsorción de Gibbs(18), en términos de:

$$\frac{\partial \pi}{\partial x_2} = \frac{\Gamma_2 RT}{x_2} \quad (19)$$

combinando la ec (17) y (18), entonces

$$Kx_2 = \Gamma_2 RT \rightarrow \pi = \Gamma_2 RT \quad (20)$$

Por definición $\Gamma_2 = 1/A$, entonces se obtiene la expresión de gas ideal bidimensional:

$$\pi\lambda = kT \leftrightarrow \pi A = RT \quad (21)$$

Donde λ y A representan el área por molécula y por mol respectivamente. La ecuación obtenida es una expresión isotérmica, una ecuación de estado y una ecuación capaz de describir el comportamiento de la interfase bulto superficie.

La extensión natural de la ecuación de gas ideal bidimensional es la ecuación de Volmer la cual es una expresión bidimensional tipo Van der Waals donde se incorpora el efecto del área de saturación ocupada por una monocapa de moléculas de soluto y se expresa como:

$$\pi(A - A_o) = RT \quad (22)$$

Donde π representa la presión superficial, A_o es el área excluida por mol, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

La ecuación 22 expresada en términos de concentración de superficie se modifica como:

$$\pi \left(\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{\Gamma_s} \right) = RT \quad (23)$$

reordenando

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_s} \quad (24)$$

Sustituyendo la ecuación de adsorción de Gibbs (16) en la ecuación (24) se obtiene:

$$\frac{RT}{x_2} \left(\frac{dx_2}{d\pi} \right) = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_s} \quad (25)$$

Dividiendo la ecuación entre RT y escribiéndola en forma logarítmica, se obtiene:

$$\left(\frac{dx_2}{x_2} \right) = \left(\frac{d\pi}{\pi} \right) + \left(\frac{d\pi}{\Gamma_s RT} \right) \rightarrow \partial \ln(x_2) = \partial \ln(\pi) + \left(\frac{\partial \pi}{\Gamma_s RT} \right) \quad (26)$$

Reacomodando e integrando la ecuación (26) a partir de la región a dilución infinita como función de la concentración de bulto, se obtiene la ecuación de estado de Volmer; (1)

$$\ln\left(\frac{\pi}{x_2}\right) = \ln\left(\frac{\pi}{x_2}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma sRT} \quad (27)$$

Tensión Superficial Dinámica

Al formar una superficie nueva, los valores de tensión superficial decrecen desde el momento en que se forma la interfase que el valor de tensión superficial ya no cambia, lo cual indica que el sistema se encuentra en equilibrio. La explicación a este fenómeno está basada en la existencia de dos mecanismos que intervienen en la cinética superficial: la difusión y la adsorción. El decaimiento de la tensión superficial, puede ser expresado en términos de la presión superficial, π , definida como la diferencia entre la tensión superficial del solvente puro y la tensión dinámica. En este caso, la presión superficial al tiempo cero, $t = 0$, es cero y a tiempos mayores la presión superficial aumenta hasta alcanzar un máximo en condiciones de equilibrio o de saturación.(3)

La incorporación de tensoactivo a la interfase es un proceso dinámico de competencia entre la adsorción a la interfase y la desorción de la misma. Que esta regulado por la difusión de las moléculas de tensoactivo del bulto a la interfase y viceversa.

El fenómeno de difusión se efectúa desde el seno de la solución hasta una región adyacente a la superficie llamada sustrato. Este mecanismo se debe a la existencia de un gradiente de concentración entre el seno del líquido y la superficie recién formada. El mecanismo difusivo termina cuando las moléculas llegan a la región del sustrato. Una vez que las moléculas hayan alcanzado esta región requerirán de orientación preferencial sobre la superficie por medio de un mecanismo de adsorción. Dependiendo del tipo de sistema, los mecanismos cinéticos procederán de forma distinta. Existen 3 tipos de comportamientos dinámicos en función de los mecanismos de difusión y adsorción:

1. Cuando el mecanismo limitante es el difusivo
2. Cuando el mecanismo limitante es el adsorptivo
3. Cuando ambos mecanismos compiten por ciertos períodos del proceso.

El mecanismo difusivo, se puede representar mediante la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{21} \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} \quad (1)$$

Donde C_2 es la concentración del soluto, D_{21} es el coeficiente de difusión, t es el tiempo y "z" es la distancia normal a la superficie.

Las condiciones iniciales del sistema son:

$$t = 0, z > 0; C_2 = C_b$$

$$t = 0, z = 0; C_2 = C^0$$

Al tiempo inicial y a distancias alejadas de la superficie, la concentración del soluto, C_2 es la concentración de bulto C_b , mientras que en la región cercana a la superficie, la concentración del soluto, es la concentración de soluto en el sustrato, C^0 . La superficie se considera en equilibrio.(3)

Sin embargo, mientras el tiempo procede, la concentración C^0 aumenta como una función del tiempo, y las condiciones a la frontera del sistema se definen como:

$$C_2 = C^0(t); z = 0 \quad \forall t$$

$$C_2 = C_b; z = \omega \quad \forall t$$

De la solución de la ecuación diferencial y su evaluación con las condiciones de frontera, resulta la ecuación obtenida por Ward y Tordai para el proceso difusivo.

En esta ecuación, los autores consideran la ausencia de material tensoactivo al momento de formar la superficie, ecuación (2):

$$\Gamma(t) = 2C_0 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} - 2 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^t C_s(t-\tau) d\tau^{1/2} \quad (2)$$

El primer término del lado derecho implica el fenómeno de difusión y el segundo término del lado derecho la contradifusión. El efecto de este término se amplifica conforme el tiempo transcurre, debido al aumento de moléculas de tensoactivo en la superficie. En cambio a tiempos cortos el término contradifusivo se puede considerar despreciable y se reduce a la ecuación (3):

$$\Gamma(t) = 2C_0 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (3)$$

De acuerdo con Ward y Tordai, el equilibrio entre la superficie y la subsuperficie es establecido instantáneamente porque la superficie esta prácticamente vacía y cada molécula que alcance un sitio vacío es adsorbida. Sustituyendo la relación (3) en la ecuación (4) a $t \rightarrow 0$ (tiempo corto)(3,4)

$$\gamma_{eq} = \gamma_0 - \Gamma_s RT \quad (4)$$

donde γ_{eq} es la tensión superficial de equilibrio, γ_0 es la tensión superficial del solvente (en esta caso agua), Γ_s es la concentración de exceso al equilibrio en la superficie, obtenemos la siguiente ecuación:

$$\gamma_{t \rightarrow 0} = \gamma_0 - 2RTC_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (5)$$

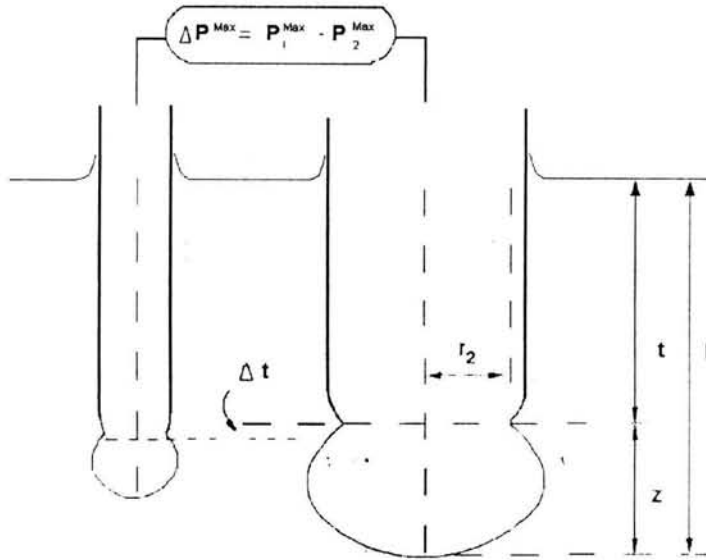
Capítulo 4 Métodos Experimentales

1. Tensión Superficial Dinámica

Método de presión máxima de Burbuja:

La medición de la tensión superficial por el método de presión máxima, consiste en la medición de la presión máxima necesaria para formar burbujas de un gas en la punta de un tubo vertical inmerso en el líquido de interés. Para lo cual se utilizó un tensiómetro SensaDyne 6000, diseñado por la ChemDyne Research Corp., Milwaukee, WI, U.S.A. que posee un intervalo de medición de 5 a 100 mN/m y una precisión de $\delta\sigma \approx 0.1$ mN/m entre 0 y 100 °C. El equipo consiste de dos tubos de vidrio de diferentes radios 2mm(r_1) y 0.25mm(r_2) en su punta, sumergidos a la misma profundidad t , por los cuales es burbujeado nitrógeno para formar las burbujas, el flujo fue de una burbuja/ segundo para el tubo de menor diámetro y un poco menor para el otro. Para el cálculo de la tensión superficial el equipo utiliza un programa de computo que realiza la siguiente operación. En la punta de cada tubo se forman burbujas con una presión máxima $P_i^{\max} = 2\sigma_i/r_i + \Delta\rho_i g l_i$, donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre el gas y el líquido, l es la profundidad de inmersión en el ápice de la burbuja.

La diferencia de presiones máximas entre las burbujas de cada tubo ubicada a la misma profundidad t es $\Delta P_{2,1}^{\max} = 2\sigma(1/r_2 + \Delta\rho_2 g l_2) - (1/r_1 + \Delta\rho_1 g l_1)$, donde los

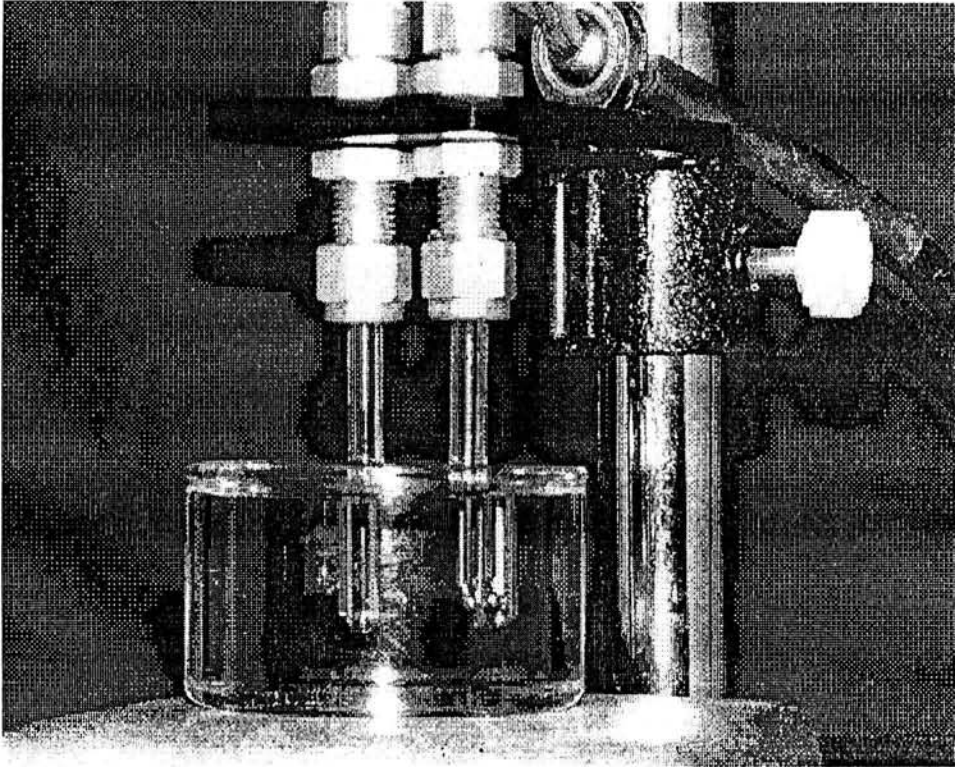


Esquema 1 Equipo de presión máxima de burbuja.

términos $\Delta \rho_i g l_i$ se cancelan y $\sigma_2 = \sigma_1 = \sigma$, considerando que en líquidos puros o soluciones con tensoactivo las burbujas se forman lentamente. Entonces la ecuación anterior se simplifica como una ecuación lineal $\Delta P^{max} = m\sigma + b$, que es correcta si los tamaños y formas relativos de las burbujas son independientes de la tensión superficial y la densidad (i.e. $b = \Delta \rho g (l_2 - l_1) = cte$).

El aparato se calibra al medir la diferencia de presión máxima con dos líquidos de tensión superficial conocida (se recomienda agua y n-heptanol) y así se obtiene m y b .

La tensión superficial de cualquier líquido σ se obtiene al medir ΔP_2^{max} y aplicar $\sigma = (\Delta P_{2,1}^{max}) / m$.

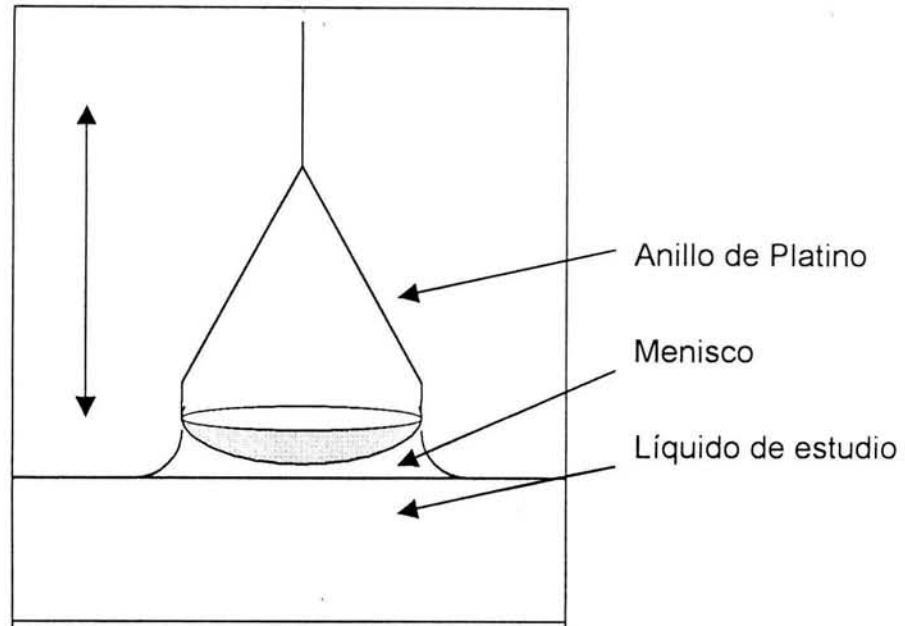


Esquema 2 : Fotografía del equipo de presión máxima de burbuja

2. Tensión Superficial Estática

Método de anillo de Du Nouy:

La medición de TSE se realiza con un tensiometro de anillo de du Nouy marca Cenco con un anillo de platino, la temperatura del experimento fue de $25^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$. La muestra se colocó en un vaso termostático y la temperatura era regulada dentro de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. La calibración de los instrumentos se hizo siguiendo procedimientos estandarizados. El procedimiento consiste en sumergir el anillo de Du Nouy en el líquido de interés, se empieza a elevar el anillo mediante un tornillo micrométrico y en la superficie del líquido se establece un balance de fuerzas y se forma un menisco de líquido. Conforme aumenta la altura del menisco se va compensando la fuerza con un segundo tornillo micrométrico. Cuando se rompe el menisco se detiene el movimiento en ambos tornillos y se registra la lectura de tensión superficial.



Esquema 3 Diagrama del método de anillo de Du Nouy

3. Tensión Superficial Dinámica

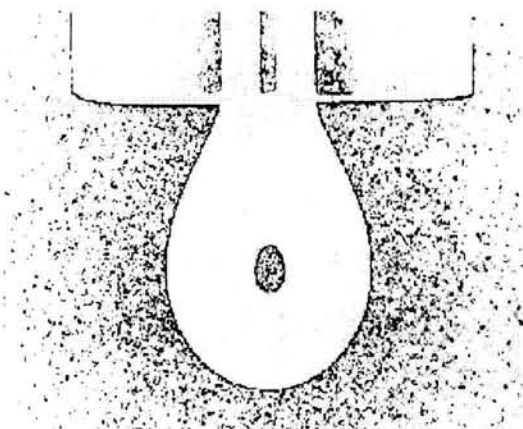
Método de gota pendiente

El equipo utilizado es un Tensiómetro de gota pendiente que consiste en una celda de formación de la gota pendiente o burbuja ascendente (según sea el caso), la gota o burbuja se forma con una jeringa acoplada a un micrómetro. Y un sistema óptico que permita la obtención de fotografías de la gota en estudio. La cámara digital utilizada fue una Mavica FD71 de Sony, con resolución hasta de 3.3 megapíxeles, zoom digital 10X, y tamaño de imagen máximo de 1856 x 1392 DPI.

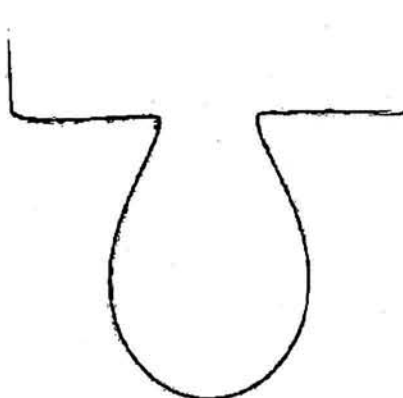
Procedimiento

La solución en estudio se colocó en la celda y se tomaron fotografías en blanco y negro a diferentes tiempos. Se modifican invirtiendo los colores y se obtiene el perfil de la gota en formato de mapa de bits monocromáticas con Corel 8.

Y finalmente se mide el diámetro máximo y el diámetro secundario y se consulta la tabla de $1/H$ siguiendo el procedimiento convencional. Y se calcula la tensión superficial.



Esquema 4 Fotografía de la burbuja amplificada y perfilada para resaltar los límites externos de la burbuja.



Esquema 5 Imagen modificada a blanco y negro, para obtener el perfil en coordenadas "x" e "y".

4. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

En un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier se obtuvo el espectro de absorción del Acrysol TT 935 con un en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando KBr como soporte.

5. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Se obtuvo el espectro de resonancia magnética nuclear en un equipo de 300 MHz. En el intervalo de 0 a 6 ppm de una muestra de Acrysol TT 935 en agua deuterada y alcalinizada para solubilizar la muestra.

6. Viscosidad Intrínseca

Las determinaciones de viscosidad se hicieron en un baño con control de temperatura a 37° C con un viscosímetro de Ostwald y los tiempos se midieron con un cronómetro marca Robic con sensibilidad hasta milésimas de segundo.

7. Tensión Superficial Dinámica

Método de Volumen de gota en modo cuasiestático

El principio del método de volumen de gota consiste en una determinación exacta del volumen de una gota formada en la punta de un capilar. El procedimiento de medición es realizado por medio de un sistema de dosificación preciso que forma gotas de forma continua en el capilar. En la siguiente figura se presentan las diferentes etapas de este proceso.

Debido al balance de fuerzas entre la aceleración de la gravedad y la tensión interfacial el volumen crítico de gota correlaciona directamente con la tensión interfacial y la diferencia de densidades $\Delta\rho$ de las dos fase adyacentes.

$$2\pi r_{cap}\sigma = V\Delta\rho g$$

El factor $2\pi r_{cap}$ es la circunferencia de la gota a lo largo del cual actúa la tensión interfacial σ y contrabalancea la fuerza $\Delta\rho g$. Como la gota no se separa totalmente de la punta del capilar, sino de su cuello, entonces se requiere hacer una corrección de volumen. Como se presenta de manera esquemática en la siguiente figura:

$$\sigma = \frac{V\Delta\rho g}{2\pi r_{cap}f}$$

Finalmente se obtiene la siguiente relación para calcular la tensión interfacial a partir de la medición del volumen de la gota:

Donde f es el factor de corrección especificado anteriormente.

Modo cuasi estático: Para el estudio de soluciones de tensoactivos, biotensoactivos y polímeros existe una versión de volumen de gota. El principio se basa en que el proceso de adsorción del tensoactivo lleva a un descenso continuo de la tensión interfacial. Si la gota es formada de manera que el volumen es menor que el volumen crítico con respecto al valor actual de tensión interfacial, la gota permanecerá colgada del capilar. Si mantenemos el volumen de la gota de forma constante mientras que el tensoactivo difunde hacia la superficie y disminuye la tensión interfacial como resultado de la adsorción, después de cierto tiempo la tensión alcanza un valor que corresponde con el volumen crítico y la gota se desprende. Entonces se registra el volumen y el tiempo desde la formación de la gota. Y se procede a formar una nueva gota siguiendo el mismo procedimiento y con un volumen ligeramente menor.

Si el tiempo utilizado para la formación de la gota se considera despreciable comparado con el tiempo de vida de la gota, esta versión puede denominarse cuasi estática. Y este tiempo de vida de la gota corresponde con la edad de la gota. Este método fue empleado por primera vez por Addison y colaboradores. El equipo utilizado fue un instrumento Lauda que se utilizó en la Facultad de Física de la Universidad de Santiago de Compostela.

8. Tensión Superficial Estática

Método de placa de Wilhelmy

Este método debido a Wilhelmy consiste en medir la fuerza adicional sobre una placa vertical inmersa parcialmente en un líquido. Para medir esta fuerza se suspende la placa de un brazo de una balanza o de un brazo ligero unido a un alambre de torsión, entonces, la fuerza de atracción del líquido sobre la placa es una medida directa de la tensión superficial según la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{F_w}{L \cos \theta}$$

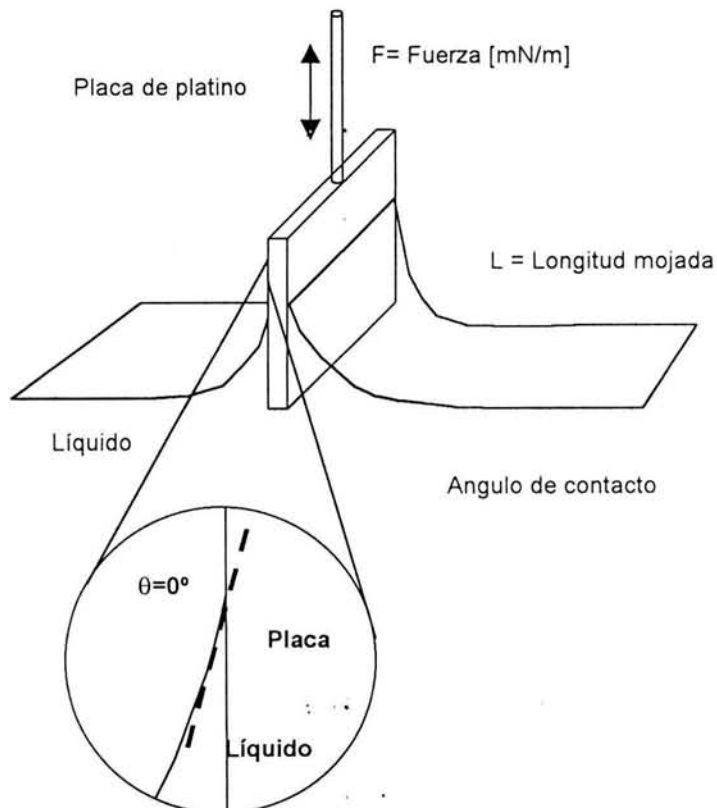
F_w = Fuerza

L = Longitud de mojado

θ = Ángulo de contacto.

Con el uso de la placa de platino se asume que el ángulo de contacto es cero, porque la mayoría de los líquidos mojan totalmente la superficie del metal. La fuerza adicional medida es igual al producto del perímetro de la placa por la tensión superficial.

Si la fuerza que se aplica para levantar la placa, hasta que su borde inferior alcance el mismo nivel que la superficie del líquido, la fuerza F mide el peso del menisco adherido a la placa, esto es equivalente al producto de la tensión superficial por el perímetro, siempre que el ángulo de contacto sea cero. Si el borde de la placa no coincide exactamente con el nivel de la superficie y la placa está parcialmente inmersa, es preciso corregir debido al empuje del líquido.



El trabajo experimental se divide en dos partes: en la primera etapa se prepararon disoluciones agua-HECMH a diferentes concentraciones de polímero; se les determinó la tensión superficial con el tensiómetro ST PLUS (TANTEC) semi-automático y se construyeron relaciones de tensión vs concentración de polímero a partir de las cuales se evaluaron los parámetros de superficie, evaluados y reportados en la sección de resultados. En la segunda parte, se prepararon soluciones de agua-HMHEC-naproxen con el fin de medir la tensión superficial al sobrenadante y así comparar con los valores de las soluciones patrón y determinar cuánto material polimérico se adsorbió al fármaco mediante la ecuación propuesta por Langmuir (ecuación 1.35). El método se describe en la sección de resultados.

Las soluciones de agua-HMHEC se prepararon en el intervalo de concentraciones de 0.010 g/L hasta 0.30 g/L mediante diluciones consecutivas de una solución con una concentración de 0.75 g/L. Todas las soluciones fueron ajustadas de tal forma que se tuviese una concentración de NaCl 10 mM y un pH= 3.5 (utilizando una solución de HCl 0.1 M). Todas las mediciones de tensión superficial se realizaron a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$, mediante un baño térmico (PolyScience, modelo 8005). El agua del baño era alimentada a contracorriente hacia el recipiente que contenía la disolución de polímero.

Se coloca la solución a evaluar en la base del Tensiómetro ST Plus marca Tantec semi automático, se cierra la puerta del compartimiento y se procede a descender la placa de Wilhelmy lentamente hasta que se introduzca 3 mm de la placa en el seno de la solución y posteriormente se levanta la placa lentamente hasta obtener una lectura de tensión máxima sin perder contacto con la solución. El equipo puede registrar el valor máximo alcanzado antes del desprendimiento.

Se procede a limpiar la superficie de la placa sometiendo a la flama de un mechero hasta que la placa se ponga al rojo blanco y se hayan evaporado o quemado todos los residuos de la muestra

Capítulo 5 Resultados

PROPIEDADES DE SUPERFICIE DEL ACRISOL TT 935

El Acrisol TT 935 comercialmente se presenta en forma de dispersión tipo látex a una concentración del 30.0% p/v. Este polímero es soluble a pH superior a 6.5 por lo que era importante estudiar si la tensión superficial se modificaba en la región de pH donde se presenta el cambio de fase.

Se procedió a preparar dispersiones de Acrisol TT 935 a concentraciones de 0.6%, 1.2%, 1.8% y 2.4%. Se observó el cambio en la tensión superficial a dichas concentraciones en la región de pH donde el polímero se encontraba en forma de suspensión y se agregó KOH hasta que el sistema polímero agua formaba una disolución en el tensímetro de presión máxima de Burbuja (figura 1).

Se puede observar que al iniciar con la dispersión tipo látex el comportamiento de tensión superficial es equivalente al solvente puro, y posteriormente al agregar solución de KOH disminuye la tensión superficial. En todas las concentraciones estudiadas.(1)

También se puede observar que en el momento en que empieza el descenso en tensión superficial también se presenta un descenso en el pH, ambos procesos se atribuyen al desdoblamiento del polímero exponiendo tanto de grupos ácidos que al ionizarse liberan protones a la disolución así como se exponen los macromonomeros del asociativo provocando el descenso en la tensión superficial.

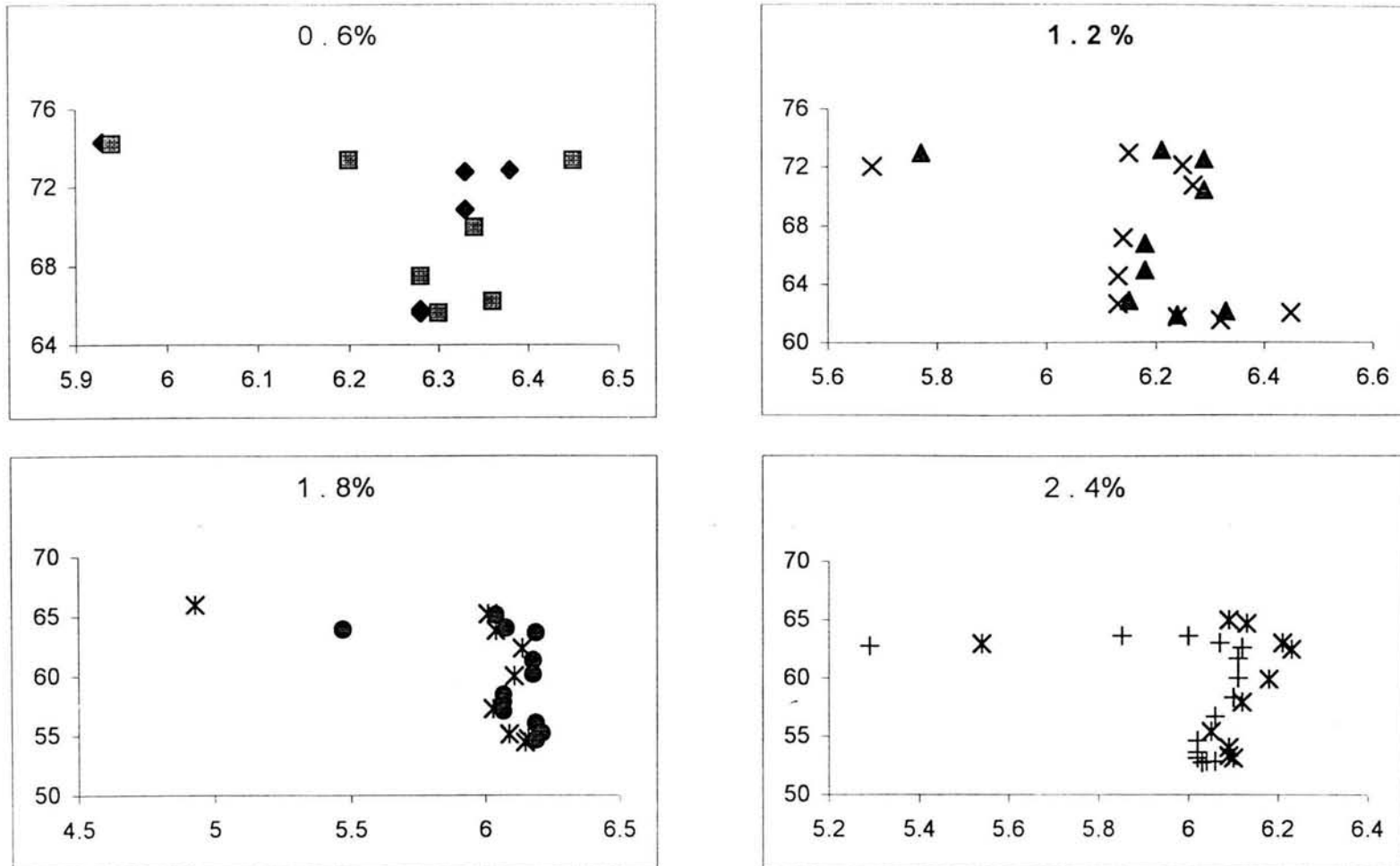


Figura 5 Tensión Superficial Dinámica en función del pH a diferentes concentraciones de Acrisol TT 935.(por duplicado)

Para determinar el tiempo que requería el polímero para alcanzar el equilibrio de adsorción se recurrió al método de burbuja ascendente y se trabajó a dos diferentes concentraciones de polímero.(2,3)

En este experimento se tomaron fotografías digitales a diferentes tiempos y con el perfil de la foto se estimaba la tensión superficial a cada tiempo. Los resultados de este estudio cinético se presentan en la figura 6. *

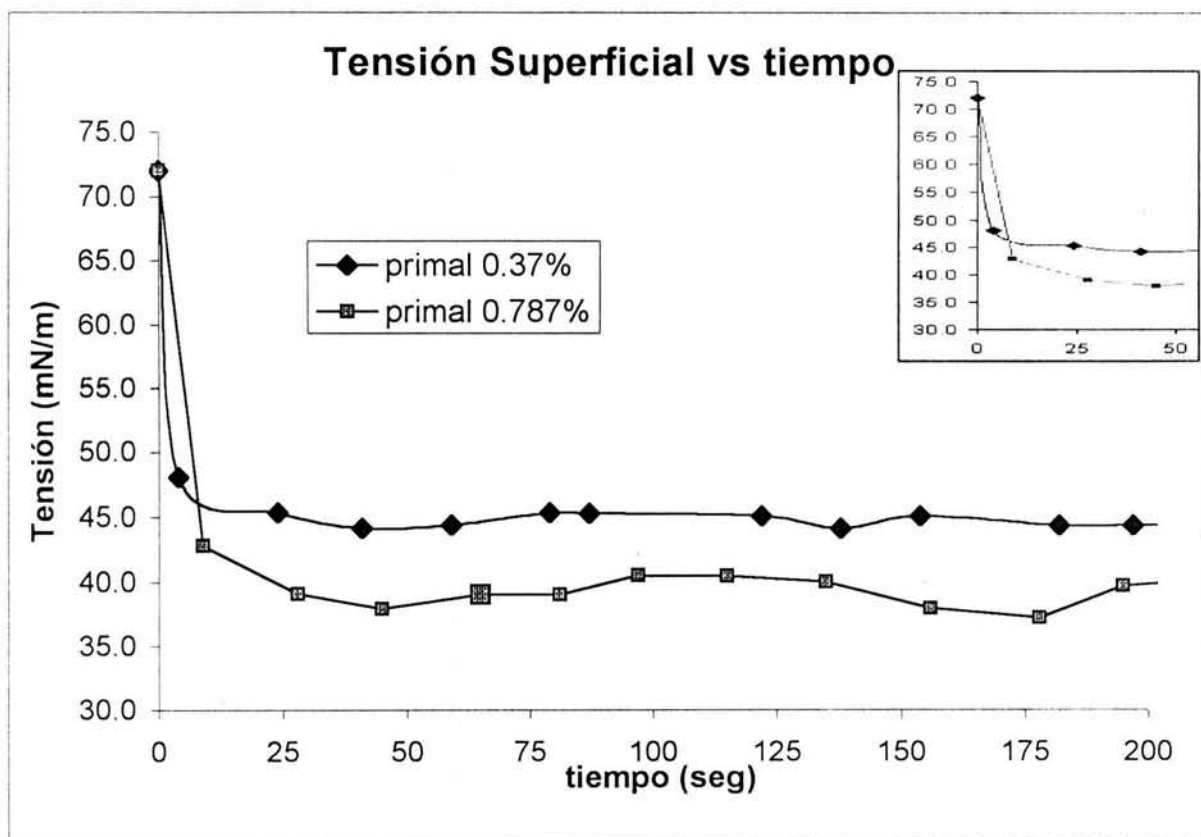


Figura 6: Tensión Superficial Dinámica para dos concentraciones de primal TT 935, empleando el método de gota pendiente. En el recuadro se muestra la región donde se alcanza la saturación

La información más importante de la figura-6 es el tiempo que tarda el polímero en saturar la superficie. Ya que este puede correlacionarse con el tiempo que tardará el polímero en adsorberse sobre otra superficie, por ejemplo la superficie de un fármaco, y si el proceso de desorción se comporta a velocidades semejantes, entonces el proceso de adsorción o recubrimiento del fármaco en el caso del

* 42 De la modificación del método de gota pendiente se proponen 2 métodos matemáticos lo que resultó en una tesis de licenciatura. Tesis de Ingeniería Química Reyes Sandoval Guillermo A. UNAM 2002.

Acrisol TT-935 no requiere mas de 2 minutos y el proceso inverso de desorción del polímero o liberación del fármaco es probable que sea de la misma magnitud.

La aplicación de esta tecnología implica la posibilidad de alcanzar recubrimientos de tipo mono molecular en superficies hidrofóbicas, el desarrollo de sistemas de liberación de fármacos controlado desde un punto de vista microscópico y la posibilidad de monitorear los sistemas utilizados mediante sus propiedades de superficie.

Los resultados mostrados hasta este momento aunados a los resultados del artículo1: **Surface properties of an associative alcali soluble polymer Acrisol TT-935, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 238 (2004) 113-122** permiten un análisis amplio sobre las propiedades de superficie del polímero en estudio y de sus perspectivas en la encapsulación de fármacos

Dilucidación de la estructura del ter polímero

Debido a que la compañía que sintetiza el polímero se rehusó a proporcionar el dato sobre peso molecular del Acrisol TT 935 se hicieron diferentes análisis y se planteó una metodología para analizar la estructura del polímero asociativo Acrisol TT 935 mediante análisis espectroscópicos y diferentes pruebas de funcionalidad, con el objetivo de conocer la estructura y relacionarla con sus propiedades de superficie, mecanismos de asociación y así poder plantear aplicaciones de recubrimiento de fármacos por adsorción preferencial sobre estos materiales. La metodología utilizada permite incluso plantear alternativas de análisis durante la síntesis de estos materiales.

Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

El espectro de infrarrojo en la figura 3 muestra al Acrisol TT-935 junto con el espectro de un co-polímero de ácido metacrílico y etil-acrilato. La mayoría de las bandas de vibración coinciden entre ambos polímeros; las bandas que difieren se pueden atribuir al macromonomero del Acrisol TT-935.

Las bandas de absorción en las que presentan coincidencia ambos polímeros se presentan en la siguiente tabla:

Coincidencias		CH bend	CH bend	éter	éter	éter				Carbonilo ester	CH3 y CH2
Acrisol	753	851	945	1018	1161	1263	1389	1453	1474	1736	2985
copolímero	753	851	945	1018	1161	1263	1389	1453	1474	1736	2985
Diferencias	arom	arom			OE			Amino	arom		
Acrisol TT-935	516	580			1100			1600	1566	2539	3436
copolímero											

Tabla 1 Bandas de absorción del co polímero de ácido metacrílico y etil acrilato comparadas con las del ter polímero Acrisol TT 935

La comparación entre el co polímero de ácido metacrílico y etil acrilato y el Acrisol muestra en la tabla 1 que existe coincidencia en 11 picos de absorción, por lo que se puede concluir que el ter polímero esta compuesto mayoritariamente por ácido metacrílico y etil acrilato. Las bandas de absorción que difieren sugieren la presencia de un anillo aromático (banda en 580 cm^{-1}) presente en la molécula de polímero pero en una proporción muy baja. Así como la presencia de un grupo amino en 1600 cm^{-1} . También están presentes las bandas que vibran por presencia de grupos de óxido de etileno en el macromonomero.

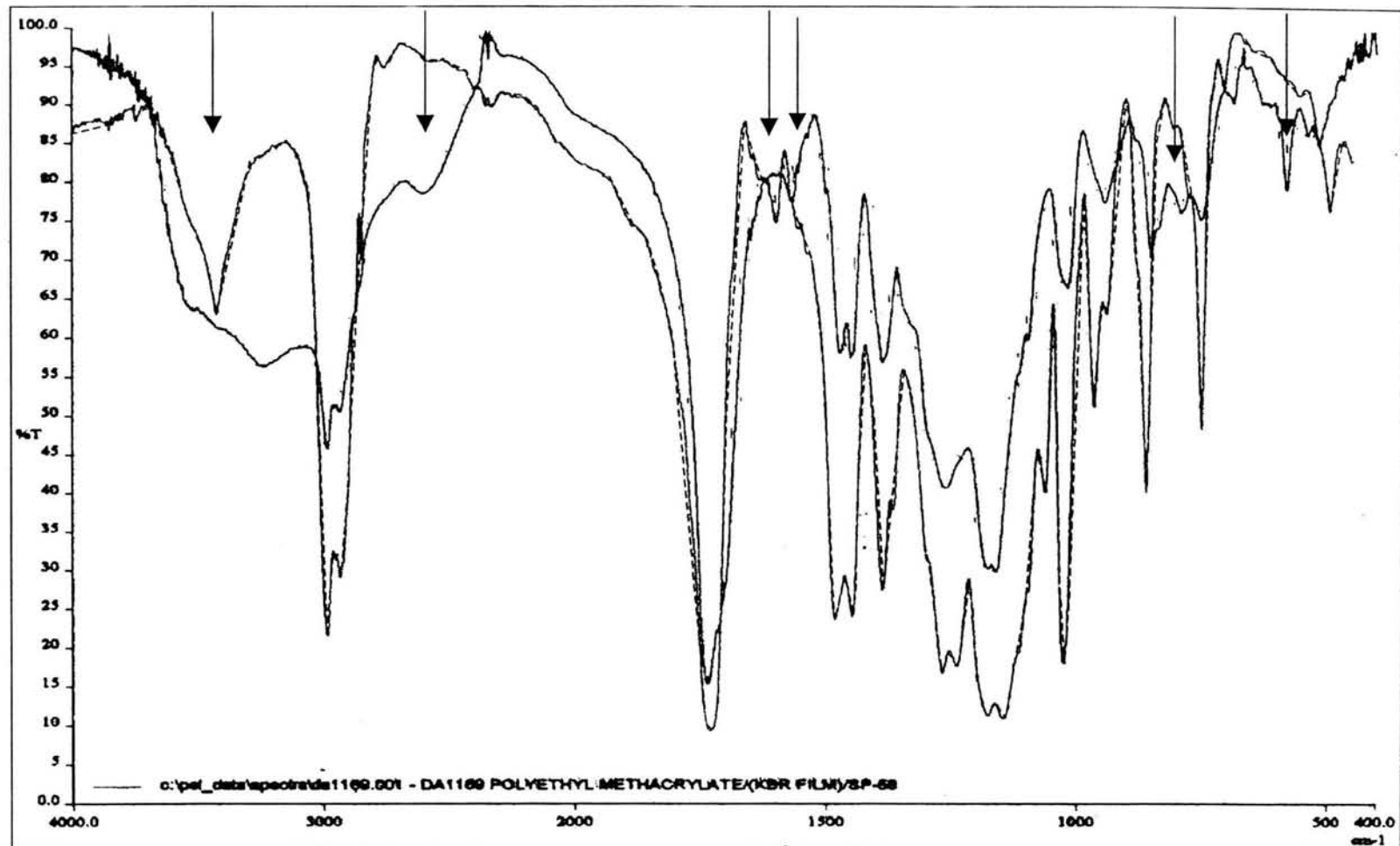


Figura 7 Espectros de Infrarrojo del Acrisol (en línea continua) y de un co-polímero de ácido metacrílico- etil acrilato(en línea discontinua). Con flechas se señalan las bandas de vibración donde difieren los espectros de infrarrojo.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En la figura 4 se aprecia el espectro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) donde se identificaron las señales que corresponden al polímero de ácido metacrílico y etil acrilato (bandas entre 4.5 -5.0 y bandas entre 0.75 y 1.25) y una banda característica de un derivado de nonil fenol etoxilado (banda en 3.75). No aparece el hidrógeno del ácido metacrílico debido a que la muestra fue alcalinizada para permitir que el polímero se disolviera.

Respecto al macromonómero la RMN proporciona evidencia importante sobre la estructura del mismo ya que la banda ubicada en 4.5 ppm no coincide con ninguna de las bandas del polímero de ácido metacrílico y etil acrilato. Por lo que al comparar esa banda con espectros de RMN se encuentra que coincide perfectamente con la banda representativa de derivados de nonil fenol etoxilados (Igepal). Lo cual corrobora el resultado obtenido en infrarrojo.

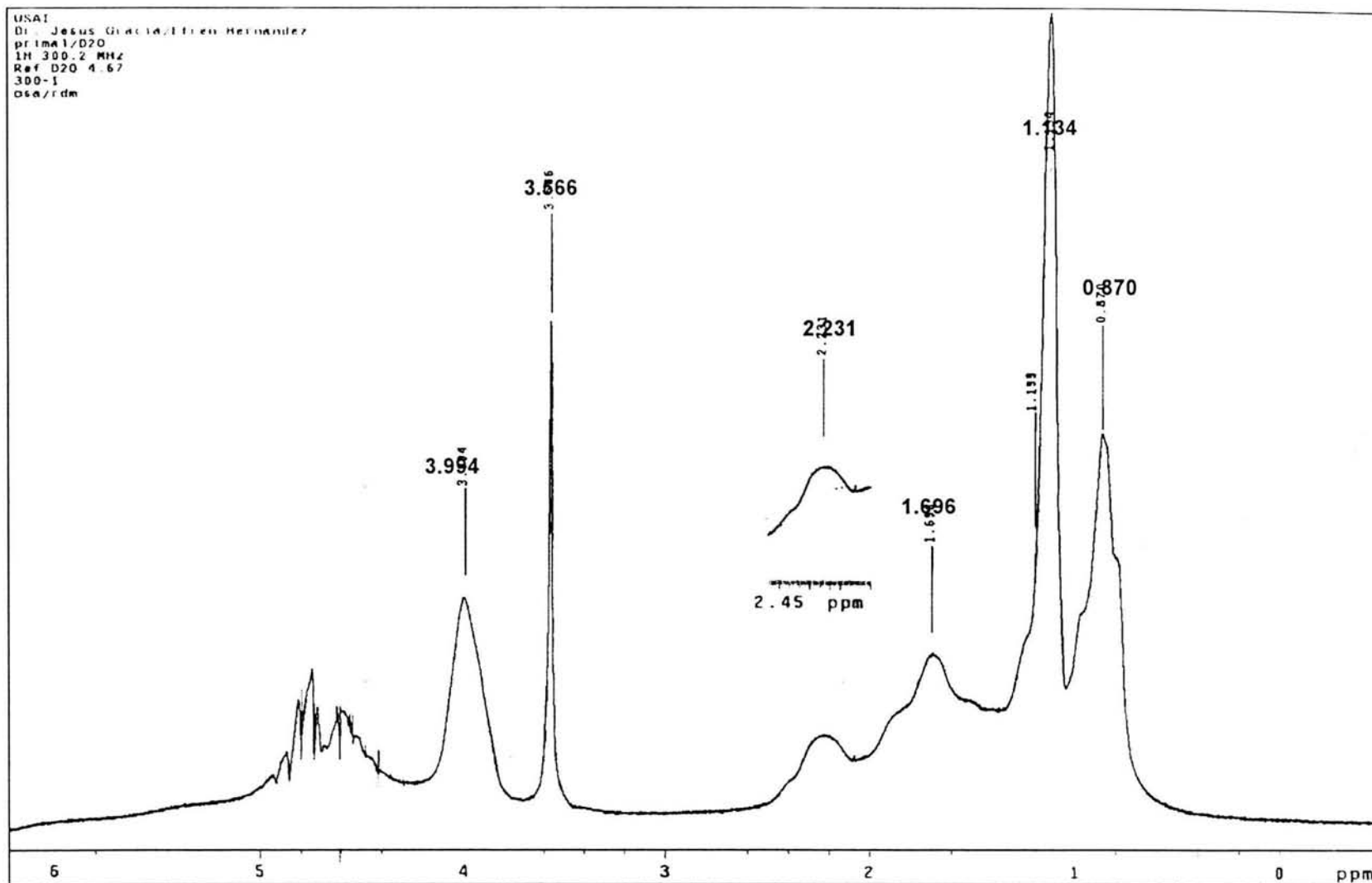


Figura 8 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear del Acrisol TT 935.

Titulaciones con KOH

En la figura 5 se muestran las titulaciones ácido base del Acrisol TT-935 a diferentes concentraciones de polímero y sus replicas. De estas curvas se obtiene información sobre el pH de cambio de fase o el punto donde se disuelve el polímero, pasando de una dispersión tipo látex a una solución transparente. También se puede obtener el punto de equivalencia y el pKa y por la forma de la curva se puede distinguir que se comporta como un ácido monoprótico.

Las titulaciones ácido base indican que el polímero se comporta como ácido monoprótico, ya que presenta un solo punto de equivalencia, en un pH de 9.5. El pKa se encuentra en un pH de 6.5. Y la transición de látex a solución de polímero se presenta cuando se ha ionizado menos del 20% de los grupos de ácido metacrílico presentes en la cadena de polímero. Con este porcentaje es suficiente para permitir la disolución del polímero a la fase acuosa.

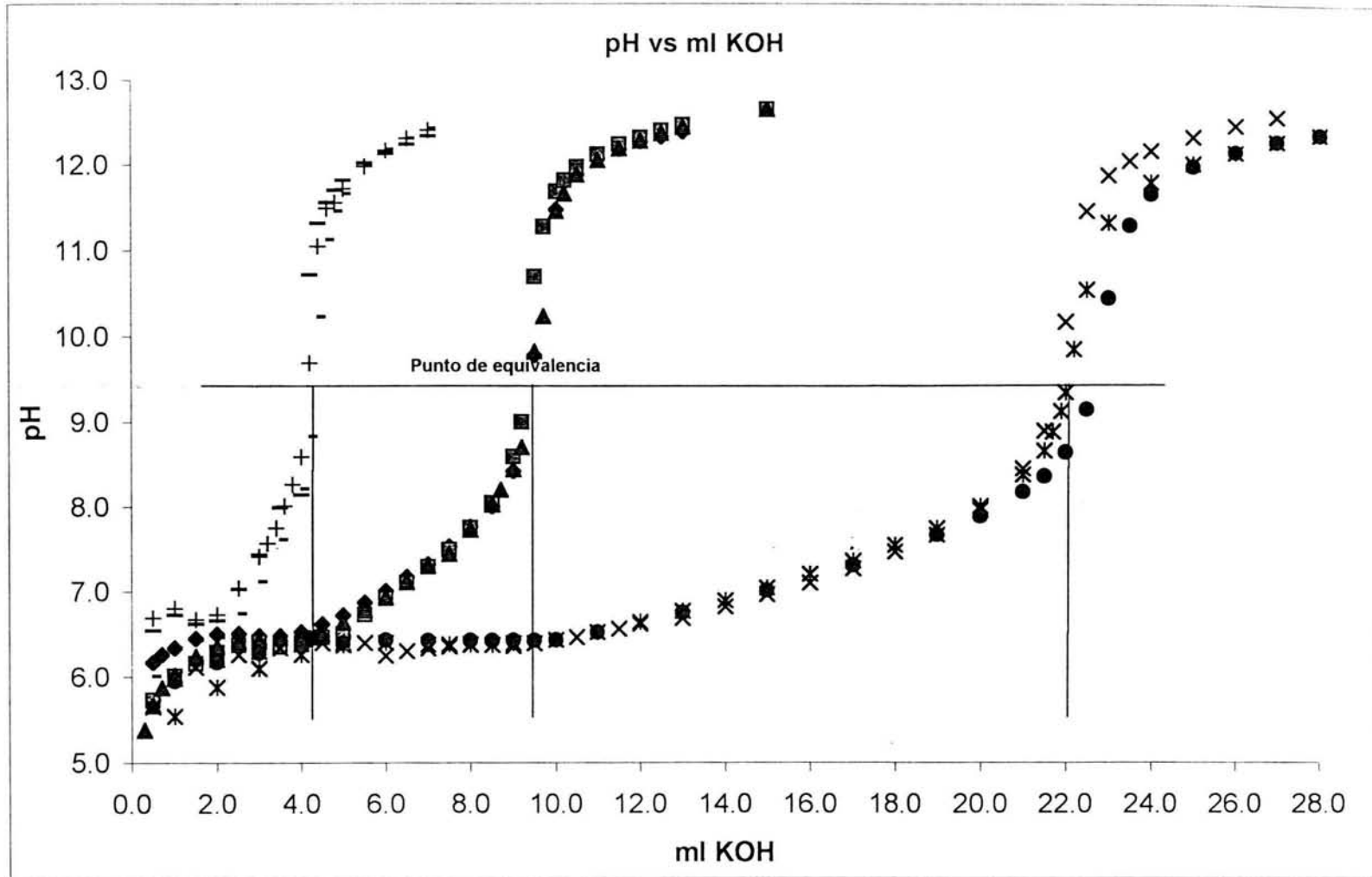


Figura 9: Titulaciones del Acrisol TT 935 utilizando diferentes cantidades de polímero por triplicado.
Cada símbolo representa una titulación independiente

Viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca del Acrisol TT-935 se determinó con un viscosímetro de Ostwald para obtener un estimado de radio hidrodinámico y su proximidad a la esfericidad. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6, en la cual se puede observar que a concentraciones menores a 0.020 g/dL la solución de polímero se comporta de manera lineal presentando una ordenada al origen muy cercana a cero y una pendiente de 5.1854. Este último dato es solamente el doble respecto al valor de referencia de 2.5 calculado por Einstein. Por lo que las partículas de polímero tienen en solución una conformación cercana a la esférica.

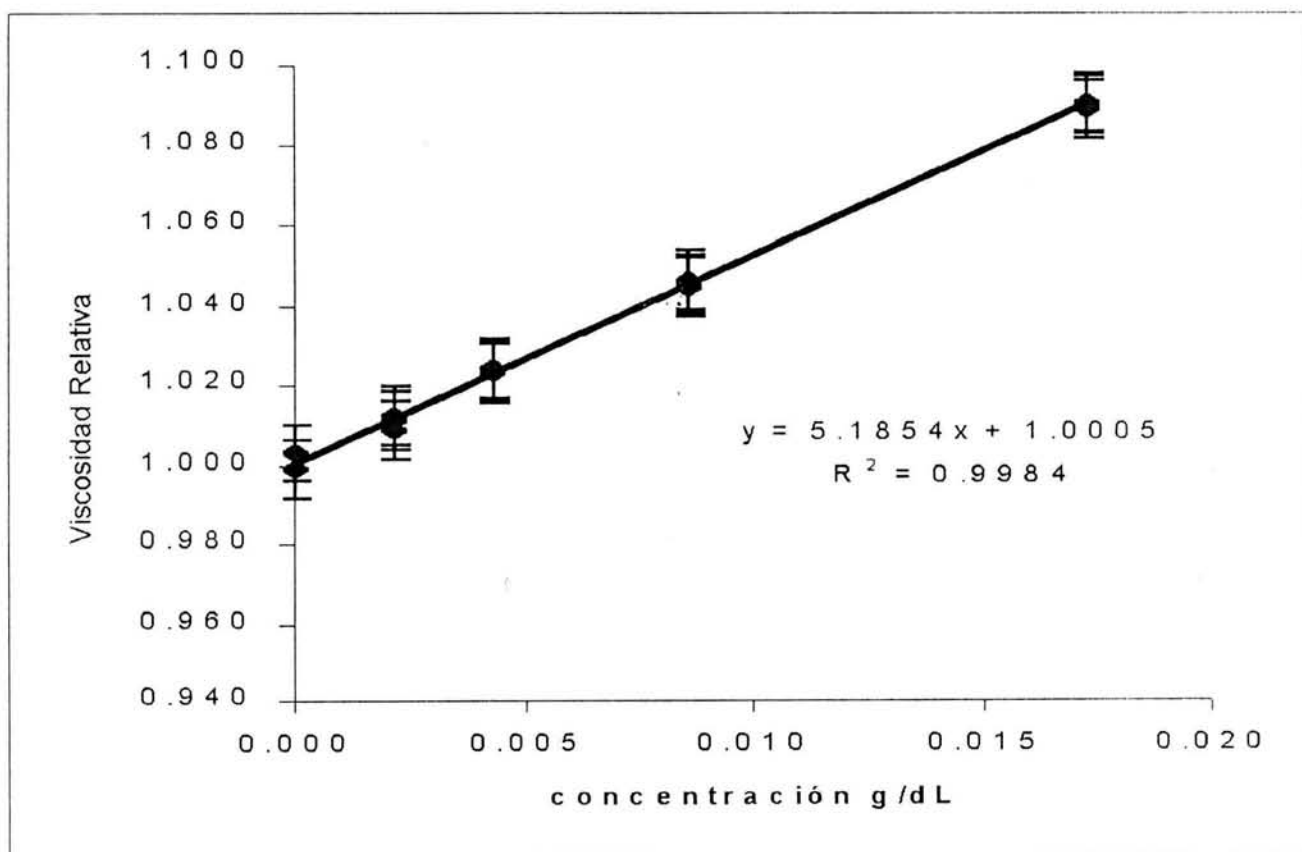


Figura 10 Viscosidad relativa contra concentración de Acrisol TT 935

Tensión Superficial de las Series homologas

Para estimar el número de óxidos de etileno presentes en el polímero se recurrió al análisis de tensión superficial de dos familias de tensoactivos convencionales nonil fenol etoxilado y lauril etoxilado presentando diferente número de óxidos de etileno. Para la familia de nonil fenol se seleccionaron tensoactivos con 4, 9, 10 y 35 moles de oxido de etileno (figura 7). Para la familia de lauril se seleccionaron tensoactivos con 4, 9, 10 y 23 moles de oxido de etileno (figura 8). La determinación se hizo en un tensímetro de volumen de gota automático, que garantizaba gran precisión y reproducibilidad en los resultados

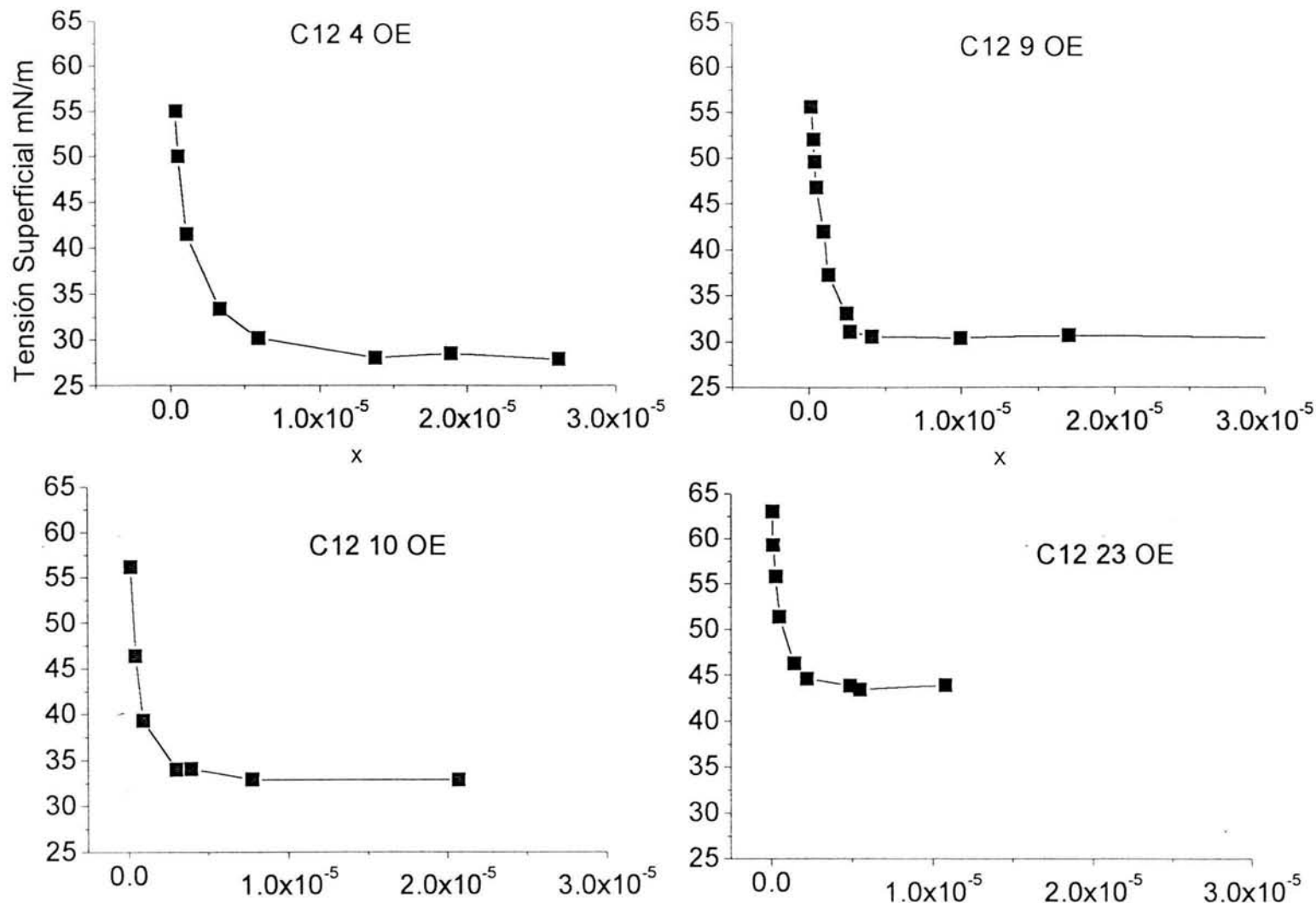


Figura 11 Tensión Superficial contra fracción mol de la serie homologa de lauril etoxilado C12 = $L_{a}x_{r}il N OE$ = número de óxidos de etileno. Se puede apreciar que la presencia de mayor número de óxidos de etileno provoca menor descenso en la tensión superficial.

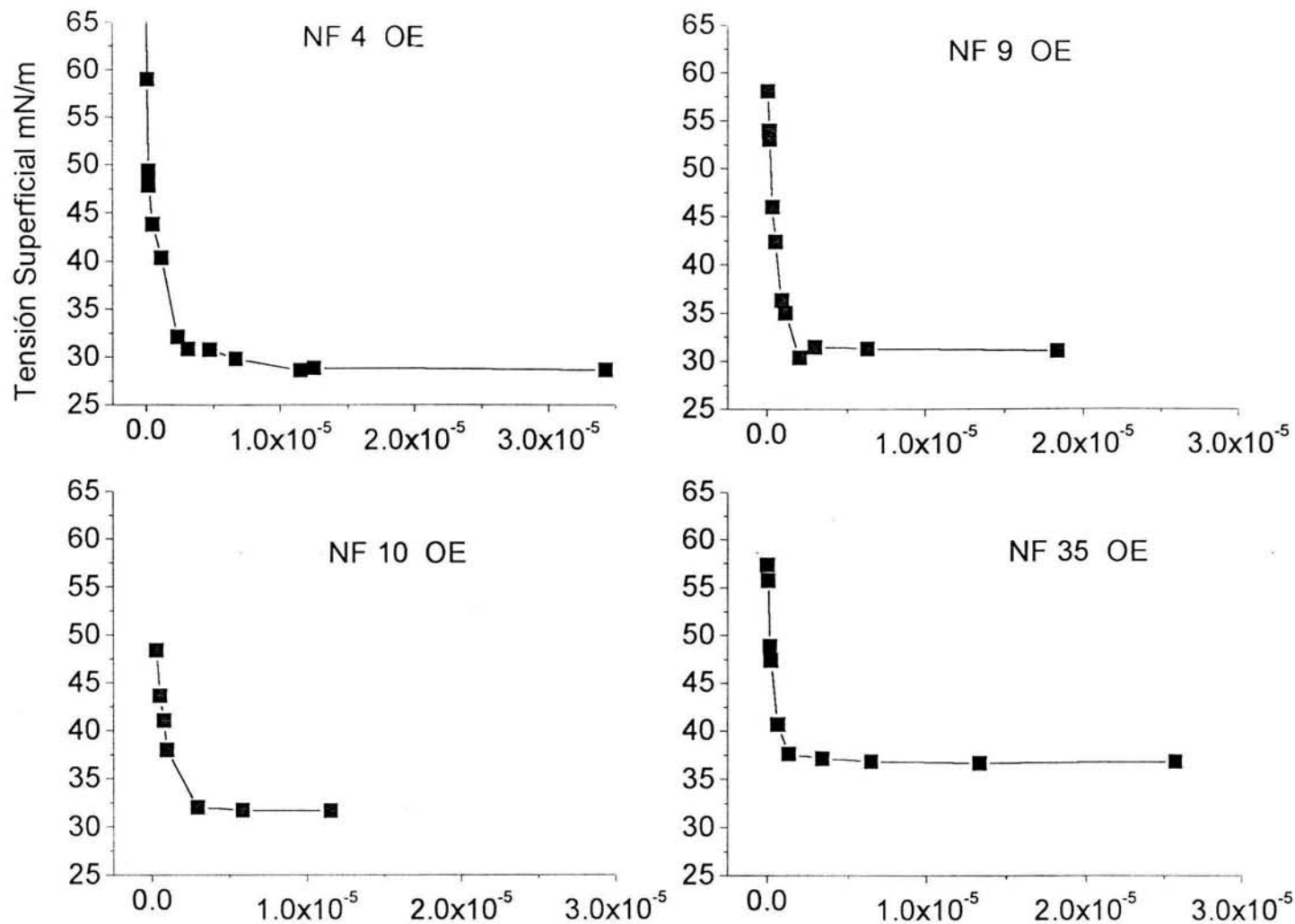


Figura 12 Tensión Superficial contra fracción mol de la serie homologa de nonil fenol etoxilado NF= Nonil Fenol N OE= número de óxidos de etileno. Se puede apreciar que la presencia de mayor número de óxidos de etileno provoca menor descenso en la tensión superficial.

Para estimar el número de óxidos de etileno presentes en el polímero se recurrió al análisis de tensión superficial para dos familias de tensoactivos convencionales nonil fenol etoxilado y lauril etoxilado presentando diferente número de óxidos de etileno. Para la familia de nonil fenol se seleccionaron tensoactivos con 4, 9, 10 y 35 moles de oxido de etileno (figura 11). Para la familia de lauril se seleccionaron tensoactivos con 4, 9, 10 y 23 moles de oxido de etileno (figura 12). La determinación se hizo en un tensímetro de volumen de gota automático, que garantizaba gran precisión y reproducibilidad en los resultados

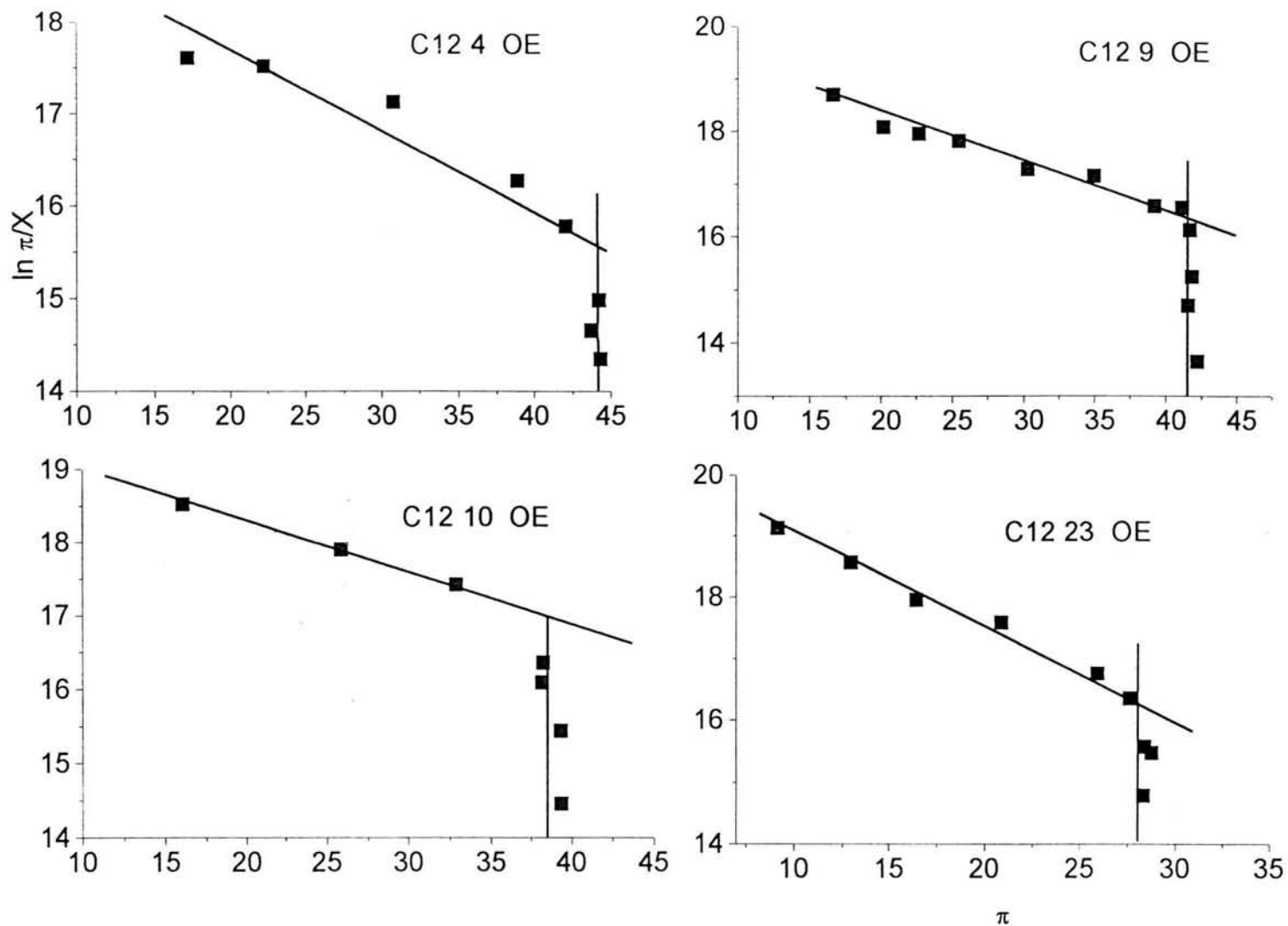


Figura 13: Comportamiento de la serie homologa de lauril etoxilado, $\ln \pi/X$ contra π

Utilizando el modelo de Volmer a los datos de la figura 11 se puede determinar con mayor exactitud la presión de saturación.

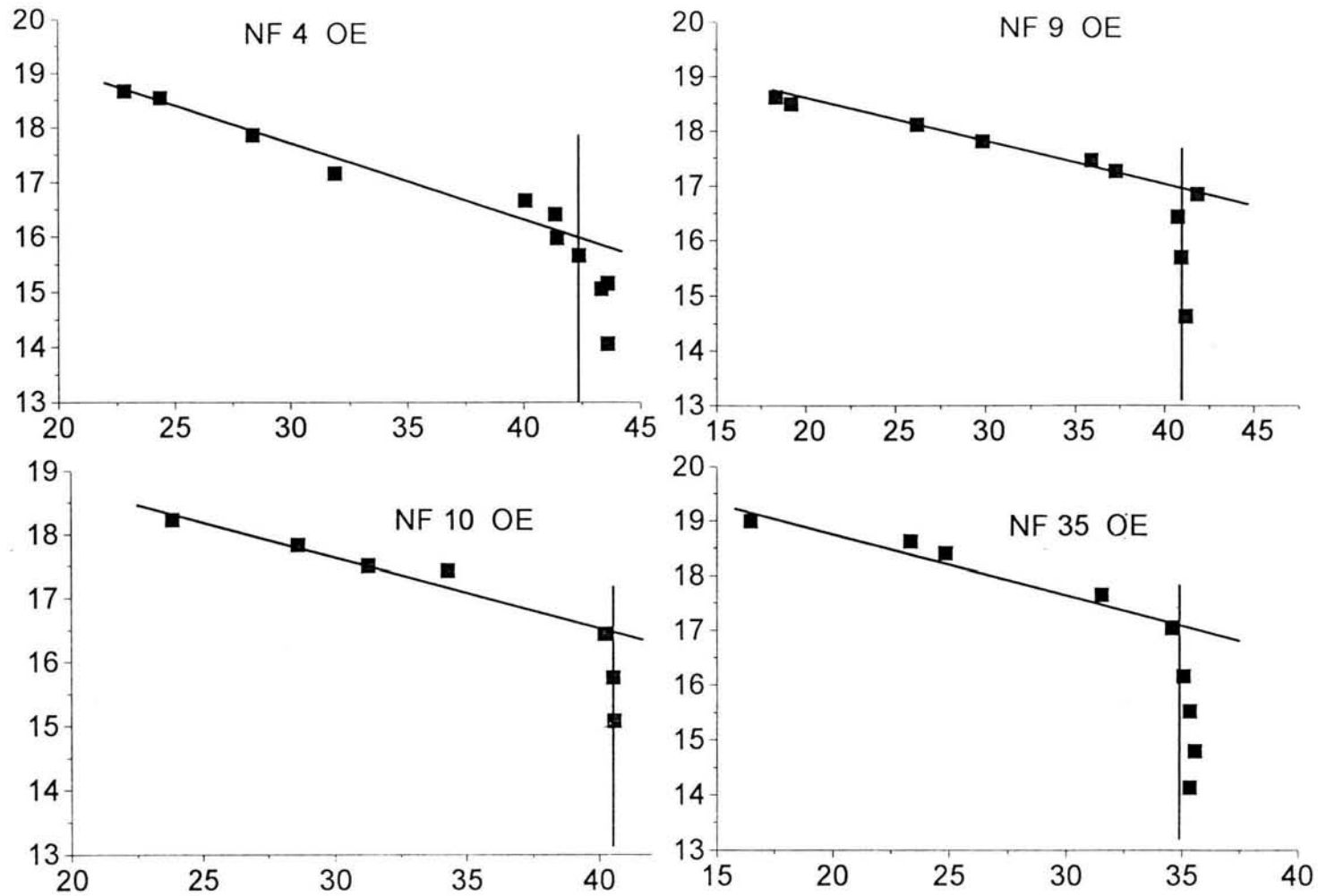


Figura 14: Comportamiento de la serie homologa de nonil fenol etoxilado, $\ln \pi/X$ contra π .

Utilizando el modelo de Volmer a los datos de la figura 12, se puede determinar con mayor exactitud la presión de saturación.

Traube comparo curvas de tensión superficial contra Ln de la concentración para series homologas y observo que la actividad superficial aumenta regularmente con respecto al aumento en el número de átomos de carbono en la familia homóloga. Existen estudios donde se muestra que el efecto de incorporar óxidos de etileno sobre un tensoactivo no modifica sustancialmente el área ocupada en la superficie. Pero si se puede observar que a medida que aumenta el número de óxidos de etileno la presión de saturación del tensoactivo va disminuyendo gradualmente. Utilizando este comportamiento, se obtuvo de los datos experimentales, la relación entre el número de óxidos de etileno y la presión de saturación para los derivados de lauril y de nonil fenol. Al analizar los resultados de las familias homologas se encontró mejor correlación en los derivados de nonil fenol(figura 13,14).

Al comparar los resultados obtenidos con el Acrisol con los resultados de los nonil fenoles se calculó el número de óxidos de etileno presentes en la molécula de Acrisol TT-935.

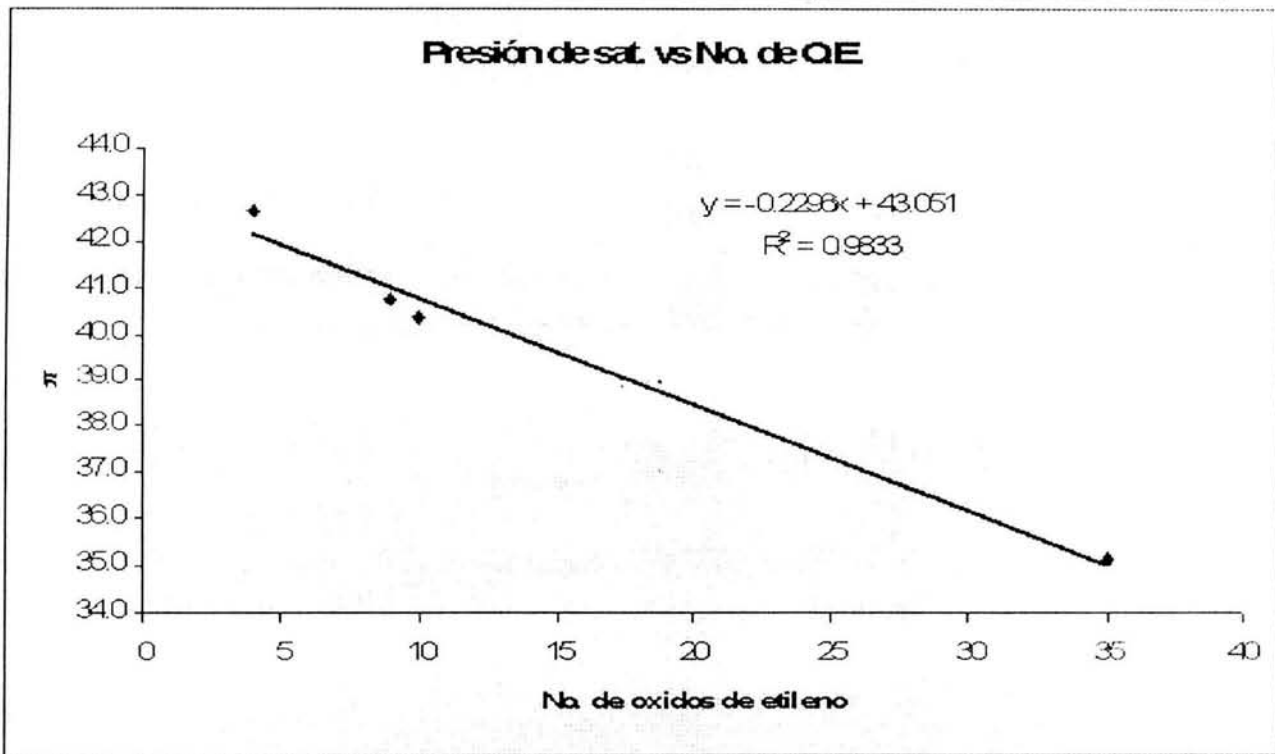


Figura 15: Presión de saturación contra número de óxidos de etileno NF's.

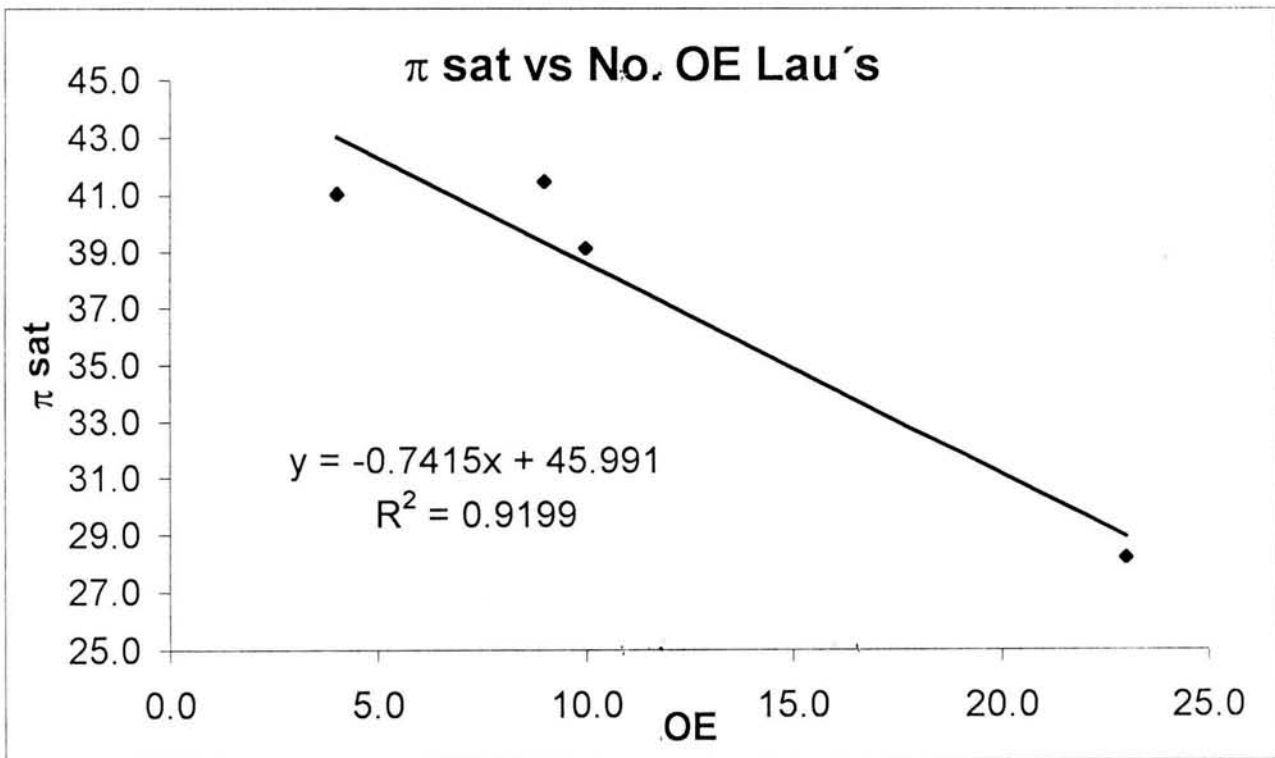


Figura 16: Presión de saturación contra número de óxidos de etileno Lauril's.

ADSORCIÓN DEL HMHEC SOBRE PARTICULAS DE NAPROXEN

Se estudió la adsorción preferencial de hidroxietil celulosa hidrofóbicamente modificada (HMHEC, Natrosol plus) sobre la superficie del naproxen un antiinflamatorio no esterooidal.(29,30) Este fármaco es el ácido (+) 6-metoxi- α -metilnaftalenacético, $C_{14}H_{14}O_3$ fue utilizado como modelo para estudiar el efecto de adsorción del HMHEC debido a sus características de solubilidad. A pH ácidos es prácticamente insoluble y a pH alcalino incrementa su solubilidad hasta cierto límite. Los datos cristalográficos del naproxen indican que su patrón de difracción de rayos X obtenido por la técnica de monocristal presenta un celda unitaria monoclinica (parámetros de celda "a" 13.3150(10), "b" 5.7765(4), "c" 7.8732(4) Å, y " β " 93.88(1)3) conformada por dos moléculas de naproxen en conformación antiparalela y el ángulo entre las moléculas de naproxen es de 5.2(2)°

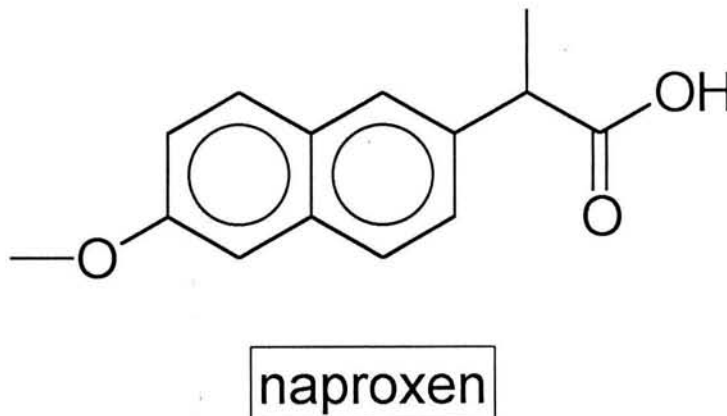


Figura 17 Estructura de la molécula de ácido (+) 6-metoxi- α -metilnaftalenacético.

Los resultados promedio de tensión superficial contra ln de la concentración en 5 experimentos de adsorción se presentan en la figura 14.*

* 43 Del estudio de adsorción de HMHEC sobre naproxen resultó en una tesis de licenciatura. Tesis de Ingeniería Química Adsorción de Hidroxietil Celulosa Modificada en Naproxen Carbajal Vargas Victor Rodolfo UNAM 2004.

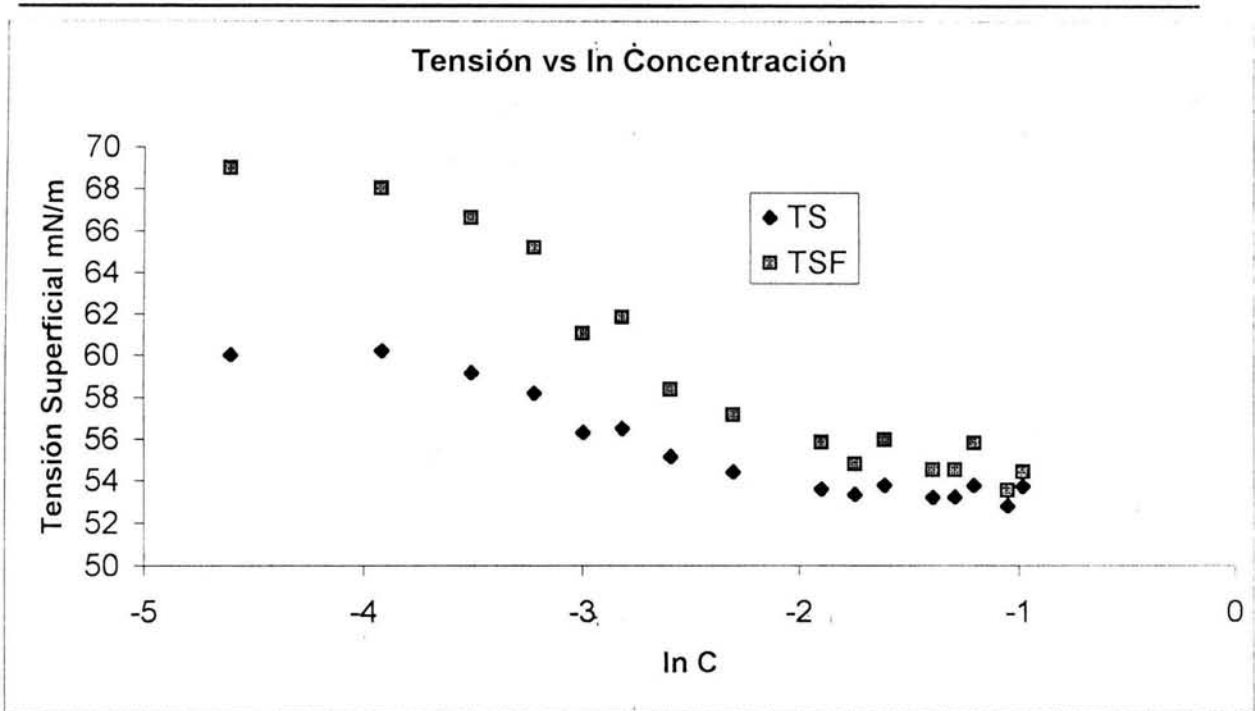


Figura 18: Tensión superficial contra logaritmo natural de la concentración de HMHEC. TS = solución de polímero sin fármaco, TSF = solución más fármaco en suspensión

Los resultados promedio de presión superficial contra ln de la concentración en 5 experimentos de adsorción se presentan en la figura 15.

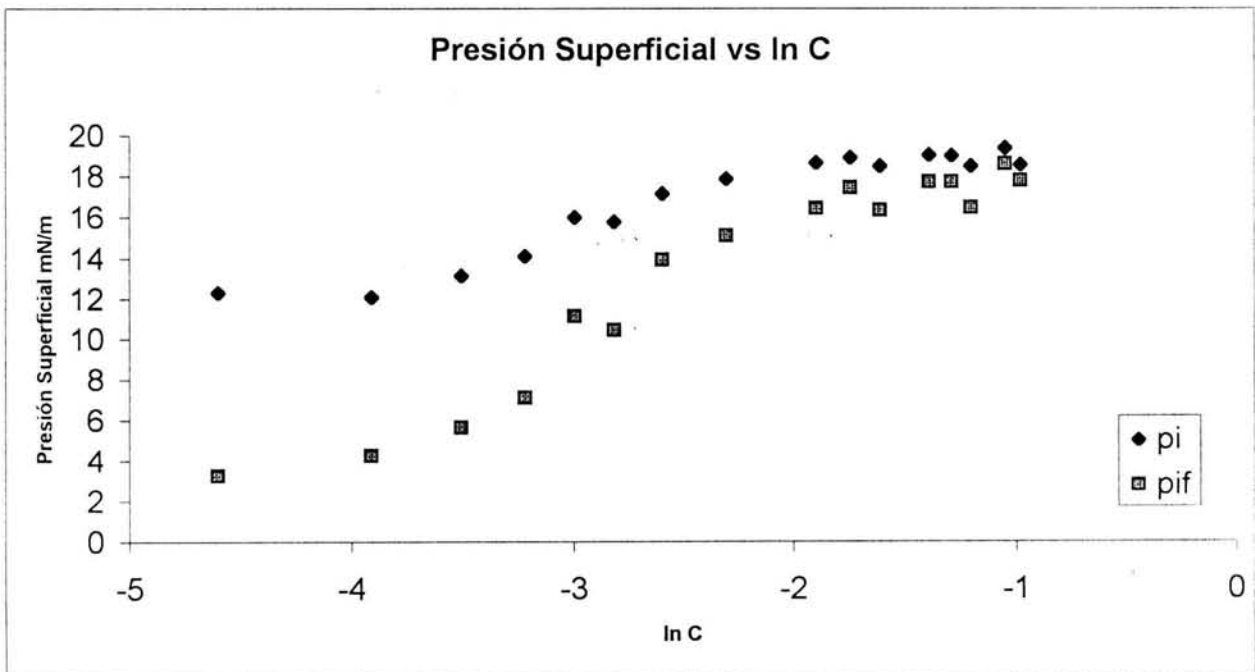


Figura 19: Presión Superficial contra ln de la concentración de HMHEC.

Utilizando la ecuación de estado de superficie desarrollada por Volmer se procedió a hacer el análisis de los resultados obtenidos durante los experimentos de adsorción. Los resultados promedio de $\ln(\pi/C)$ contra π en 5 experimentos de adsorción se presentan en la figura 16.

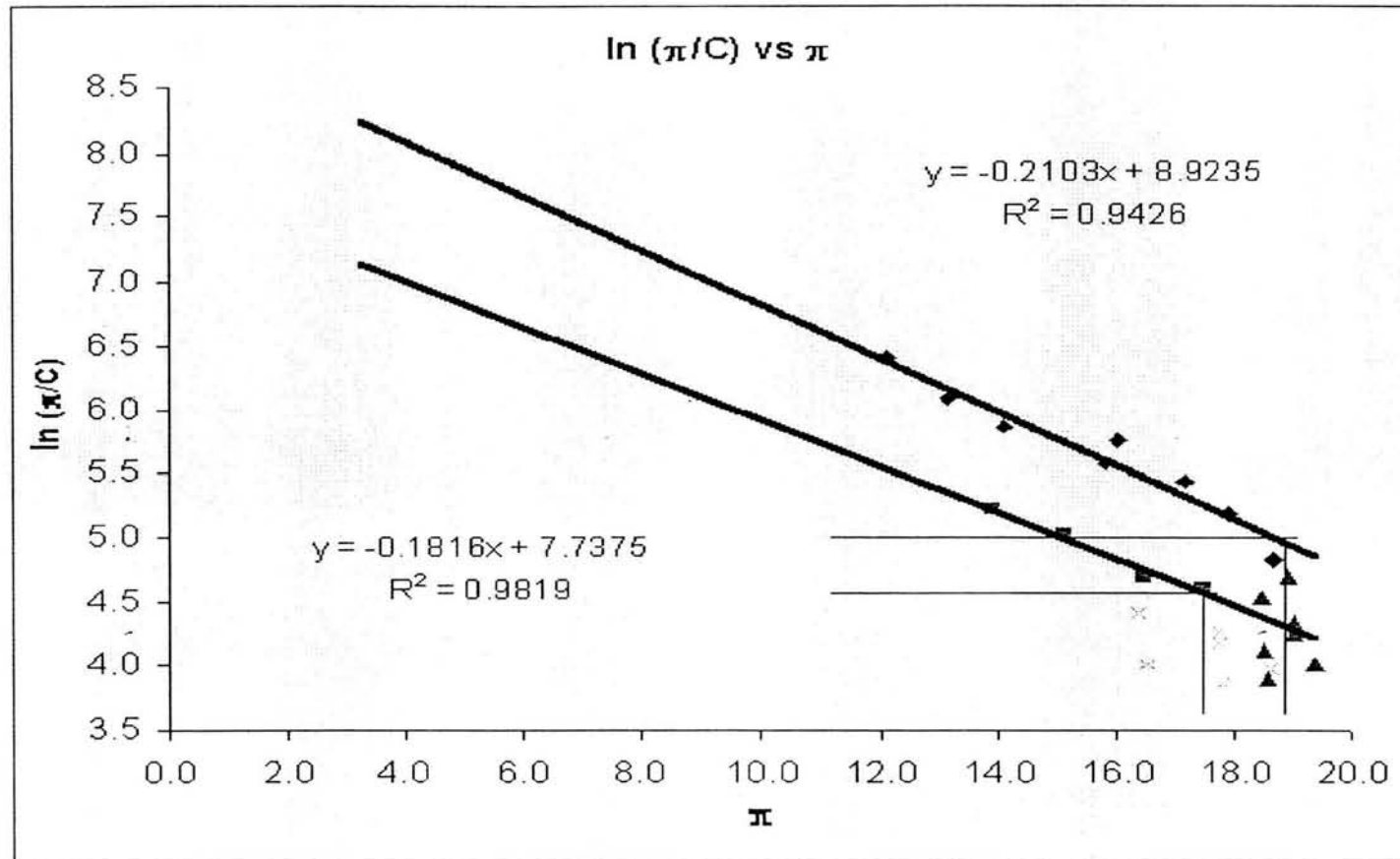


Figura 20: logaritmo natural de la presión superficial/ concentración de HMHEC $\ln(\pi/X)$ vs. presión superficial (π).

Capítulo 6 Discusión

El ejemplo clásico para una solución de tensoactivo son los increíbles cambios en las propiedades de bulto cuando un sistema alcanza la cmc. En el caso del Acrisol TT 935 se detectó la concentración de agregación crítica (cac), la presión superficial de saturación (π_{sat}) y la concentración superficial de saturación (Γ_{sat}). el polímero asociativo mostró un fenómeno de auto- asociación y formación de agregados. Este debe ser asociado con el término más general llamado "efecto solvofóbico" más que con el término de "efecto hidrofóbico" (4).

La idea de agregados moleculares, por supuesto, es común en sistemas de tensoactivos y ha sido sugerido desde hace mucho tiempo (5) para sistemas que no necesariamente incluyen tensoactivos. (6) Finalmente esto también se ha sugerido para polímeros asociativos.

Dilucidación de la estructura del ter polímero

De los datos de la que proporciona el proveedor se sabe que el Acrisol TT-935 es un derivado acrílico, que ha sido modificado hidrofóbicamente. Agregando a un co polímero de ácido metacrílico y etil acrilato un macromonomero que contiene una región hidrofóbica y otra región con cierto número de óxidos de etileno.

El esclarecimiento de la estructura del Acrisol TT-935 requirió de diferentes métodos analíticos, inicialmente se utilizó FTIR y RMN para determinar los grupos funcionales presentes en el polímero y comparación con espectros reportados en la literatura.

Del análisis del espectro de infrarrojo y de RMN se puede afirmar que el Acrisol TT-935 es un ter-polímero compuesto por ácido metacrílico, etil acrilato y un macromonomero en baja proporción que probablemente contiene una porción hidrofóbica desconocida y un número indefinido de óxidos de etileno. Esta porción hidrofóbica confiere al polímero las propiedades de tensoactivo en solución y capacidad para formar asociaciones tipo micela. El macromonomero presenta una región hidrofóbica que se caracterizo mediante las determinaciones de tensión

superficial de equilibrio y utilizando la ecuación de estado de superficie desarrollada por Volmer. Por otra parte el macromonómero también incluye una región hidrofílica con óxidos de etileno. Para estimar el número de óxidos de etileno presentes en el macromonómero se hizo un estudio de tensión superficial en dos familias homologas (derivados de lauril etoxilada y derivados de nonil fenol etoxilado). Lo cual confirmó la estructura del macromonómero. Y finalmente proponer la conformación del ter-polímero y comparar con la estructura propuesta por Jenkins (7-15)(figura 21).

Con los resultados de las titulaciones y mediante un balance de materia, se hizo una aproximación sobre el porcentaje de macromonómero presente y sobre la conformación del polímero.

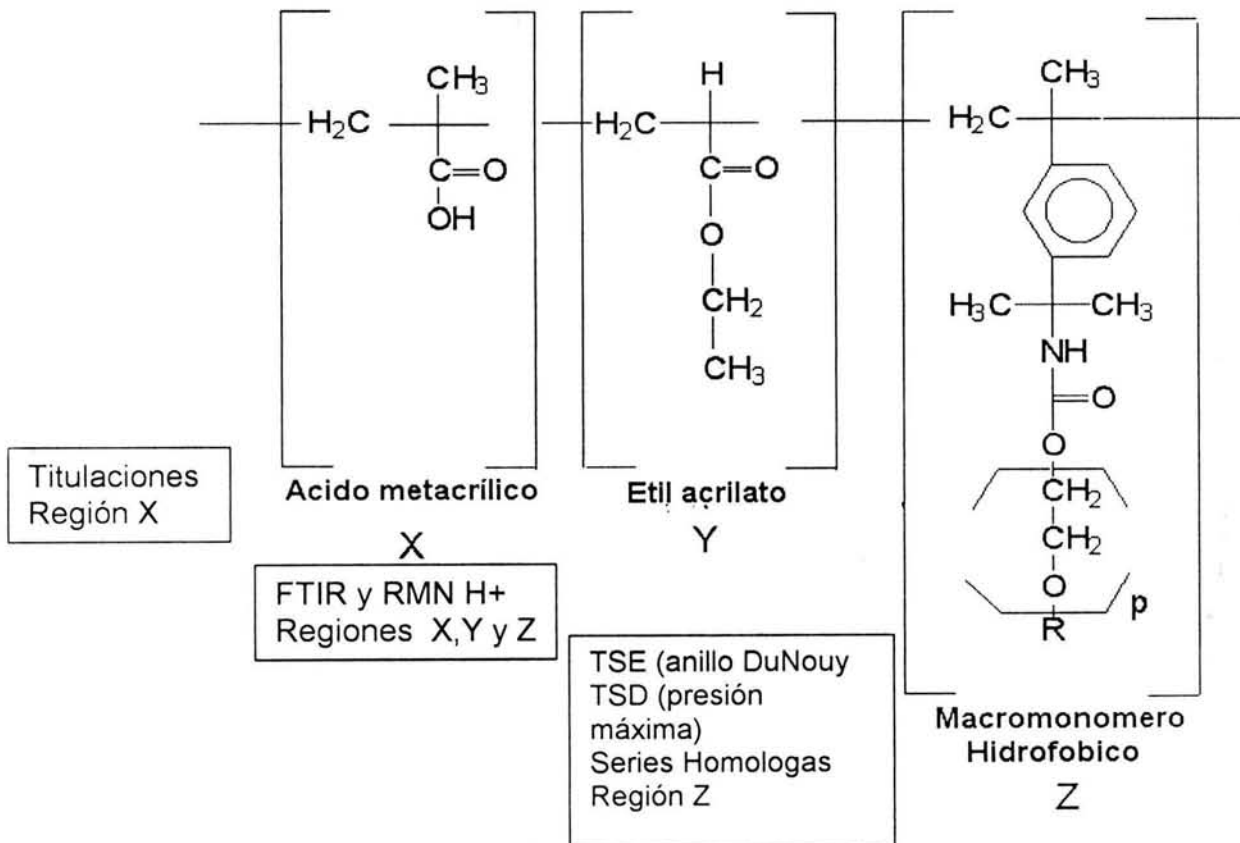


Figura 21 Estructura típica para un ter-polímero tipo HASE. Y análisis utilizados para estudiar cada región del ter polímero

Titulaciones

Diferentes muestras del polímero fueron tituladas potenciométricamente con una solución 0.425 N de KOH. Los volúmenes en el punto de equivalencia fueron obtenidos mediante el siguiente procedimiento: Se calculó la primera derivada de los puntos experimentales de pH vs. Volumen del titulante y posteriormente se ajustaron los datos de la primera derivada a un modelo Gaussiano (utilizando el programa "Origin 5.0"). Con esta representación se conoce el punto de inflexión con mayor precisión y la incertidumbre en el volumen (X_c), los resultados se presentan en las figuras 22 a, b, y c.

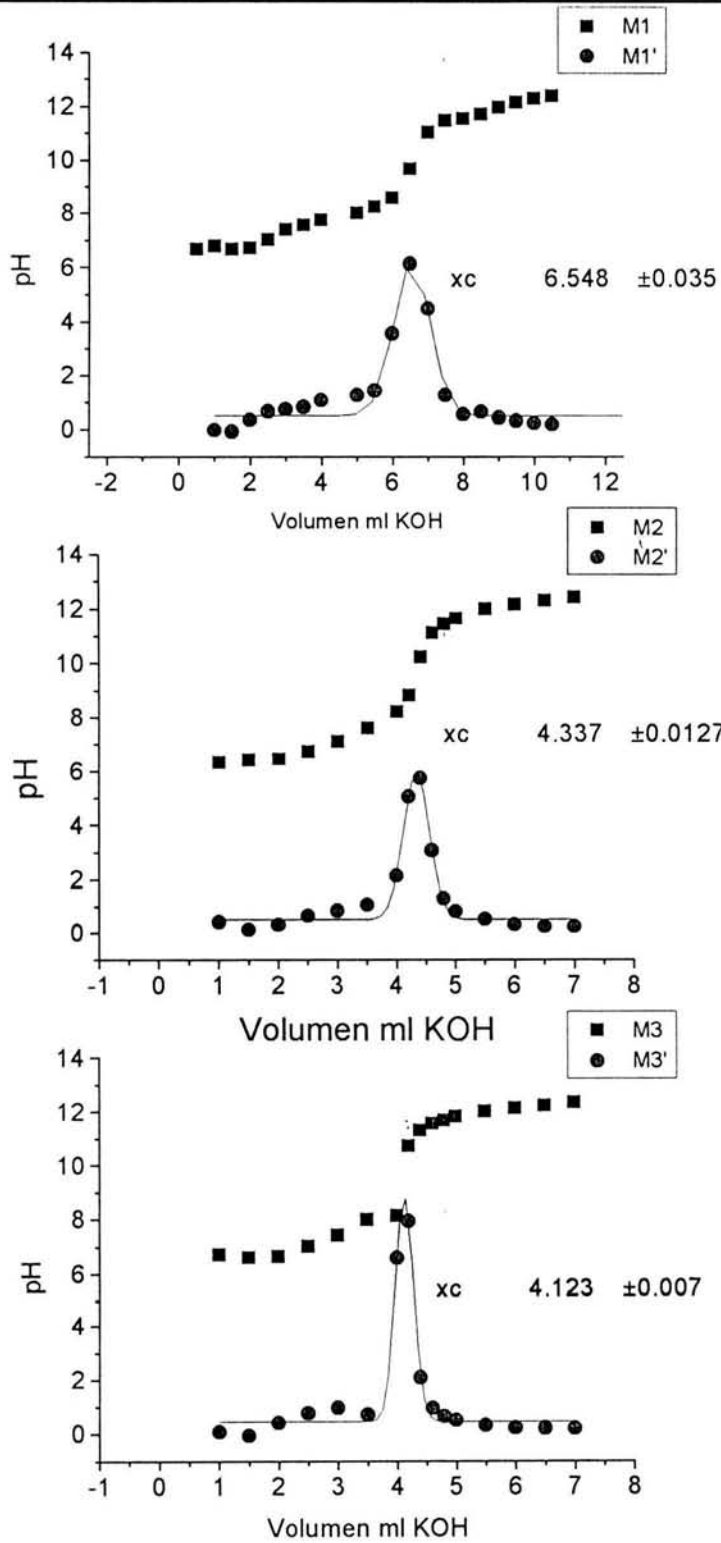


Figura 22 a Determinación de los volúmenes del punto de equivalencia. Muestras 1-3

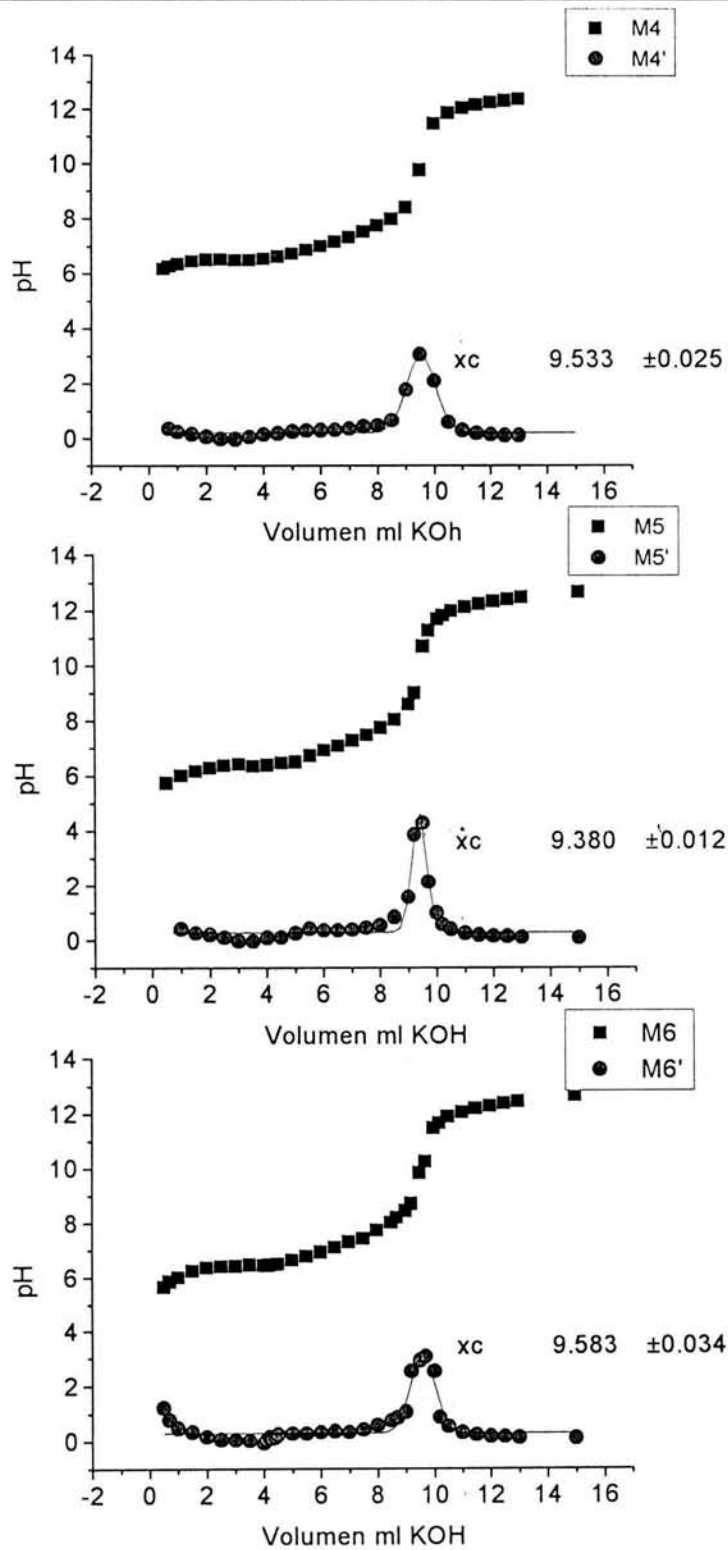


Figura 22 b Determinación de los volúmenes del punto de equivalencia. Muestras 4-6

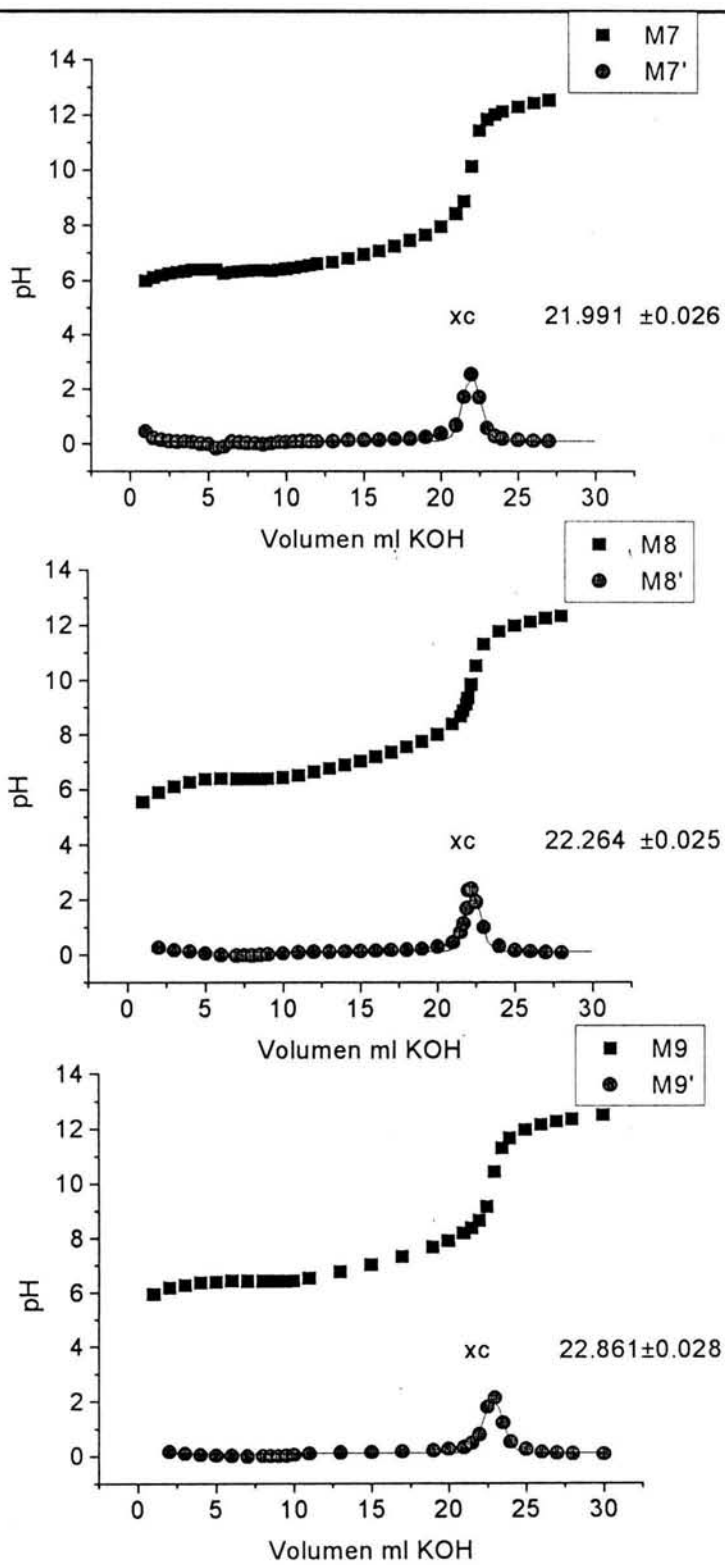


Figura 22 c Determinación de los volúmenes del punto de equivalencia. Muestras 7-9.

La tabla 2 muestra la cantidad en gramos de suspensión de polímero empleada en cada caso (dispersión con 29.39% de sólidos), el volumen de KOH necesario para alcanzar el punto de equivalencia, el número ácido (# Ac) y la masa molar mínima (PM_{min})

Mta.	Polímero(g*)	ml KOH	# Ac	PM_{min}
1	1.1745	4.22	0.1006	192.46
2	1.1939	4.37	0.1042	188.93
3	1.1224	4.12	0.0982	188.39
4	2.6261	9.53	0.2273	190.56
5	2.5671	9.38	0.2237	189.26
6	2.617	9.58	0.2285	188.91
7	5.9939	21.99	0.5244	188.49
8	6.092	22.26	0.5308	189.25
9	6.2703	22.86	0.5451	189.68
			Promedio	189.55
	*g de dispersión		Desv. Est.	1.27
		Promedio mta 7-9		189.14
		Desviación 7-9		0.60

**Nota: Son los datos con mayor confiabilidad.

Tabla 2 Cantidad de Acrisol TT-935 utilizada, ml gastados de KOH 0.425 N, Número ácido #Ac.

El volumen gastado por la concentración del titulante (0.425 N), por el PM del KOH (56.11) genera la columna # Ac expresando la cantidad en gramos de KOH utilizados.

DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLECULAR DEL ACRISOL TT 935

La masa molar mínima del ter polímero, puede estimarse mediante la propuesta límite (considerando solo la presencia de un mol del grupo carboxilo, $n_i \rightarrow 1$).

$$M_p = n_i M_i + n_j M_j + n_k M_k$$

Donde n indica el número de moles y M la masa molar, respecto al monómero de i= ácido metacrílico, j= etil acrilato y k = macromonómero. Y M_p corresponde a la masa molar promedio del ter polímero.

$$\text{Si } n_i \rightarrow 1 \text{ entonces } n_j \rightarrow C n_i$$

Donde λ es una constante: múltiplo o submúltiplo de n_i independiente de la masa molar y que determina la proporción existente entre el número de grupos de ácido metacrílico y el número de grupos de etil acrilato. Si además el macromonómero se encuentra en pequeña proporción en relación con los grupos anteriores, tenemos que la masa molar promedio en primera instancia depende del número de grupos acrílicos.

$$n_i M_i + n_j M_j \gg n_k M_k \approx M_p$$

En el límite cuando $n_i \rightarrow 1$ entonces $n_k \rightarrow 0$ y la propuesta se reduce a

$$M_p \approx n_i M_i + n_j M_j$$

entonces la masa molar mínima M_p permite identificar la relación entre ácido metacrílico y etil acrilato (λ) por lo que la determinación del número de ácido

$$M_p = M_i + \lambda M_j$$

mediante la siguiente relación estequiométrica



El número de ácido (#AC), se puede determinar experimentalmente por titulaciones, ver figuras 2a, b, c.

$$\#AC = 56.11 \cdot m_M / M_p \cdot m_{KOH}$$

Donde m_M y m_{KOH} , representan los gramos de polímero y potasa respectivamente.

De los datos de la tabla 1 se observa que la menor dispersión de datos se presenta en las muestras 7-9 por lo que utilizando únicamente estos datos se obtiene el valor promedio de M_p ($643.56 \cdot 0.2939$) = 189.14 que comparado con la suma de M_i y M_j = 186.207, revela que $\lambda = 1$ y que la proporción de ácido metacrílico y etil acrilato es 1:1.

Con esa consideración y los datos de las titulaciones ácido-base se puede calcular que la proporción de macromonomero presente en el polímero estudiado es de 1.55 %. Lo cual coincide con los reportes en la literatura donde el macromonomero está presente entre 0.5 y 5.0%(7). Y si la masa molar del macromonomero depende básicamente del aporte del nonil fenol y del número de óxidos de etileno. Entonces podemos estimar la masa molar del Acrisol TT-935.

Considerando la aportación de un tensoactivo con 45 a 50 OE entonces el macromonómero tendrá una masa molar de 2500, además un tensoactivo con ese número de óxidos de etileno provoca una presión de saturación parecida a la del asociativo y aunado a la aportación del 1.55% a la masa total del polímero entonces el PM estimado del ter polímero Acrisol TT-935 será de 160,000.

Viscosidad Intrínseca

Cuando se suspenden esferas en un líquido, la viscosidad se incrementa, a dilución infinita, cuando las interacciones entre las esferas pueden ser despreciadas, la viscosidad aumenta de manera proporcional a la fracción volumétrica (x_{vol}) ocupada por las esferas.(16)

Así

$$\eta = \eta_o * (1 + ax_{vol})$$

Donde η es la viscosidad de la suspensión, η_o es la viscosidad del solvente puro. De acuerdo a Einstein (Ann. Phys 1906,19,289) la constante $a = 2.5$.

Para el caso de polímeros se pueden considerar como madejas con solvente incluido en su interior y que dependiendo del valor de viscosidad intrínseca se consideran cercanas a la forma esférica o deformadas en alguno de sus radios. El resultado obtenido por viscosidad intrínseca indica que a dilución infinita el polímero sigue la ecuación propuesta por Einstein (Fig. 6) y si se considera que una pendiente de 2.5 tiene un comportamiento hidrodinámico semejante al de una esfera entonces el Acrisol TT-935 no se puede considerar esférico pero si sigue un comportamiento cercano al de una esfera. Jenkins(17) hizo estudios de viscosidad intrínseca utilizando polímeros asociativos donde muestra que la presencia de sales obliga al macromonomero a "ocultarse" en el polímero presentando un comportamiento muy semejante al de una esfera por efecto de la fuerza iónica del medio. Los resultados de la literatura indican que el macromonomero junto con la cadena de polímero tienden a tomar una conformación más esférica ya que esta le permite al polímero evitar las fuerzas repulsivas generadas entre la cadena hidrofóbica del macromonomero y el creciente número de iones en solución. Como consecuencia el radio hidrodinámico del asociativo se reduce y a medida que el

macromonomero no esta expuesto al seno de la solución disminuye dramáticamente el efecto de asociación del polímero, esto se ha podido observar también en otros reportes de la literatura. Por el contrario la adición de tensoactivos tiende a favorecer la expansión del macromonomero y la formación de un mayor número de asociaciones y como consecuencia un aumento en la viscosidad. Estos factores pueden ser balanceados para obtener el comportamiento deseado del polímero. Y adaptarlo a diferentes aplicaciones.(18-28) En el caso del Acrisol TT 935 el valor obtenido por viscosidad intrínseca es cercano al que se presenta cuando la molécula tiene forma esférica.

- ✓ Mediante FTIR y RMN se estudió el tipo de grupos funcionales y monómeros que constituyen al polímero. Proponiendo la presencia de ácido metacrílico y etil acrilato como componentes mayoritarios y la presencia de óxidos de etileno y de un anillo aromático en bajas concentraciones.
- ✓ Las titulaciones potenciométricas permitieron determinar que el $pK_a = 6.7$, que el comportamiento es de un ácido monoprótico y que mediante un balance de masa se calculó un PM mínimo de 189.14 con una aportación del macromonomero de 1.55 % en peso.
- ✓ Las determinaciones de tensión superficial estática mostraron que el Acrisol presenta una presión de saturación de 332 mN/m y un área transversal molecular de 37.4 nm. Lo cual evidencia que en la molécula de Acrisol solo es posible la presencia de un macromonomero y que comparándolo con reportes de la literatura el tensoactivo es muy probable que tenga un grupo hidrofóbico como el nonil fenol etoxilado.
- ✓ Estimar la longitud de la cadena de óxidos de etileno presentes en el macromonomero. Esto mediante una extrapolación de la presión superficial en función del número de óxidos de etileno para la familia de los nonil fenol etoxilados. Proponiendo la presencia de 48 oxido de etileno en el

macromonomero. Y en consecuencia una masa molar del macromonomero de 2500.

- ✓ Finalmente se concluye que se tiene un ter-polímero constituido principalmente por ácido metacrílico y etil acrilato y que el macromonomero presenta una modificación hidrofóbica a partir de nonilfenol etoxilado el cual presenta aproximadamente 48 grupos de oxido de etileno. La masa molar aproximada del polímero es de 160,000.
- ✓ Las lecturas de viscosidad intrínseca mostraron que el polímero tiende a presentar una conformación cercana a la esférica.

Adsorción HMHEC-Naproxen*

En la figura 18 y 19 se puede apreciar que la presencia del naproxen en las soluciones con polímero asociativo presenta un desplazamiento hacia arriba de la tensión superficial indicando que cierta cantidad de material que originalmente difundía hacia la interfase líquido/aire, en presencia del sólido, ahora se adsorbe en la interfase sólido- líquido.

En la figura 20 al graficar logaritmo natural de presión superficial/concentración contra el logaritmo natural de la presión superficial se puede evaluar la cac para el asociativo y se puede apreciar que la presencia del fármaco provoca que el valor de cac se desplace y se requiera mayor cantidad de polímero para poder iniciar el proceso de agregación, lo cual puede atribuirse a la cantidad de celulósico que se adsorbió en la superficie del sólido.

En la figura 20 se emplea la ecuación de estado de superficie de Volmer. Esta representación permite evaluar las propiedades de superficie del polímero y como se modifican estas al estar presente el fármaco.

* 43 Del estudio de adsorción de HMHEC sobre naproxen resultó en una tesis de licenciatura. Tesis de Ingeniería Química Adsorción de Hidroxietil Celulosa Modificada en Naproxen Carbajal Vargas Victor Rodolfo UNAM 2004.

Los resultados obtenidos de la ecuación de Volmer se presentan en la tabla 1.

	pendiente	ordenada	π_{sat}	CAC	Ln CAC
Sin/fármaco	0.2103	8.9235	18.843	0.151	-1.888
Con/fármaco	0.1806	7.7375	17.449	0.215	.1.537

Si se calcula la cantidad de polímero adsorbido en la superficie del sólido sobre la base de la cantidad de material necesario para alcanzar nuevamente la CAC entonces la diferencia en el valor de CAC permite calcular que para un gramo de sólido se requieren 0.064 g de Natrosol Plus (HMHEC).

El uso de este procedimiento permite de manera fácil el recubrimiento de fármacos en estado sólido garantizando mediante mediciones de tensión superficial el grado de avance en el proceso de adsorción sobre la superficie del sólido.(31-37)

Como gran cantidad de fármacos presentan superficies hidrofóbicas el número potencial de fármacos susceptibles de recubrirse mediante este procedimiento es muy amplio.

Además de que el proceso puede controlarse de manera que la cantidad de polímero que se adsorbe sobre la superficie puede regularse en la medida que se requiera.

En la práctica este procedimiento puede utilizarse para recubrir fármacos y desarrollar presentaciones capaces de controlar la liberación del fármaco mediante el proceso de desorción del polímero de la superficie del sólido.(38-41)

Si el sólido con el polímero adsorbido se mantiene en el medio de suspensión, el mecanismo que controla la salida de fármaco dependerá fundamentalmente de la velocidad de desorción del polímero de la superficie del sólido y de la velocidad de difusión del polímero una vez que se ponga en contacto con una solución receptora.

Capítulo 7 Conclusiones

1. El Acrisol TT 935 no presenta actividad superficial mientras se encuentra en forma de dispersión tipo látex.
2. Las propiedades de superficie del Acrisol TT-935 obtenidas por TSD y TSE permiten considerarlo un tensoactivo de masa molar elevada, pero con un comportamiento semejante al de un tensoactivo típico.
3. Los resultados del Acrisol TT-935 obtenidos utilizando la ecuación de estado de Volmer sugieren fuertemente que el polímero solamente presenta un grupo hidrofóbico unido a la cadena central del polímero
4. Los análisis espectroscópicos (FTIR y RMN) muestran que el asociativo esta constituido principalmente por grupos de ácido metacrílico y etil acrilato y que están presentes grupos funcionales que se atribuyen al macromonomero.
5. Los resultados de las titulaciones potenciométricas muestran que el polímero se comporta como ácido monoprótico, que tiene un punto de equivalencia a un pH de 9.5, que el pKa se encuentra a un pH de 6.7 y que el pH de cambio de fase se encuentra a un pH de 6.3. Además permitieron estimar la proporción entre el número de grupos de ácido carboxílico y etil acrilato presentes en el polímero.
6. La conformación del Acrisol TT 935 a dilución infinita se aproxima a una esfera y sigue el modelo propuesto por Einstein para viscosidad intrínseca.
7. Las determinaciones de tensión superficial con familias homologas permitieron estimar que el polímero tiene un macromonomero que cuenta con 45-50 moles de óxido de etileno presentes en él, que el grupo

hidrofóbico esta constituido por nonil fenol. Y sumado al balance de materia calculado con los datos de las titulaciones, permite proponer que el Acrisol TT 935 tiene aproximadamente una masa molar de 160,000 Da.

8. El tiempo que requiere el Acrisol TT 935 para alcanzar el equilibrio de adsorción es menor a 2 minutos por lo que presenta excelentes características para utilizarse en la encapsulación por adsorción preferencial de un polímero asociativo sobre fármacos en suspensión.
9. El Natrosol Plus es un derivado de celulosa que se comporta como un tensoactivo típico. En presencia de Naproxen en suspensión se adsorbe sobre la superficie del fármaco y posteriormente tiende a saturar la interfase líquido vapor. Para saturar la interfase sólido/ líquido en presencia de un gramo de naproxen se requieren 0.064 g de Natrosol Plus HMHEC.
10. El proceso de adsorción sobre la superficie del sólido puede controlarse mediante mediciones de tensión superficial.

Perspectivas

El procedimiento de adsorción de un polímero asociativo sobre la superficie de fármacos puede utilizarse para recubrir fármacos de baja solubilidad.

Además este procedimiento puede utilizarse para desarrollar sistemas capaces de controlar la velocidad de liberación del fármaco mediante el proceso de desorción del polímero de la superficie del sólido. También puede utilizarse para proteger fármacos del pH del estomago.

Si el sólido con el polímero adsorbido se mantiene en el medio de suspensión, el mecanismo que controla la salida de fármaco dependerá fundamentalmente de la velocidad de desorción del polímero de la superficie del sólido y de la velocidad de difusión del polímero una vez que se ponga en contacto con una solución receptora

El siguiente paso es desarrollar el proceso de eliminación del solvente para obtener una presentación en forma sólida.

Existe la posibilidad de utilizar este procedimiento de encapsulación para proteger proteínas del pH gástrico y mejorar su absorción en el intestino.

Bibliografía General

Capítulo 1

1. Regine Pöttsch. "La Farmacia Impresiones históricas" Editorial Roche, Suiza 1996, página 8.
2. Uchegbu I., Schatzlein A., Vanlerbergue G., Morgatini N., Florence A., J. Pharm Pharmacol 1997, 49, 606-610. "Polyhedral non- ionic surfactant vesicles"
3. Dimitrijevic D., Lamandin C., Uchegbu I., Shaw A., Florence A., J. Pharm Pharmacol 1997, 49, 611-616. " The effect of monomers and of micellar and vesicular forms of non- ionic surfactants (solulan 24 and solulan 16) on Caco- 2 cell monolayers"
4. Gianiasi E., Cociancich F., Uchegbu I., Florence A., Duncan R., I. Journal of Pharmaceuticas 148 (1997) 139-148 "Pharmaceutical and biological characterisation of a doxorubicin – polimer conjugate (PK1) entrapped in sorbitan monoestearate Span 60 niosomes"
5. Souza S., Ray J., Pandey S., Udupa N., J. Pharm Pharmacol 1997, 49, 145-149. "Absorption of ciprofloxacin and norfloxacin when administered as niosome encapsulated inclusion complex"
6. Moribe K., Maruyama K., Iwatsuru M., Chem Pharm Bull, 45 (10) 1683-1687 (1997). " Estimation of surface state of poly(ethylene glycol)- coated liposomes using an aqueous two phase partitioning technique
7. Go M., Ngiam T., Chem Pharm Bull, 45 (12) 2055-2060 (1997).
"Thermodynamics of partitioning of the malarial drug Mefloquine in phospholipid bilayers and bulk solvents"
8. Fang J., Lin H., Hsu L., Tsai Y., Chem Pharm Bull, 45 (9) 1504-1509 (1997).
"Characterisation and stability of various liposome encapsulated enoxin formulations"
9. Nagareya N., Uchida T. Y Matsuyama K., Chem Pharm Bull, 46 (10) 1613-1617 (1998). "Preparation and characterisation of enteric microspheres containing bovine insulin by a w/o/w emulsion solvent evaporation method".

10. Uchida T., Nagareya N., Sakakibara S., Konishi Y., Nakal A., Nishikata M., Matsuyama K., Yoshida K., Chem Pharm Bull, 45 (9) 1539-1543 (1997).
"Preparation and characterisation of polylactic acid microspheres containing bovine insulin by a w/o/w emulsion solvent evaporation method".
11. Kondo S., Hosaka S., Hatakeyama I., Kusuya M., Chem Pharm Bull, 46 (12) 1918-1923 (1998). "Mechanochemical solid state polymerization IX Theoretical analysis of rate of drug release from powdered polymeric prodrugs in a heterogeneous system"
12. Justo Francisco Osorio, Tesis de Ingeniería Química, "Diagrama de equilibrio de fases (T-X) para el sistema agua-mic en presencia de tensoactivo", 1990
13. Myerson Allan S. Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth-Heinemann 1993, pag 33-46
14. Edward J. Schaller "Latex Rheology Part II Thickeners for latex formulations"
15. Shalaby S.W., McCormick C.L., Butler G.B., Water soluble polymers. ACS symposium series 467 Washington 1991. Chapter Aqueous-solution behavior of hydrophobically modified poly(acrylic acid), pp 218-231.

Capítulo 3

1. Aviña Guerrero Cristóbal Benjamín. Ecuaciones de estado no empíricas en superficies fluidas, Tesis de Ingeniería Química, UNAM 1995.
2. García Macias Yumiko Raquel. Análisis experimental de la teoría de momentos en la selección óptima de emulsificantes, Tesis de Ingeniería Química., UNAM 1998.
3. Katarina Theander and Robert J. Pugh The Influence of pH and Temperature on the Equilibrium and Dynamic Surface Tension of Aqueous Solutions of Sodium Oleate *Journal of Colloid and Interface Science*. 239, (2001) 209-216.
4. Um S., Poptoshev E., Pugh R.J., Aqueous solutions of ethyl (hydroxyethyl) cellulose and hydrophobic modified ethyl (hydroxyethyl) cellulose polymer: Dynamic surface tension measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*. 193, (1997) 41-49.

Capítulo 4 y 5

1. Katarina Theander and Robert J. Pugh The Influence of pH and Temperature on the Equilibrium and Dynamic Surface Tension of Aqueous Solutions of Sodium Oleate *Journal of Colloid and Interface Science*. 239, (2001) 209-216.
2. Adamson A.W., 1976. *Physical chemistry of surfaces*, 3a Ed. John Wiley, USA
3. Guillermo Ahin Reyes Sandoval Tesis Ingeniería Química UNAM 2002. Modificación a los Métodos de Volumen de gota y de Gota Pendiente para la determinación de Tensión Superficial.
4. Prigogine, I. Defay, R. *Chemical thermodynamics*; John Wiley & sons: N.Y. 1965; Chapter 26.
5. Marmur A., *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 2120-2121. Dissolution and self assembly: The solvophobic/Hydrophobic effect.
6. Ward A.F.H. and Torday L. *the journal of chemical physics* vol 14, number 7, july 1946, pp. 453-461. Time dependence of boundary tensions of solutions 1. the role of diffusion in time effects.
7. R.D. Jenkins, The fundamental thickening mechanism of associative polymers in latex system: a rheological study. PhD thesis. Lehigh University, Bethlehem, PA, 1990.
8. R.D. Jenkins, L.M. DeLong, D.R. Bassett, J.E. Glass, editors. *Advances in Chemistry*, vol. 248. Washington DC: ACS, 1996. p. 425.
9. R.D. Jenkins, L.M. DeLong, D.R. Bassett, J.E. Glass, editor. *Hydrophilic polymers: performance with environmental acceptability*, *Advances in Chemical Series*, vol. 248. Washington, DC: American Chemical Society, 1996. p. 425.
10. V. Tirtaatmadja, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Macromolecules*, (1997) 30, 3271.
11. V. Tirtaatmadja, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Macromolecules*, (1997) 30, 1426.
12. K.C. Tam, M.L. Farmer, R.D. Jenkins, D.R. Bassett, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, (1998) 36, 2275.

13. K.C. Tam, R.D. Jenkins, M.A. Winnik, D.R. , *Macromolecules*, (1998) 31, 4149.
14. L. Guo, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Macromol. Chem. Phys.*, (1998) 199, 1175.
15. W.P. Seng, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Colloid & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (1999) 154 (3), 363.
16. *Macromolecules an introduction to polymer science*. Ed. Bovey F.A., Winslow F.H., Academic Press 1979 N.Y. Chapter 1 The nature of macromolecules.
17. W. K. Ng, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *European Polym. J.*, (1999) 35, 1245.
18. Dai S., Tam K.C., Jenkins R.D. *Macromolecules* 2001, 34, 4673-4675.
Microstructure of dilute telechelic associative polymer in sodium dodecyl sulfate solutions.
19. V. Tirtaatmadja, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *AIChE J.*, (1998) 44, 2756.
20. V. Tirtaatmadja, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Langmuir*, (1999) 15, 7537.
21. K.C. Tam, L. Guo, R.D. Jenkins, D.R. Bassett, *Polymer*, (1999) 40(23), 6369.
22. Cohen J., Priel Z., Rabin Y., *J. Chem Phys* 88 (11), 1 jun 1988, 7111-7116.
viscosity of dilute polyelectrolyte solutions.
23. Pershan P.S., *Physics today*, may 1982, 34-39. Lyotropic liquid crystals.
24. Everett D.H., *Basic Principles of colloid science*. Royal Society of chemistry.
Chapter 8 some important properties of colloids III rheology.
25. Shalaby S.W., McCormick C.L., Butler G.B., *Water soluble polymers*. ACS symposium series 467 Washington 1991. Chapter Aqueous-solution behavior of hydrophobically modified poly(acrylic acid), pp 218-231.
26. Paulsson M., Singh S.K. *J. Pharmaceutical Sciences* vol 88, 4, 1999, 406-411. Colloidal and thermal characteristics of concentrated dispersions of polymethacrylate-based lattices for aqueous enteric coating.
27. Bekturov E., Bimendina L.A., *J.M.S Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C37 (3), 501-518 (1997) Complexes of water soluble polymers .
28. Barichello J.M., Morishita M., Takayama K., Nagai T., *Drug Dev. and Ind. Pharmacy*, 25(4), 471-476 (1999). Encapsulation of hydrophilic and lipophilic drugs in PLGA nanoparticles by the nanoprecipitation method.

-
29. David L. Tomasko*, Michael T. Timko *Journal of Crystal Growth* 205 (1999) 233-243 Tailoring of specific interactions to modify the morphology of naproxen
 30. K. Ravikumar, S.S. Rajan, V. Pattabhi, *Acta Crystallogr. Sect. C* 41 (1985) 280. (15)
 31. Per Hanarp, Duncan S. Sutherland, Julie Gold, and Bengt Kasemo *Journal of Colloid and Interface Science* 241, 26–31 (2001) Influence of Polydispersity on Adsorption of Nanoparticles
 32. Lina Israel, Cetin Güler, Hülya Yılmaz, and Sönmez Güler *Journal of Colloid and Interface Science* 238, 80–84 (2001) The Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on Kaolinite Saturated with Sodium Chloride
 33. Stone-Masui, J., Steenhoudt, P., Marteaux, L., and Stone, W. E. E., in "Food Polymers, Gels, and Colloids" (E. Dickinson, Ed.), pp. 482–484. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991. (5)
 34. Shirahama, H., and Shikuma, T., and Suzawa, T., *Colloid Polym. Sci.* **267**, 587 (1989). (6)
 35. Yoon J., Park H., Kim J., Kim W., Adsorption of BSA on highly carboxylated microspheres – quantitative effects of surface functional groups and interaction forces. *Journal of Colloid and Interface Science* 177 (1996), 613-620.
 36. Ishiduki K. Esumi K. *J. of Colloid and Interface Science* 185, 274-277 (1997). Adsorption characteristics of poly(acrylic acid) and poly (vinyl pyrrolidone) on alumina from their mixtures in aqueous solution.
 37. Christofer J. Rulison and Robert Y. Lochhead, Chapter 19: Kinetic study of the adsorption of noionic and anionic surfactants and hydrophobically modified water soluble polymers to oil-water interfaces, American Chemical Society 1995 pp 280-312

38. F. Thomas, J.Y. Bottero S. Partyka and D. Cott Contribution to the study of adsorption mechanisms of ionic and no-ionic molecules at the solid water interface. *Thermochimia acta* 122, (1987) 197-207.
39. N. Kanazawa, K. Urano, N. Kokado and Y. Urishagawa. Adsorption equilibrium Equation of carboxylic acids on anion-exchange resins in water. *J. of Colloids and interface science*, 238, 196-202 (2001).
40. Sarkar D., Chatteraj D.J., *Journal of Colloid and Interface Science*. 178, (1996) 606-613. Kinetics of desorption of proteins from the surface of protein-coated alumina by various desorbing regents
41. D. Harries, S. May and A. Ben-Shaul. Adsorption of charged macromolecules on mixed fluid membranes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 208 (2002) 41-50.
42. Tesis de Ingeniería Química Modificación del método de gota pendiente y pesada de gota Reyes Sandoval Guillermo A. UNAM 2002.
43. Tesis de Ingeniería Química Adsorción de Hidroxietil Celulosa Modificada en Naproxen Carbajal Vargas Victor Rodolfo UNAM 2004.

APENDICE 1 ARTICULOS

1. Artículo publicado

Surface properties of an associative alkali soluble polymer (Acrysol TT-935)
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 238 (2004) 113-122.

2. Artículo enviado al Journal of Colloids and Interface Science

Elliptic Solution to the Young Laplace Differential Equation

3. Artículo en memorias

Relación Energía Estándar de Adsorción y de Micelización
XVI Cong. Nal. de Termodinámica. Col., Col, 4-8 de sep. 2001, Pág. 147-153.

Surface properties of an associative alkali soluble polymer (Acrysol TT-935)

E. Hernández-Baltazar^a, G.A. Reyes-Sandoval^b, J. Gracia-Fadrique^{b,*}

^a Facultad de Farmacia UAEM, FES Cuautitlán 104, Edificio B, Facultad de Química Cd. Universitaria, UNAM, Coyoacan, D.F. 04510, Mexico

^b Depto. de Fisicoquímica, Laboratorio de Superficies 104, Edificio B, Facultad de Química Cd. Universitaria, UNAM, Coyoacan, D.F. 04510, Mexico

Received 12 August 2003; accepted 20 February 2004

Available online 27 April 2004

Abstract

Acrysol TT-935 R&H is an associative alkali soluble polymer with applications to the paper and coating industry. For hydrophobic modified polymers there is a lack of fundamental understanding on their surface properties in aqueous solutions. The aim of this work is to report surface properties of the Acrysol TT-935 obtained from the equilibrium surface tension (EST) (by the du Noüy ring method) within the pH range 5–11 at room temperature and the dynamic surface tension (DST) (by the maximum bubble pressure technique) and the titration curves.

From equilibrium surface tension a wide variation in surface activity of the polymer occurred when the pH changed within the range 5–6.5, and it was a function of pH and polymer concentration. This was explained in function of the ionization degree of the methacrylic acid group in the polymer. Also it was shown that critical aggregation concentration and saturation area (cac and Γ_s) of the polymer solutions remained constant at different pH within the studied range. The surface properties were obtained using Volmer surface equation of state. Dynamic surface tension experiments were carried out at constant time (1 s) and concentrations beyond the cac in the pH range from 6.5 to 11. From this data, the polymer species were determined as function of pH and changes in the adsorption process were confirmed. The adsorption kinetics at the interface were analysed using a theoretical diffusion model. The polymer solutions showed a pronounced minimum level at pH 6.5 at bulk concentrations greater than 0.60%. This minimum in surface tension occurs at the pK_a of the polymer and could be correlated with the change in the activity of the various polymer species in bulk solution and with the fast and strong adsorption and interaction of these species at the interface. The surface properties of the polymer showed how the adsorption process occurred, and the DST gave information about the aggregation mechanism at different pH's. Characteristics surface tension values over shorter times are also relevant to many industrial applications.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Associative polymer; Hydrophobically-modified alkali-swelling emulsion; Surface tension; Critical aggregation concentration; Adsorption

1. Introduction

Water-soluble associative polymers (AP) are widely used as viscosity modifiers in several industrial applications, such as in paint formulations and paper coatings [1,2], now they are replacing the conventional non-associative thickeners. Unlike the solvent-based formulations, these water-soluble systems are environmental friendly. Higher thickening efficiency is achieved by the self-associating properties of the attached hydrophobic groups, yielding a network structure that enhances the viscosity of the formulation. The

amount of hydrophobic side chains is quite small and can vary from 1 to 5 mol%. The physicochemical properties of water-soluble associative polymers depend not only on factors such as polymer concentration, molecular weight, degree of hydrophobic modification, characteristics of hydrophobic groups and the flexibility of the polymer backbone, but also on external factors such as added surfactants, co-solvents and salts. Following the comprehensive study by Jenkins [3], a large number of publications on non-ionic associative polymers, particularly the well-defined end-capped hydrophobically modified ethylene oxide urethane (HEUR) systems have appeared [4–8]. Recently, studies on anionic associative polymers such as the hydrophobically modified alkali-soluble associative (HASE) systems [9–30] have been

* Corresponding author. Tel.: +56-22-35-25; fax: +56-16-20-10.

E-mail address: jgraciaf@servidor.unam.mx (J. Gracia-Fadrique).

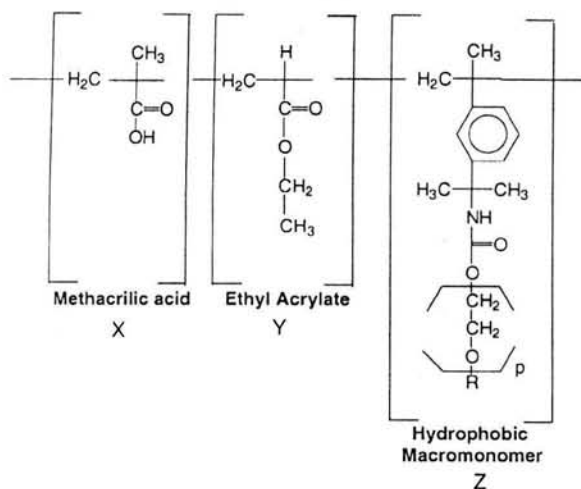


Fig. 1. Molecular structure of model HASE associative polymer.

reported, but they belong to the rheological field and there is a lack of investigation on their surface tension properties, from the point of view of polymer surfactant.

Acrysol TT-935 is an HASE associative polymer in the category of anionic polyelectrolytes, when an alkali is added the polymer in the particles experiences molecular coil expansion. Hence the latex dispersion becomes a one phase solution. This work, reports the dependence on the equilibrium surface tension (EST) with pH at room temperature ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). The change in DST data within the pH range 6.3–11.0 is also reported. The goal in our study was to understand the surface properties and polymer structure and the relationship with the behavior in the bulk at different pH's. The main region for this study was the saturate region, not the infinite dilution region, where the impurities have a major impact. The results were interpreted in terms of the interactions between the various polymer solution species. It is well known that the methacrylic acid group is present in the polymer, and thus it interacts with the alkali to produce, in this case, potassium acrylate, causing the solubilization of the polymer. This initial study was focused exclusively on the pH region where the polymer was soluble. Fig. 1 shows the molecular structure of these polymers, where R represents the hydrophobe, p , the number of ethoxylation, the ratio $x/y/z$ is the proportion between methacrylic acid MAA, ethyl acrylate EA and macromonomer. It is believed that MAA, EA and macromonomer are randomly distributed along the polymer backbone.

2. Experimental section

The polymer was supplied by Rhom and Hass (concentration 30%, w/w). The KOH was supplied by J.T. Baker, solutions were diluted with distilled water. The titration solutions were normalized with Dilut-it[®] ampoule by J.T. Baker HCl 0.5 N.

All the polymer solutions were prepared with distillate water, in order to detect impurities before the addition of the KOH we took the surface tension reading, (pH 5.3) when the latex particles were present and the polymer was folding, that is, when the small molecules could have a mayor effect. Then KOH solution was added until the solution became clear (without latex particles). We waited for 24 h to let the polymer swell and unfolding and then we read the pH, DST and EST after that pH was increased in 0.5 units, we allowed the system to reach the equilibrium, waiting 24 h before the next reading. The solutions were prepared by triplicate.

DST measurements were performed using a fixed time scale (bubble frequency of 1 s) using a maximum bubble pressure tensiometer (Sensadyne QC 6000) with glass probes. In a typical experiment, bubbling nitrogen through the probes produces a differential pressure that is recorded electronically and related directly to the surface tension. The surface tension for the liquid is obtained by measurement of the maximum pressure of each bubble formed at the tip of the capillary. This method has been described in more detail by Miller et al. [31]. A du Noüy ring tensiometer with a platinum ring (Cenco) was used for the equilibrium surface tension experiments. Measurements were carried out with each polymer systems at controlled temperature of $25 \pm 1^\circ\text{C}$. The sample beaker was placed in a thermostated vessel during the measurement and the temperature was regulated within $\pm 1^\circ\text{C}$. The pH measurements were performed with a pHmeter Oakton 2500 with ATR. Calibration of the instruments was performed following standard procedures [32,33]. The increase of pH was made at intervals of 0.5 units until a pH near 11.0 was reached.

3. Results and discussion

3.1. The relationship between pH and polymer solubility

A representative titration curve of pH versus KOH volume can be seen in Fig. 2. The initial region includes a phase change of the polymer, followed by a monoprotic acid-like behaviour up to the equivalence point. Following the conventional procedures [34], it was possible to define from the titration curves the pK_a and the equivalence point of the polymer which were at pH 6.5 and 9.8, respectively.

3.2. Equilibrium surface tension

In order to obtain EST (γ_{eq}) data over the whole pH range, the same solutions were used after each pH change throughout the study. For comparison purposes, Fig. 3 depicts the complete set of γ_{eq} versus polymer concentration. The γ_{eq} experiments were carried out from pH 5.3 to 11. These results showed that the initial data plot at pH 5.3, when the latex particles were present, had surface tension as distillate water, the presence of any impurity or material with surface activity should change the surface tension. But no material

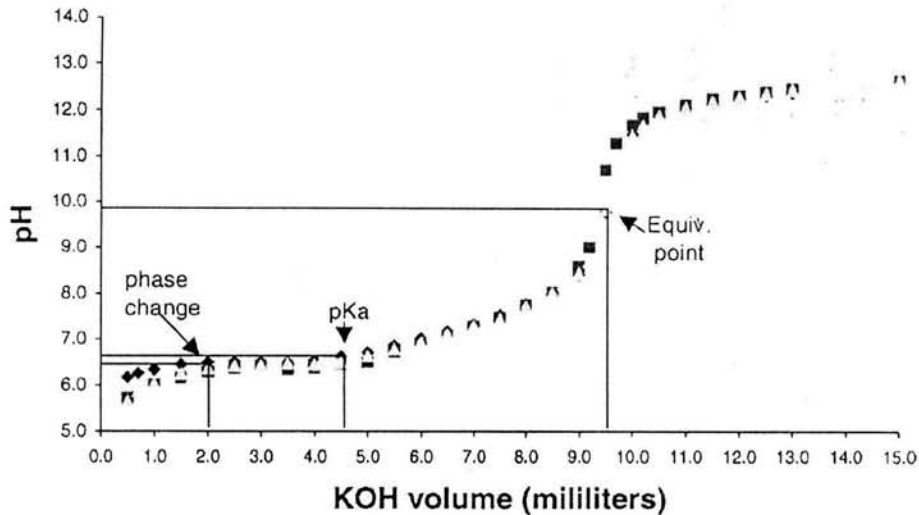


Fig. 2. pH vs. KOH volume profile. The curve shows three regions: the first one when the polymer was present in latex form, the second one where the polymer solution is clear and the last region after the equivalence point where the polymer develops it is rheological behavior.

in our solutions decreased the surface tension (see the first plot at pH 5.3). It is well known that methods to measure surface tension have the best performance to detect surface activity and great sensibility, then, in our experiment surface tension measurements work as a quality control method over polymer solutions. For example, conventional surfactants in minimum concentrations have the capacity to decrease the surface tension in 20 mN m^{-1} , usually at concentrations between 10^{-5} and 10^{-7} M in aqueous solutions [35]. Another study reported that surfactant needs a concentration near the cmc to have an important effect over viscosity when an associative polymer is present [36]. Furthermore, the EST results showed that the viscous effect didn't modify the surface properties (see Fig. 3). The change in pH increased the ionic degree in the polymer, but the EST readings were independent of pH, so, as it is expected, the surface activity

is only function of the hydrophobic portion. The cac determination was the same at different pH's.

The different plots showed characteristics similar to those of a typical surfactant, in this case a polymeric surfactant. Then only the unfolding polymer created the effect over the surface tension. However, in all cases except at pH 5.3, a distinct reduction in slope occurred at a critical aggregation concentration (cac), which appeared to be independent on the pH of the system, making it only possible to render a cac region for these systems. Moreover, this plot showed no minimum in surface tension, indicating that the surfactant is of high purity. From these curves, it was possible to determine the cac from the plot in the intersection of the descending slope with the virtually horizontal line corresponding to the post-cac region at each pH. Then the surface properties were obtained by using surface state equation (Volmer

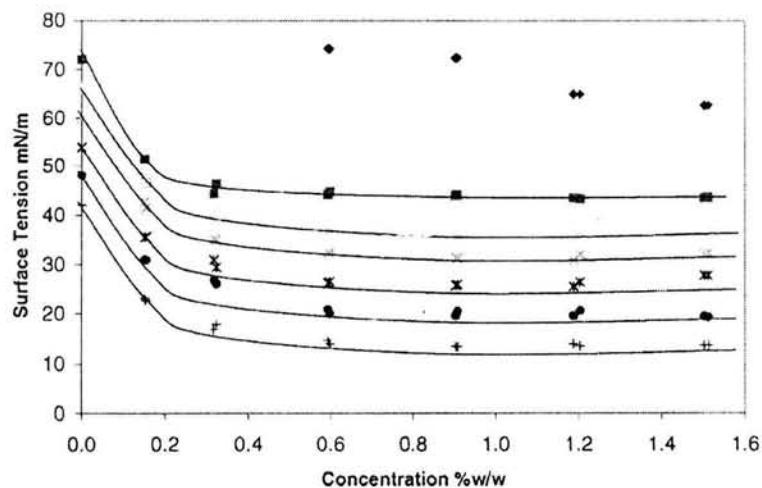


Fig. 3. Surface tension vs. concentration for du Noüy Ring method. (◆) pH 5.3; (■) pH 6.3; (△) pH 7.3; (×) pH 8.3; (Σ) pH 9.3; (●) pH 10.3 and (+) pH 11.3 (the first reading was taken when the latex particles were present. For clarity, each series was moved 6 mN m^{-1} downwards respect to the above to avoid overlapping).

model) plotting surface pressure over concentration versus surface pressure.

3.3. The maximum surface excess and the minimum area/molecule in the region of cac

The Gibbs adsorption isotherm can be used to calculate the quantity of the components adsorbed at the interface, from surface tension versus concentration plots of conventional surfactant systems. Because we have no information available on the molecular weight of the polymer, it was proposed a different way to analyse the surface tension data. The first natural non-ideal surface equation of state of the van der Waals type, the Volmer equation, in which the area factor is modified in the same way as the volumetric factor of the ideal gas equation is modified in the van der Waals equation [37]:

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (1)$$

where A_0 is the surface area per mole of solute at surface saturation conditions ($A_0 = \Gamma_s^{-1}$) and Γ_s the maximum surface concentration or saturation surface concentration. In terms of relative adsorption Γ , the last equation can be expressed as:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{RT}{\pi} - \frac{1}{\Gamma_s} \quad (2)$$

Let us consider the Gibbs adsorption Eq. (2) in its general form:

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (3)$$

Under the concept of ideal chemical potential ($\mu = \mu^\circ + RT \ln c$) Eq. (3) take the form:

$$\frac{1}{\Gamma} = RT \frac{d \ln c}{d\pi} \quad (4)$$

combining Eqs. (2) and (4)

$$d \ln \pi = d \ln c + \frac{d\pi}{\Gamma_s RT} \quad (5)$$

and after integration

$$\ln \frac{\pi}{c} = \ln \left(\frac{\pi}{c} \right)_{c \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_s RT} \quad (6)$$

where R is the gas constant, T the absolute temperature (K), and c is the concentration (wt.%). The maximum surface

excess (Γ_s) can be calculated from the slope $\ln(\pi/c)$ versus π ; the slope is the inverse of the parameter $\Gamma_s RT$ and the interception point, the value of $\ln(\pi/x)$ at infinite dilution. In addition, the minimum area per molecule (A_0) can be computed from the Γ_s . Notice that the slope is independent of the units in concentration, see Fig. 4.

The polymer accumulation in the surface shows macroscopically a decrease in surface tension (Fig. 3). Surface activity depends mainly on the hydrophobic tails and is independent of the pH. Therefore, the polymer works like a surfactant with high molecular weight in the studied pH range. The polymer surface tension remains fairly constant after the cac (0.60 wt.%, line almost vertical; Fig. 4), as a typical surfactant after the cmc. There was a clear-cut intersection point between the descending curve and this line. According to the Gibbs adsorption isotherm, this change in slope, suggests that adsorption is a maximum at cac.

Using Eq. (6), the corresponding surface values at different pH can be calculated. These are summarized in Table 1. The Volmer surface equation has some advantages: allows to calculate Γ_s from the slope, identifies the cac and the $\pi_s = 28 \text{ mN m}^{-1}$ at the inflexion point and the $\ln \pi/c$ at infinite dilution. This surface equation of state allows us to detect with precision the critical aggregation concentration (cac = 0.60 wt.%), saturation surface pressure ($\pi_s = 28.0 \text{ mN m}^{-1}$) and saturation surface concentration (Γ_s), because there is a linear region before the cac. This surface equation of state was used in our previous work to find out the activity coefficient with surface tension data [37]. And showed realistic values for Γ_s .

3.4. Dynamic surface tension (DST)

In order to obtain DST data at the same conditions throughout the study and to be able to see only the effect of the concentration and pH, the maximum pressure equipment was calibrated (pure heptane and deionized water) and the bubbling time remained constant (1 s), the same solutions were used after each pH change throughout the study. Results are presented in Fig. 5. At lower pH (6.5–7.3) the surface tension decreased very fast including concentrations over the cac. At pH higher than 7.5 the surface tension slope decreased gradually as the pH was increased. The slope descended slowly and reached a plateau at the same

Table 1
Surface properties of the Acrysol TT-935 solutions at different pH's

pH	Slope	$\Gamma_s RT$	$\ln \pi/c$	R	S.D.	π_s	cac	A
7.3	0.081 ± 0.01	12.3 ± 0.3	10.94 ± 0.22	0.98	0.10	29.8	6.0E-03	32.8
8.3	0.087 ± 0.01	11.6 ± 0.3	10.98 ± 0.36	0.95	0.15	27.9	6.0E-03	35.0
9.3	0.103 ± 0.01	9.7 ± 0.2	11.32 ± 0.23	0.98	0.09	27.7	6.0E-03	41.8
10.3	0.082 ± 0.01	12.2 ± 0.3	10.66 ± 0.19	0.98	0.09	27.5	6.3E-03	33.2
11.3	0.109 ± 0.01	9.2 ± 0.2	11.54 ± 0.30	0.98	0.11	27.8	6.0E-03	44.2
Average	0.092 ± 0.01	10.9 ± 0.3	11.09 ± 0.26	0.97	0.11	28.1	0.0060	37.4
S.D.	0.013 ± 0.003	1.47 ± 0.3	0.34 ± 0.07	0.02	0.03	0.94	0.0001	5.2

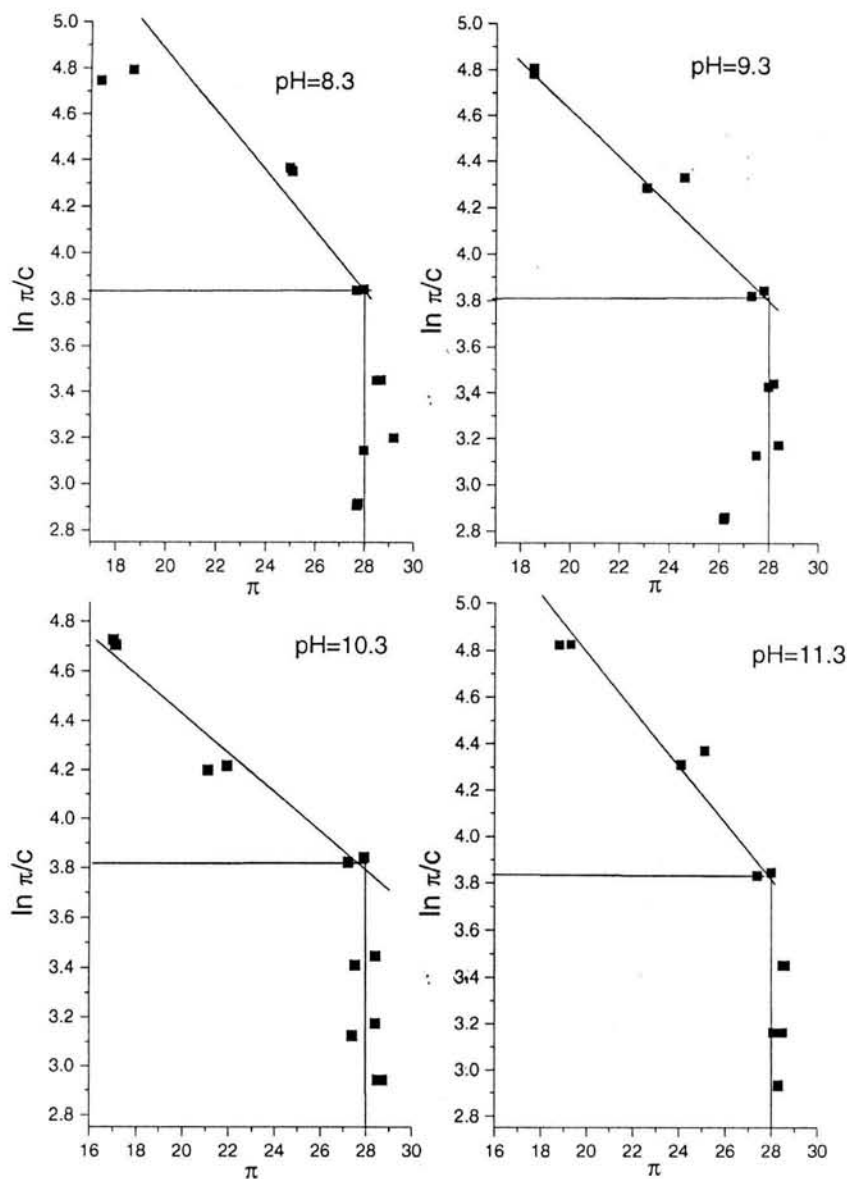


Fig. 4. Logarithmic plot of the surface pressure/concentration vs. surface pressure at different pH (du Nouy Ring method).

concentrations as that of the equilibrium surface tension. There are two factors to consider in this behaviour, first the ionization degree was the most important factor before the equivalence point (see Fig. 2). Hence the surface activity showed higher slope at lower pH. Second when the ionization degree was increased, the polymer backbone reached a wider extension and the diffusion rate to the surface decreased together with the concentration effect and the subsequent aggregation. Furthermore, when the concentration exceeded $c_{ac} = 0.60$ wt.% and there was higher ionization at $pH > 7.3$ the surface tension slope decreased gradually and it was possible, at these conditions, to structure aggregates with a diminished rate towards the surface. The slopes for DST before c_{ac} at different pH are summarized in Table 2.

Table 2
Surface tension vs. concentration slopes at different pH's (maximum pressure method)

pH	Slope	Error	r	Concentration range
6.8	-1775	15	-0.999	0.0015–0.015
7.3	-1451	42	-0.997	0.0015–0.015
7.8	-1336	22	-0.999	0.0015–0.006
8	-1199	38	-0.995	0.0015–0.006
8.3	-1126	33	-0.996	0.0015–0.006
8.9	-1089	43	-0.992	0.0015–0.006
9.3	-1085	38	-0.994	0.0015–0.006
9.9	-908	45	-0.988	0.0015–0.006
11	-984	67	-0.978	0.0015–0.006

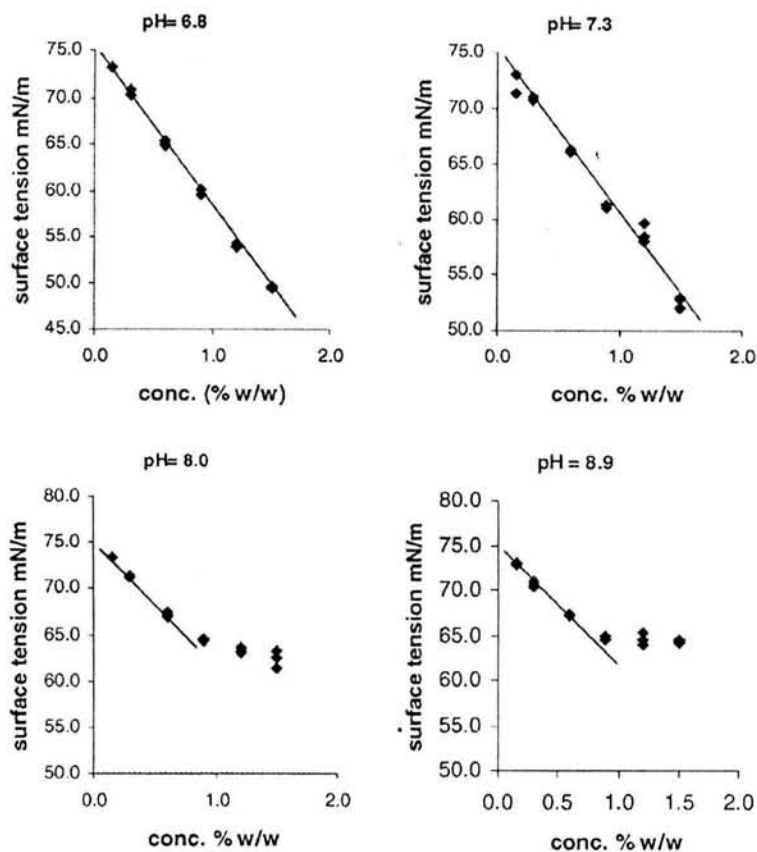


Fig. 5. Surface tension vs. concentration at different pH determined by the maximum pressure method.

3.5. Influence of the pH on the DST

The DST plots obtained at different pH are shown in Fig. 6. One of the most remarkable facts in the DST behavior is the normal function for concentrations below the cac ($cac = 0.60\%$) where the decreased in surface tension with

pH, decrease monotonically, for concentrations higher than cac, the difference curves show a minimum. These results can be separated in three regions: first region, at pH lower than 6.5 the surface activity increasing with concentration of the polymer reaching a minimum in surface tension at pH 6.5. A second region ($6.5 < pH < 7.5$) with a recover in sur-

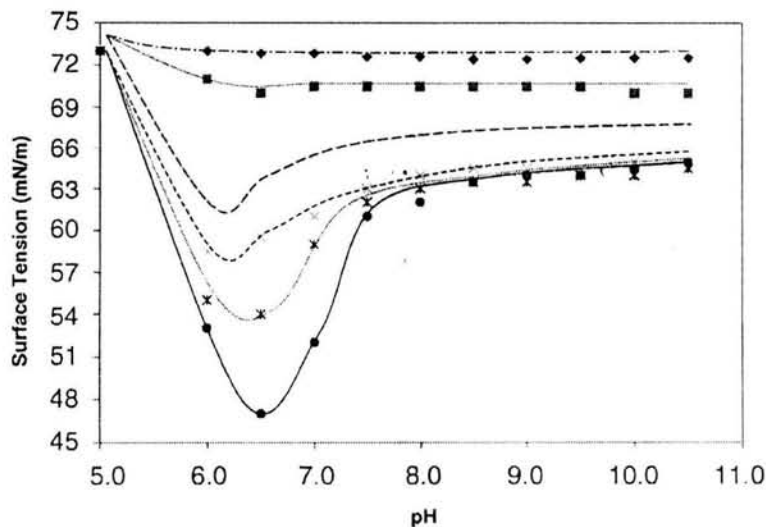


Fig. 6. Surface tension vs. pH at fixed polymer concentrations (maximum pressure method) (◆) 0.10%; (■) 0.30%; (△) 0.60%; (×) 0.90%; (Σ) 1.20%; (●) 1.50%.

face tension observed only in solutions with concentration over $c_{ac} = 0.60$ wt.% and the last region ($\text{pH} > 8.0$) where the surface activity did not show significant change with the pH. First, there was a significant surface activity of the un-dissociated acid. When are ionised, the HASE polymers in aqueous solution experienced molecular coil expansion, which is caused by the mutual repulsion of the charges on the polymer backbone, but, if the ionisation degree is controlled by the pH of the solution, the size of the expanded polyion coils are affected by electrostatic repulsion. At pH near the $\text{p}K_a$ the hydrodynamic ratio is small and the surface activity is present in all concentration range. In the second region at concentrations over 0.60%, the polymer conformation features allow a large number of inter molecular associations between hydrophobes and bigger hydrodynamic ratio that can be seen as a recovery in surface tension.

3.6. Analysis of dynamic surface tension data

The DST reflects the change in surface tension before equilibrium conditions are reached. This decrease in DST can be qualitatively described, according to the Ward and Tordai model [42] Eq. (8). A freshly formed surface of a liquid solution has, in general, a surface tension difference from that of equilibrium. In the Ward and Tordai model, the surface is always at equilibrium with the substrate, i.e. the bulk in contact with it. This instantaneous equilibrium implies that the diffusion is the limiting step in the mass transport from the bulk to the surface [45].

Fick's second law for diffusion in one-dimension, Eq. (7), describes diffusion of the solute from the bulk of the substrate.

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} \quad (7)$$

where t is the time, D the diffusion coefficient of the solute into the solvent, and z is the normal distance from the plane interface.

The initial condition is

$$C = C_b \quad \text{at } t = 0, \quad z > 0$$

$$C = C_{(t=0)}^0 \quad \text{at } t = 0, \quad z = 0$$

The first boundary condition is

$$C = C^0(t) \quad \text{at } z = 0, \quad \text{any } t$$

The secondary boundary condition tell us that far from the surface there is no change in the concentration:

$$C = C_b \text{ as } z \rightarrow \omega, \quad \text{any } t$$

The final equation obtained by Ward and Tordai, consider counterdiffusion for long times.

$$\Gamma(t) = 2C_b \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} - 2\left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^t C^0(t-\tau) d\tau^{1/2} \quad (8)$$

where $\Gamma(t)$ is the surface concentration at time t , C_b the bulk concentration, C^0 the subsurface concentration at $z = 0$, which is a function of time, and τ is the time to start the back diffusion. This equation describes the dynamics surface tension over the whole time scale and applies under ideal conditions.

3.7. Dynamic surface tension over short time scales

If at the very beginning of the diffusion process, there is little desorption from the surface to subsurface, the last term in Eq. (8) can be neglected. As a result, an approximate value of the surface concentration can be calculated from the following equation:

$$\Gamma(t) = 2C_b \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} \quad (9)$$

By substituting the relationship (10) into Eq. (9) at $t \rightarrow 0$ (short time)

$$\gamma_{eq} = \gamma^0 - \Gamma_s RT \quad (10)$$

where γ_{eq} is the equilibrium surface tension, γ^0 the surface tension of water, Γ_s the equilibrium surface excess, and $n = 1$ for a non-ionic and 2 for an ionic surfactant, the following equation is obtained:

$$\gamma_{t \rightarrow 0} = \gamma^0 - 2RTC_b \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (11)$$

At time equal 1 s, in this work, this Eq. (11) is valid in our time scale (see Table 2). In this table the change in pH reduces the surface tension before reaching a minimum level because the polymer can diffuse to the surface, but, after the minimum the surface tension levels up in solutions with concentration over 0.60% (see Fig. 6). With the equilibrium data we know that the aggregation phenomena has started and the polymer diffusion decreases because the size of the aggregates is increasing until it reaches a maximum value in pH 9.9.

3.8. The aggregation process

First, in DST data it should be emphasized that during the formation of a bubble (1 s), the solution surface solution is renewed continuously, the thermodynamic equilibrium between the surface and the bulk is broken and surfactant material is supplied by diffusion from the bulk toward the surface. When the concentration and pH grows up the polymer presents an unfolding that increases the local density of the deployed hydrophobic tails and the carboxylic groups in ionic form. This double effect leads to a bigger number of inter and intra molecular interactions which produce aggregates of higher molecular weight or bigger hydrodynamic radius. Thus, a smaller transport capacity from the bulk to the surface layer due to bigger size and a smaller diffusion coefficient are observed. From a theoretical point

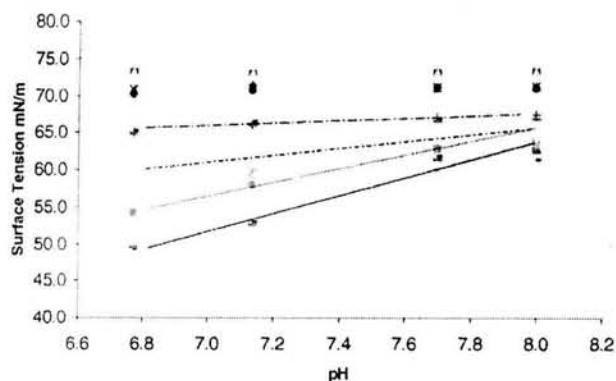


Fig. 7. Surface tension and the range 6.6–8.0 at concentrations over *cac*, when the surface tension levelling of (—) 1.5, (···) 1.2, (---) 0.9, (-·-·) 0.6.

of view, the Stokes–Einstein equation relates the diffusion coefficient D with the hydrodynamic radius, r .

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (12)$$

where k is the Boltzman constant, T the absolute temperature, and η is the viscosity of solution. If we assume there is a change in the hydrodynamic radius during a pH change from 5 to 11, we would expect a decrease in the diffusion rate towards the surface because the polymer presents an expansion process in function of ionization degree. Then, the polymer is unfolding and has higher interactions with the solvent and the interaction between the hydrophobic tails of the polymer to produce the aggregation process. As seen in Table 2, with the slope changes, consequently the DST data versus pH shows a recovery in surface tension in pH range 6.5–7.5 (see Fig. 7). These slopes were positive only for solutions with concentration over the *cac*. Hence this slopes provide information about the aggregation number, the changes in the hydrodynamic radius and the correlation with the diffusion coefficient, see Table 3.

In DST, the lower concentrations have similar surface tension with water in the pH range studied, suggesting the absence of adsorbed material. It is possible that the transport of polymer toward the surface did not occur in our time scale (1 s), because the number of associative hydrophobes is low and at these concentrations intra-molecular interactions are dominant compared to inter-molecular associations. At longer times, as seen in the ring method (Fig. 2) the surface tension reaches the equilibrium value, but it is impor-

tant to know about the aggregation process and how fast it occurs.

In our study, Acrysol TT-935 showed, at concentrations higher than *cac* and pH over 7.3, that at short times the hydrophobic tails arrive to the surface with a delay effect. This unusual behaviour in Fig. 6 suggests that in the equilibrium method the maximum possible coverage in the air/aqueous interface is attained, but in the dynamic readings showed that the balance in surface tension has not been reached yet. This may explain why polymer surfactant bigger in size reduces surface tension lower than similar molecules of smaller size. Rapid reduction of the surface tension can occur only if the hydrophobic tails diffuse to the interface. Thus, with different diffusion coefficients, a molecule with a large hydrodynamic radius (aggregated form) will reduce the surface tension lower than one of smaller size. As seen in Fig. 7, this behaviour is inverse to surfactants with low molecular weight. The levelling up in surface tension at concentrations over the *cac* observed in DST suggests the mechanism of the aggregation process. As the viscosity of fluids increases, there is an increasing hydrodynamic force that resists the formation of a bubble in the fluid; a force in addition to the internal pressure inside the bubble, that is a function of the fluid surface tension. For aqueous solutions the viscosity effect is negligible, but it can be very significant for moderate or highly viscous fluids, adding tens of dyn cm^{-1} (mN m^{-1}) to the surface tension reading [43]. But in our experiment, the levelling up was over 10 dyn at best. This important effect in recovering surface tension was present before the polymer was unfolding (see Fig. 2 pH versus KOH volume profiles) and the viscosity effect was not important under this condition. The maximum pressure readings showed an important event that occurred whenever the carboxylic groups in the polymer have different ionic fraction and the results showed a picture of the dynamic tension at fixed time. Later the equilibrium tension showed that the polymer presented a behavior like a typical surfactant independent of pH. The viscosity effect did not have an important effect over surface properties of the hydrophobic region. On the other hand, we were not able to obtain the molecular weight of the polymer from the Rhom and Haas Company, probably because they have not published this data, so any speculation over the hydrodynamic ratio and the effect over the viscosity would be questionable. It is very important to separate the dynamic readings from the equilibrium readings, due to the fact that the dynamic readings present a picture when the polymer is in the way to the surface but the polymer has a long way to reach the equilibrium.

The fundamental principle of the surface thermodynamic considers the surface as a different phase. The surface region of a solution of a surface active solute works as a different phase. The surface properties are intimately linked with the bulk properties by the Gibbs adsorption equation.

The classical example for a surfactant solution is the amazing changes in bulk properties when a system reaches the cmc. In our case, we detected the critical aggregation

Table 3
DST vs. concentration slopes in the pH range 6.6–8.0 and ratio between slopes

Concentration (% w/w)	Slope (pH range 6.6–8.0)	Ratio
0.6	1.65	1.65
0.9	3.72	2.3
1.2	7.39	4.8
1.5	11.45	7.1

concentration (cac), the maximum or saturation surface pressure (π_{sat}) and saturation surface concentration (Γ_{sat}). The associative polymer showed the phenomenon of self assembly into molecular aggregates. It should be associated with the more general term "solvophobic effect" rather than with the term "hydrophobic effect" [44]. The idea of molecular aggregates is, of course, well known for surfactant systems. It was also suggested long time ago [42] for systems that do not include surfactants [43]. Finally, it is also suggested for associative polymers.

The ratio of the different species in molecular/ionic surfactant systems has also been shown to have an important influence on the interfacial properties. This area has been thoroughly researched by Theander and Pugh [38]. They showed that stoichiometric association between individual surfactant species could cause a striking alteration of the interfacial properties of the system. A possible explanation for this behaviour could be an increase in the aggregate size. In fact, it has been reported that the micelles do not absorb as a whole but instead, the monomers are ejected from micelles and subsequently adsorbed at the surface of the solution [39–41]. It is more difficult to explain this behaviour in polymers. Before the equivalence point the polymer diffused easily to the surface and diminished the surface tension, at this moment, the acidic group in the polymer was not totally dissociated. When the concentration reaches the cac then we have to add the aggregation process and a positive slope in surface tension is seen. After the equivalence point the polymer has greater affinity to the aqueous environment, resulting in the solvent having a higher effective polarity. This causes a lowering of the chemical potential of water or an increase in the surface tension between polymer and water, these changes occur in a short time scale, at longer times (for example, Du Nouy ring method) the surface activity showed to be constant at different pH.

4. Conclusions

The Acrysol TT-935 as an associative polymer with hydrophobic tails attached to the polymer backbone exhibits a typical surfactant behaviour. In EST, this polymer showed the existence of an aggregation process in solution, for polymers it is known as critical aggregation concentration. At concentrations higher than cac this process worked like the cmc for typical surfactants, and was independent of the pH. The surface properties for the polymer: saturation surface concentration, critical aggregation concentration, behavior at infinite dilution and saturation surface pressure were computed with the Volmer surface equation.

It seems, that the ionisation degree and the formation of aggregates reduced the transport bulk to surface from a diffusive mechanical point of view and DST showed a minimum value at pH 6.5 for this reasons. The surface activity of the HASE polymer depends on the degree of ionization

of carboxylic groups and the number of the intermolecular interactions of the polymer (only for DST data).

The DST showed how fast is the aggregation process in Acrysol TT-935. This is very relevant to adsorption liquid/solid studies and it is important to know the shorter time events for industrial applications.

At our study conditions, the viscous effect did not have an important effect over surface properties of the HASE polymer. The Acrysol TT-935 showed a major impact over the surface tension. It can be classified as a polymer surfactant.

The equilibrium surface tension values and surface properties of Acrysol TT-935 were independent of the pH. This factor has an important effect over the ionisation degree and the mechanism of unfolding the polymer.

The static and dynamic measurements of the surface tension are a fundamental tool to study the behavior of associative polymers like HASE in solution. The considerations on their behavior are applicable to study the diffusion process, migration rate, and the mechanism of the adsorption/desorption process.

Acknowledgements

We thanks the financial support provided by CONACyT, Facultad de Farmacia U.A.E.M., FES Cuautitlán U.N.A.M. and DGAPA U.N.A.M. proyect IN105300.

References

- [1] K.G. Shaw, D.P. Leipold, *J. Coat. Technol.* 57 (727) (1985) 63–72.
- [2] G.D. Shay, *Polymers in Aqueous Media: Performance through association*, in: J.E. Glass (Ed.), *Advances in Chemical Series*, vol. 223, ACS, Washington, DC, 1989, p. 543.
- [3] R.D. Jenkins, *The fundamental thickening mechanism of associative polymers in latex system: a rheological study*, Ph.D. Thesis, Lehigh University, Bethlehem, PA, 1990.
- [4] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, D. Whittlestone, *J. Rheol.* 37 (1993) 695.
- [5] K. Zhang, B. Xu, M.A. Winnik, P.M. MacDonald, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9834.
- [6] E. Alami, M. Almgren, W. Brown, J. Francois, *Macromolecules* 29 (1996) 2229.
- [7] Y. Uemura, P.M. Macdonald, *Macromolecules* 29 (1996) 63.
- [8] B. Yekta Xu, J. Duhamel, H. Adiwidjaya, M.A. Winnik, *Macromolecules* 28 (1995) 956.
- [9] R.D. Jenkins, L.M. Delong, D.R. Bassett, J.E. Glass (Eds.), *Advances in Chemistry*, vol. 248, ACS, Washington, DC, 1996, p. 425.
- [10] R.D. Jenkins, L.M. Delong, D.R. Bassett, J.E. Glass (Eds.), *Hydrophilic Polymers: Performance with Environmental Acceptability*, *Advances in Chemical Series*, vol. 248, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, p. 425.
- [11] P. Alexandridis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1 (1996) 490.
- [12] R.J. English, H.S. Gulati, R.D. Jenkins, S.A. Khan, *J. Rheol.* 41 (1996) 427.
- [13] E. Kumacheva, Y. Rharbi, M.A. Winnik, L. Guo, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Langmuir* 13 (1997) 182.
- [14] V. Tirtaatmadja, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Macromolecules* 30 (1997) 3271.

- [15] V. Tirtaatmadja, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Macromolecules* 30 (1997) 1426.
- [16] K.C. Tam, M.L. Farmer, R.D. Jenkins, D.R. Bassett, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 36 (1998) 2275.
- [17] K.C. Tam, R.D. Jenkins, M.A. Winnik, D.R. Bassett, *Macromolecules* 31 (13) (1998) 4149–4159.
- [18] L. Guo, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1175.
- [19] W.P. Seng, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 154 (3) (1999) 363.
- [20] V. Tirtaatmadja, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *AIChE J.* 44 (1998) 2756.
- [21] W.K. Ng, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Eur. Polym. J.* 35 (1999) 1245.
- [22] V. Tirtaatmadja, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Langmuir* 15 (1999) 7537.
- [23] K.C. Tam, L. Guo, R.D. Jenkins, D.R. Bassett, *Polymer* 40 (23) (1999) 6369.
- [24] W.K. Ng, Rheological properties of hydrophobically modified alkali soluble associative polymer solutions, M. Eng. Thesis, Nanyang Technological University, 1999.
- [25] M.F. Islam, R.D. Jenkins, W. Lau, H.D. Ou-Yang, D.R. Bassett, *Macromolecules* 33 (2000) 2480.
- [26] S. Dai, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Macromolecules* 33 (2000) 404.
- [27] S. Dai, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Eur. Polym. J.* 36 (12) (2000) 2671.
- [28] W.K. Ng, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Polymer* 42 (2001) 249.
- [29] G. Bleys, P. Joos, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1027.
- [30] V.B. Fainerman, A.V. Makievski, R. Miller, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 87 (1994) 61.
- [31] R. Miller, V.B. Fainerman, K.H. Schano, A. Hofmann, W. Hayer, *Tensile Surf. Det.* 34 (1997) 357.
- [32] ASTM standard method D1331-56.
- [33] W.D. Harkins, H.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* 52 (1930) 1751–1772.
- [34] A. Flaschka, A.J. Barnard, P.E. Sturrock, *Quantitative Analytical Chemistry*, vol. 2, Barnes and Noble, New York, 1969 (Chapter 9).
- [35] E.H. Crook, D.B. Fordyce, G.F. Trebbi, *J. Phys. Chem.* 167 (1963) 1987–1994.
- [36] J. Philip Kaczmarzski, M.-R. Tarng, Z. Ma, J. Edward Glass, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 147 (1999) 39–53.
- [37] J. Gracia-Fadrique, P. Brocos, Á. Piñeiro, A. Amigo, *Langmuir* 18 (2002) 3604.
- [38] K. Theander, R.J. Pugh, The influence of pH and Temperature on the Equilibrium and Dynamic Surface Tension of Aqueous Solutions of Sodium Oleate, *J. Colloid Interface Sci.* 239 (2001) 209–216.
- [39] K.L. Mittal, P. Kumar (Eds.), *Emulsions, Foams, and Thin Films*, Dekker, New York, 2000, p. 31.
- [40] B.V. Zhmud, F. Tiberg, J. Kizling, *Langmuir* 16 (2000) 2557.
- [41] B.V. Zhmud, F. Tiberg, J. Kizling, *Langmuir* 16 (2000) 7685.
- [42] A.F.H. Ward, L. Torday, Time dependence of boundary tensions of solutions. 1. The role of diffusion in time effects, *J. Chem. Phys.* 14 (7) (1946) 453–461.
- [43] I. Prigogine, R. Defay, *Chemical Thermodynamics*, Wiley, New York, 1965 (Chapter 26).
- [44] A. Marmur, Dissolution and self assembly: the solvophobic/hydrophobic effect, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2120–2121.
- [45] C. Tsouopoulos, J. Newman, J.M. Prausnitz, Rapid aging and dynamic surface tension of dilute aqueous solutions, *Chem. Eng. Sci.* 26 (1971) 817–827.

ELLIPTIC SOLUTION TO THE YOUNG LAPLACE DIFFERENTIAL EQUATION

E. Hernández-Baltazar *, J. Gracia-Fadrique **

Fac. de Farmacia UAEM*, FES Cuautitlán UNAM*, Fac. de Química UNAM**

*, Fac. de Química UNAM, Cd. Universitaria, 04510**

efrenhb@buzon.uaem.mx*, jgraciaf@servidor.unam.mx**

¹ To whom correspondence should be addressed:

jgraciaf@servidor.unam.mx

Depto. de Física y Química Teórica

Laboratorio de Superficies 104

Circuito Escolar

Facultad de Química UNAM, Cd. Universitaria

Coyoacan, D.F. 04510 México

Teléfono 56-22-35-25

Fax 56-16-20-10

Abstract

The Young-Laplace equation differential form can be solved under the elliptic representation for a fluid-fluid interface in the range $0 \leq \phi \leq 90^\circ$. For a characteristic point ($X_{\max}, Y=90^\circ$) we find a simple analytical relation between the curvature radius and the elliptic parameters that yields the surface tension in the range $0.125 < \beta < 100$. The solution to the differential equation gives an error lower than 2.5% for published normalized data. The origin of the coordinates of the profile drop is the maximum diameter and the distance from the equator to the drop apex. Through this mechanism, the need of numerical methods and published algorithms prior to this work is eliminated. In order to challenge the method the procedure was used with published data of numerical solutions. The dimensions of the parameters used are invariant with respect to the coordinate system. For practical applications, this useful equation can be used in pendant drop, sessile drop, rising bubble, spinning drop and capillary methods.

In order to increase the sensitivity of the procedure, the elliptic segment data under the maximum diameter can be treated with a linear regression (y^2 vs x^2) to obtain the elliptic parameters ("a" and "b") in order to apply the final equation.

KEY WORDS : elliptic solution, Young-Laplace, drop profile, surface tension, pendant drop, sessile drop, spinning drop, capillary method.

INTRODUCTION

Any surface different to the spherical shape requires at least two orthogonal maximum curvature radiuses for their description. The Young- Laplace equation that relates the surface tension to the curvature, confirms this geometric description:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

Where, ΔP is the pressure difference between the concave and convex side of the surface, σ is the surface tension and R_1 and R_2 are the maximum radii of curvature; the reciprocal of these last ones, $1/R_1$ and $1/R_2$, are the curvatures in shift. Under an external field, as gravity g , equation (1) is found under a hydrostatic column effect "y":[1]

$$\sigma \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] = \frac{2\sigma}{R_0} + \Delta \rho g y \quad (2)$$

Where $\Delta \rho$ is the fluid phases density difference and R_0 is the radius of the drop at its apex, a characteristic point where the surface fulfills the spherical condition. Equation (2) shows, in the right term, the apex is modified by the hydraulic position and the difference in densities of the bundle phases. The left term includes the curvature radius that compensates the deformation due to the gravitational effect.

In fluid phases, R_1 and R_2 change with position and this is why their differential expressions are needed:

$$\frac{1}{R_1} = \pm \frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}} \quad (3)$$

$$\frac{1}{R_2} = \pm \frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} \quad (4)$$

The set of equations (2-4) constitute the base of the modern methods solution intended for the determination of the surface tension and the contact angle based on the shape of the surface (pendant drop, sessile drop, capillary, etc).

There is no known analytical solution for eq (2); however, the Laplace-Young description of sessile and pendant drops has been solved numerically by different methods.[2] because the mathematical solution to the pendant drop problem involves the simultaneous solution of the capillary pressure equation and a vertical force balance equation across a horizontal plane.[3]

Most researcher use one of two approaches for fitting a curvature to an experimentally determined drop profile. The first approach is to assume that the drop has the shape of a "spherical cap". But this methods needs to know the height of the drop apex and the width of the drop base. The second method for calculating curvature is to numerically solve the Laplace-Young equation for the surface curvature, iterating on the contact angle until the curvature matches the experimental data. [2]

METHODOLOGY

The solution of equations (3) and (4) requires numerical methods introducing a parameter β , which is defined by the coordinates normalization to the radius in the apex R_0 . Under this transformation, equation (2) is independent of the dimensions of the surface and takes the form

$$\left[\frac{1}{R_1^*} + \frac{1}{R_2^*} \right] = 2 + \beta Y \quad (5)$$

Where R_1^* , R_2^* and Y are normalized dimensions to R_0 , (R_1/R_0 , R_2/R_0 , y/R_0) and

$$\beta = \frac{\Delta \rho g R_0^2}{\sigma} \quad (6)$$

The parameter β is shape factor that contains the properties of the fluid, the dimensionality and the value of the surface or interfacial tension, the relative effects of the gravitational and capillary forces. Thus, the knowledge of β allows the evaluation of the surface tension. It is similar to the Bond number [2] with a little difference because in this work is related to the distance from the equator to the apex.

The current drop profile methods are based on a vast calculation work developed by Basforth and Adams [4] and Andreas [5] et al., after them, by Padday [6] ; this last author builds the numerical solutions for each constant β between 0.125 and 100 and using values between 5 and 180° in intervals of 5°.[6]

Solutions use the classic selected plane method to obtain the shape parameter (D_s/D_e method). Both processes need a numerical solution to obtain the parameter " β ". [7]. Rotenberg et al. [8] developed a technique, called axisymmetric drop shape analysis profile (ADSA-P), that is superior to the preceding methods and does not suffer from their deficiencies. ADSA-P fits the measured profile of a drop to a Laplacian curve. Essentially, ADSA-P employs a numerical procedure that unifies the sessile and pendant drop methods. A modified version of ADSA, called axisymmetric drop shape analysis- contact diameter (ADSA-CD) developed by Rotenberg and later implemented by Skinner[9], does not ignore the effects of gravity [8]. For contact angles above 90° , another version of ADSA has been developed by Moy et al. [10]. Called axisymmetric drop shape analysis- maximum diameter.

MODEL

Consider a surface profile in the range 0° to 90° as is shown in figure 1. This profile corresponds to $b = 0.125$ from reference 6 and it was modified to show the analogy with the ellipse and where is the origin to develop the elliptic solution.

If the correct elliptic profile is overlapping to the drop profile is possible to fit the elliptic equation to solve the Young Laplace equation. First travel the origin to the center of the drop contour as shown in Fig. 1. It is easy to notice the analogy between the ellipse and the drop.

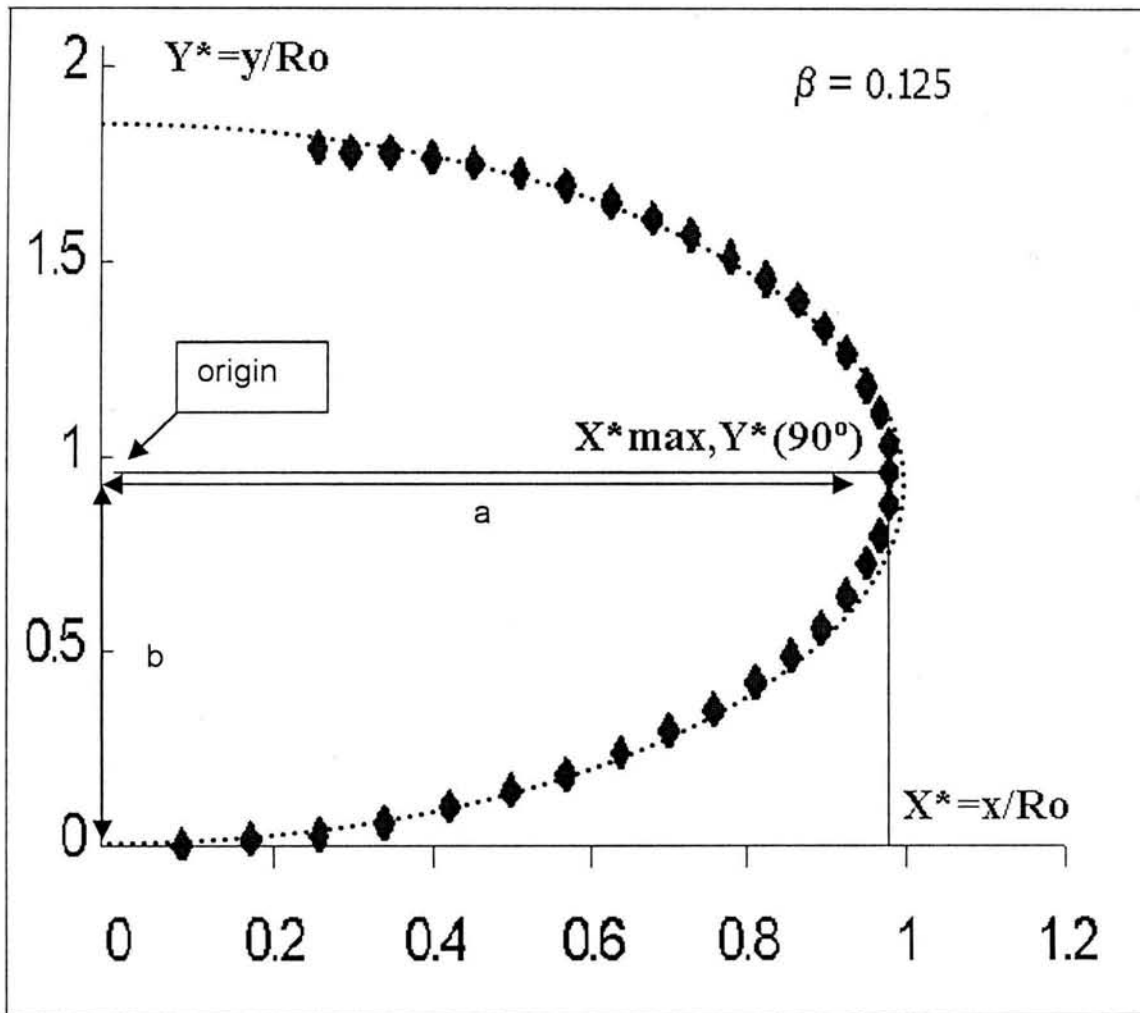


Figure 1: The normalized profile for $\beta = 0.125$, where $X^*_{max} = x/R_o$ and $Y^*(90^\circ) = y/R_o$.

The elliptic profile is very close to the drop profile. The arrow shows the translation of the origin to the equator diameter and normal to the drop apex.

The ellipse equation centred at the origin is

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad (7)$$

where "a" and "b" are the lengths of the semi mayor and semi minor axes, respectively.

From the first and second derivative of the equation (7) we calculate the first and second curvature.

$$\frac{1}{R_1} = \pm \frac{b^2}{[a^4 y^2 + b^4 x^2]^{1/2}} \quad (8)$$

$$\frac{1}{R_2} = \pm \frac{a^4 b^4}{[a^4 y^2 + b^4 x^2]^{3/2}} \quad (9)$$

The boundary conditions in the maximum radius (a,0) using equations (8) and (9) are, if $y=0$,

$$\frac{1}{R_1} = \pm \frac{1}{x_{max}} \quad (11)$$

$$\frac{1}{R_2} = \pm \frac{a^4}{b^2 x_{max}^3} = \frac{a}{b^2} \quad (12)$$

Equation (11), as expected, demonstrates that the first curvature radius corresponds to the value of X_{max} . In this way the differential expression (3) for the first curvature can be expressed through the tangent angle to the surface.

When $\phi = 90^\circ$, in the maximum diameter

$$\frac{1}{R_1} = \frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}} = \frac{\sin \phi}{x} \quad (13)$$

When $\phi = 90^\circ$, just in the maximum diameter

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{x_{max}} \quad (14)$$

Comparing this equation with equation (11), it is observed that the solution is identical and independent of the proposal of the elliptical approximation. In addition, in order to be an exact solution, the second curvature radius has to be known.

In the drop apex (0,b), where the spherical condition is fulfilled, the solutions are

$$\frac{1}{R_1} = \frac{b}{a^2} \quad (15)$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{b}{a^2} \quad (16)$$

As it is expected, the radii of curvature are the same.

The curvature radius is independent of the position in "y" and reduces the model to the use of the relationship of the second curvature radius (12) with respect to the position of the apex.

At the maximum diameter ($x_{\max}=a$, $y=0$) the curvature depends on the variable x and then equation (5) takes the form

$$\frac{a}{b^2} + \frac{1}{a} = \frac{2b}{a^2} + \beta b \quad (17)$$

Multiply all terms by a^2/b in both sides, then eq. 17 reduces to

$$\frac{a}{b} + \frac{a^3}{b^3} = 2 + \beta * a^2 \quad (18)$$

This final equation allows to calculate β^* from the Young- Laplace equation using only two points from the drop profile. The points include the equator radius that is equal to the first curvature radius and the second radius from the equator distance to the apex. Once β^* is obtained, the calculation of the surface tension needs only known parameters easy to measure.

$$\beta^* = \frac{\Delta\rho g}{\sigma} \quad (19)$$

The term β^* is a factor that includes information about the form of the drop and the term a^2 has the information of the size of the drop.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to challenge the new equation, the Padday tables were digitised for all the different “ β ” values between 0,125 and 100 and they were processed and plotted.

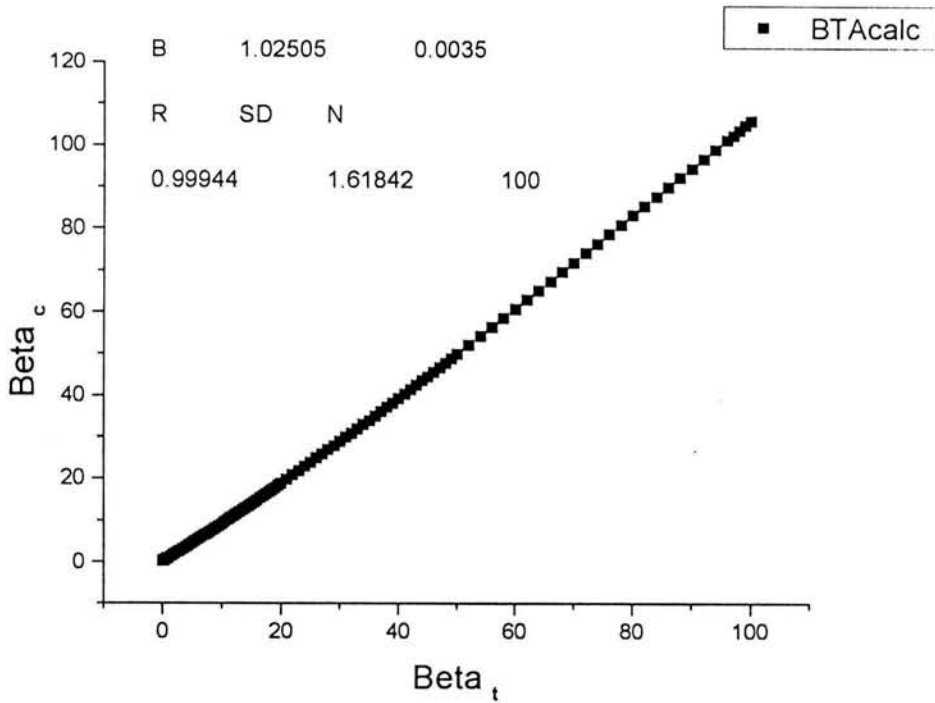


Figure 2: The correlation between the theoretical β and the calculated β through the whole range of values.

Some of the results are showed in table 1 for different β values.

a	b	Beta calculated	Beta theoric
0.98042	0.95471	0.11	0.125
0.88529	0.76671	0.89	1.0
0.60808	0.39074	8.99	10.0
0.48148	0.26966	23.63	25.0
0.39373	0.19903	49.80	50.0
0.34569	0.16451	71.75	70.0
0.31646	0.14487	105.93	100.0

Table 1 Calculated "a", "b elliptic parameters" and calculated β and theoretical β for selected values.

In the Padday normalized data the coordinate of the maximum diameter was enough because it has the information about the diameter and the distance from the diameter to the drop apex.

The elliptic model developed needs the values of the maximum diameter and the distance at the apex. In order to compare the model, only few data in the literature meets the requirements to challenge the elliptic model. Fortunately the vast calculation work reported by Padday and Prince [6] the values for x and y coordinates through 0° to 180° with a gap of 5° . This data fulfil the quality to be used with the elliptic model.

When the β parameter from the Padday tables and the β calculated by our equation are comparing, a linear equation is obtained in the whole range of β .

$$\beta_{calc} = 1.02505\beta_{theoric} \quad (20)$$

In order to increase the accuracy of our prediction, it is possible to divide the Padday data in segments that showed better performance. They are shown in table 2.

Beta Lower Value	Beta Higher Value	slope	R	error	N
0.125	10	0.891	0.99994	0.001	23
10	20	0.920	0.99997	0.002	21
20	40	0.962	0.99996	0.003	21
40	60	0.995	0.99998	0.003	16
60	100	1.041	0.99998	0.003	21

Table 2 Padday data segments with better performance than the equation 20.

For practical applications, the image processing with a lot of points from the drop profile could shown better accuracy.

If equation (7) is rewritten as

$$y^2 = b^2 - \frac{b^2 x^2}{a^2} \quad (8)$$

The image is processed and the x and y data are obtained for the elliptic segment under the maximum diameter. Then, the linear regression of the coordinates y^2 vs x^2 is performed, which provides the value of the constant "a" and "b". Finally equations (17) and (6) are used to get the surface tension data.

It is well known that the using the slope of a linear regresión is generally accepted but the intercept is very sensitive to the experimental error. However, at the present time with the resolution of the digital cameras and the number of points in the drop profile allows decrease this problem.

It is known that the accuracy of the interfacial tension measurements using the sessile drop method is reduced by decreasing the contact angle for drops with the same shape parameters. This problem is overcome with our equation and the use of the elliptic equation to obtain the right parameters.

In general, for drops with small contact angles or small shape parameters the image processing and the elliptic equation lead to overcome the problem and the errors are reduced in the calculated values of surface tension.

This approximation is restricted to drop profiles that let to calculate the elliptic parameters not only when the contact angles will be larger than or equal to 90 degree even work at large curvatures

Summary

The elliptical analytical solution proposes the use of two points plus a simple linear equation. This equation is dependent of the parameter "a" in square form and its capacity of prediction depends of a cubic expression. The parameters "a" and "b" are obtained from solving the Young Laplace equation with the ellipse equation.

$$\frac{a}{b} + \frac{a^3}{b^3} = 2 + \beta * a^2$$

When the results of the analytical solution and the data of the literature for different profiles are compared, a correlation with acceptable error in the fifth number is obtained. So that the error in the parameter β , after applying the differential expression, would be lower than 0.1%.

The current capacity to digitise images and to transform them to coordinates through an automatic reader, allows to obtain a greater number of coordinates and to reduce the experimental errors. This opens the possibility to obtain greater information from the contour of the image, as opposed to use alone two coordinates of an image to make tension measurements.

The final equation can be applied to solve image profiles from rotatory drop, pendant drop, rising bubble, sessile drop and capillary methods, over a wide range of deformation degrees.

The traditional determination of surface tension wastes a lot of information contained in the profile of the drop since it alone makes use of two points plus fitting equations with numerical solutions for the determination of the surface tension.

The elliptic equation works in the range $0.125 < \beta < 100$.

Acknowledgments

We acknowledge the financial support provided by DGAPA proyecto IN105300, Facultad de Farmacia Universidad Autónoma del Estado de Morelos, FES Cuautitlán UNAM y CONACyT.

REFERENCES

1. Adamson, A. W., *Physical Chemistry at Interfaces*, Wiley, New York, 1990, 1-39
2. Allen, J. An analytical solution for determination of small contact angles from sessile drops of arbitrary size. *J. Colloid Interface Sci*, 261,(2003) 481-489.
3. Zhang H.R., Bjorkvik, B.J.A. and Moffatt, B.J. Determination of low interfacial tension with a laser light scattering technique and a comparative analysis with drop shape methods. *J. Colloid Interface Sci*, 2637(2001) 11-20.
4. F. Bashford, J.C. Adams, *An attempt to test the theories of capillary action*. University Press, Cambridge, England, 1883.
5. Andreas J. M., Hauser E. A. and Tucker W.B., *J. Phys. Chem* 42, (1938) 1001,.
6. H.M. Princen, Padday J. F., 1969 *Surface Tension*, en *Surface and Colloid Science V.1*, Wiley Interscience, Ed. E. Matijevic, pp. 39-42,78-88,154-192
7. Song, Bihai and Springer J. Determination of interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer aided image processing. *J. of Colloids and Interface Sci*. 184, (1996) 64-76.
8. Rotenberg, L. Boruvka, A.W. Neuman, Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces. *J. Colloid Interface Sci*. 93: 169,1983.

9. FK Skinner, Y Rotenberg, AW Neuman. Contact angle measurements from the contact diameter of sessile drops by means of a modified axisymmetric drop shape analysis. *J. Colloid Interface Sci.* 130: 25,1989.
10. E Moy, P Cheng, Z Policova, S Treppo, D Kwok, DR Mack, PM Sherman, AW Neuman. Measurement of contact angles from the maximum diameter of nonwetting drops by means of a modified axisymmetric drop shape analysis. *Colloids Surf* 58: 215,1991
11. Ambwani D.S., Tomlinson F. J. *Surface and Colloid Science* Vol II, Plenum Press 1979, 93-119.
12. Anastasiadis S.H. et al, *J. Colloid Interface Sci.*, 119, (1987) 55-66.
13. Girault H.H.J. y col., *J. Colloid Interface Sci.*, 101, (1994) 257-266.
14. Hansen F.K., , *J. Colloid Interface Sci.*, 160, (1993) 209-217.
15. Qamardeep S.B. et al, *J. Colloid Interface Sci*, 106, (1985) 353-359.
16. Stauffer C.E. *The Journal of Physical Chemistry*, 69, (1965), 1933-1938.
17. Emelyanenko A.M., Boinovich L.B., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects* 189 (2001) 197-202.



MEMORIAS



XVI

CONGRESO NACIONAL
DE TERMODINÁMICA

3 al 7 de Septiembre de 2001

Relación Energía Estándar de Adsorción, Energía Estándar de Micelización

E. Hernández-Baltazar, G.A. Reyes-Sandoval*, J. Gracia-Fadrique*
 Escuela de Farmacia UAEM, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán,
 *Depto. De Física y Química Teórica, Lab. de Superficies, Facultad de Química
 UNAM, Cd. Universitaria México D.F. 04510
jgraciaf@servidor.unam.mx, efrenhb@buzon.uaem.mx, reyes@correo.unam.mx

RESUMEN

La energía estándar de adsorción y la energía estándar de micelización son parámetros fundamentales en la descripción termodinámica de un anfifilo. En este trabajo se comparan dos modelos: la ecuación de estado de Langmuir y la ecuación de BET en fases fluidas. La primera se aproxima a la concentración micelar crítica (CMC) pero no la incluye, mientras que la segunda función es continua hasta la CMC. De aquí se derivan dos modelos que relacionan la energía estándar de adsorción y de micelización, la diferencia entre los dos modelos corresponde a la energía de agregación de la micela que depende del número de agregación en la micela y del coeficiente de compresibilidad superficial bidimensional en la zona de saturación.

Introducción La energía estándar de adsorción y la energía estándar de micelización son parámetros fundamentales en la descripción termodinámica de un anfifilo. Estos parámetros, traducen en términos energéticos el valor del efecto hidrofóbico y la capacidad de agregación micelar, lo cual permite comparar y establecer relaciones de estados correspondientes entre materiales distintos. Este trabajo demuestra que estos parámetros se encuentran vinculados y son el resultado del mismo tratamiento sobre dos condiciones de frontera diferentes: La región a dilución infinita y la zona de saturación.

Metodología: Sea como primer caso, la isoterma de adsorción de Langmuir

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (1)$$

Adicionalmente, consideremos la ecuación de adsorción de Gibbs, bajo potencial químico ideal para la solución

$$\theta = \frac{x}{\Gamma sRT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (2)$$

Donde x es la concentración de bulto del anfifilo en fracción mol, θ la función de ocupación o relación entre la concentración superficial en moles/cm² $\Gamma(x)$ a la

concentración máxima de saturación Γ_s , β la constante de Henry en dos dimensiones y π la presión superficial o la diferencia entre la tensión superficial del solvente puro y la de la solución, a la misma temperatura. La ec. (1) proviene de un modelo fenomenológico, mientras que la ec. (2) se construye a primeros principios sobre la ecuación de Gibbs-Duhem en dos dimensiones. La igualdad e integración de las ecs. (1) y (2) genera la ecuación de estado correspondiente contenida en la isoterma de Langmuir

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (3)$$

La energía estándar de adsorción ΔG°_{ads} , es el resultado de la igualdad de potenciales químicos bulto- superficie en la región diluida

$$\mu^b = \mu^s \quad (4)$$

$$\mu^{ob} + RT \ln x = \mu^{os} + RT \ln \pi \quad (5)$$

$$-\Delta G^\circ = (\mu^{os} - \mu^{ob}) = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (6)$$

Donde μ^{ob} es el potencial químico de referencia para bulto ($x^o = 1$) y μ^{os} es el potencial químico de referencia para la superficie ($\pi^o = 1 \text{ mN/m}$).

De la ec. (3) extraemos el límite a dilución infinita y la energía estándar de adsorción adquiere la forma

$$-\Delta G^\circ_{ads} = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = RT \ln \Gamma_s RT \beta \quad (7)$$

Que corresponde a la forma de Langmuir para la energía estándar de adsorción.

Sea la ec. (1) escrita como

$$1 + \beta x = \frac{\beta x}{\theta} \quad (8)$$

En versión logarítmica veces $\Gamma_s RT$, recuperamos la ec. (3) y una nueva presentación de la ecuación de estado en términos de (x, θ) para la presión superficial

$$\pi = \Gamma_s RT (\ln \beta x - \ln \theta) \quad (9)$$

en el entorno de la región de saturación, se cumplen las siguientes condiciones de frontera

$$x \rightarrow x_{cmc} \quad , \quad \pi \rightarrow \pi_{max} \quad \text{y} \quad \theta \rightarrow 1 \quad (10)$$

De donde la ec. (9) bajo condiciones de saturación ec. (10) se reduce a

$$\pi_{max} = \Gamma_s RT \ln(\beta x_{cmc}) \quad (11)$$

Bajo las condiciones de igualdad de potencial químico, equivalentes a la ec. (4), en la concentración micelar crítica, se obtiene la energía estándar de micelización

$$\Delta G^{\circ mic} = RT \ln x_{cmc} \quad (12)$$

De la ec. (11) se obtiene la descripción de la constante β en término de condiciones a saturación y en función de la energía estándar de micelización

$$\ln \beta = \frac{\pi_{max}}{\Gamma_s RT} - \ln x_{cmc} \quad (13)$$

$$RT \ln \beta = \frac{\pi_{max}}{\Gamma_s} - \Delta G^{\circ mic} \quad (14)$$

Sustituyendo la ec. (14) en la ec.(7), se obtiene la relación entre la energía estándar de adsorción y micelización

$$-\Delta G^{\circ ads} = RT \ln \Gamma_s RT + \frac{\pi_{max}}{\Gamma_s} - \Delta G^{\circ mic} \quad (15)$$

$$-\Delta G^{\circ ads} = RT \ln \Gamma_s RT + RT Z_c(cmc) - \Delta G^{\circ mic} \quad (16)$$

Donde el término $Z_c(CMC)$ es el factor de compresibilidad bidimensional evaluado en la CMC (comúnmente $1 < Z_c < 4$)

En la ec. (16) se puede observar que el $\Delta G^{\circ ads}$ es mayor que el $\Delta G^{\circ mic}$ que requiere adicionalmente al factor de compresibilidad bidimensional veces RT más el término $RT \ln \Gamma_s RT$ ambos pertenecientes a la región de saturación.

Sea la ecuación de BET en fases fluidas expresada como

$$\theta = \frac{\beta x}{(1-x)(1-x+\beta x)} \quad (17)$$

de igual forma que en el caso de Langmuir, ec. (1) el acoplamiento de la ec(17) con la ecuación de adsorción de Gibbs conduce a la ecuación de estado derivada de la ec. (2)

$$\pi = \Gamma sRT \ln \left(1 + \beta \frac{x}{1-x} \right) \quad (18)$$

La ec. (3) es un caso particular de la ec. (18) y presenta una ventaja adicional a la isoterma de Langmuir. La ecuación de BET (17), presenta solución analítica en $\theta = 1$. Con relación a las condiciones de saturación ec. (10), la ec. (17) toma la forma particular

$$\frac{\beta x_{cmc}}{(1-x_{cmc})(1-x_{cmc} + \beta x_{cmc})} = 1 \quad (19)$$

De la ec. (19) se obtiene en forma explícita la dependencia con la concentración micelar crítica x_{cmc} para la constante de Henry, β y toma un nuevo significado.

$$\beta = \left(\frac{1-x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2 \quad (20)$$

La ecuación de estado general de BET(18) y la ec. (20) adquiere la forma

$$\pi = \Gamma sRTL \ln \left[1 + \left(\frac{1-x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2 \frac{x}{1-x} \right] \quad (21)$$

La ecuación (21) presenta una gran ventaja frente a ecuaciones de estado reportadas anteriormente. No contiene parámetros empíricos, sus parámetros son termodinámicos y medibles directamente de las relaciones tensión superficial vs composición.

Tensoactivos comerciales presentan $x^{-7} < x_{cmc} < x^{-5}$ de donde la ec. (21) se reduce para estos casos a

$$\pi = \Gamma sRT \ln \left(1 + \frac{x}{x_{cmc}^2} \right) \quad (22)$$

En el límite a dilución infinita, la relación (π/x) y por tanto la energía estándar de adsorción derivada de la ec. (22) es

$$-\Delta G^{\circ}_{ads} = RT \ln \Gamma sRT - 2RT \ln x_{cmc} \quad (23)$$

ó

$$-\Delta G^{\circ}_{ads} = RT \ln \Gamma sRT - 2\Delta G^{\circ}_{mic} \quad (24)$$

Comparando la ec. (15) con la ec. (24) podemos apreciar un factor de dos en el modelo de BET y la desaparición del coeficiente de compresibilidad superficial en el de Langmuir. La ec. (1) no contiene la zona de micelización, mientras que la ec (24) derivada de la ec. (17) presenta solución analítica justo en la CMC.

En el límite a dilución infinita las ecs. (24) y (16) coinciden, el $\Delta G^{\circ}ads$ es idéntico en ambos modelos. De la diferencia en esta propiedad surge la propuesta de una energía extra asignada al proceso de agregación.

$$-\Delta G^{\circ}mic = \frac{\pi_{max}}{\Gamma_s} \quad (25)$$

La comparación de datos experimentales de β contra su relación en términos de CMC ec. (20), indican la necesidad de empleo de un potencial químico no ideal y por tanto un coeficiente de actividad en la CMC, obligadamente una constante en cada sistema. La diferencia entre los modelos resulta de comparar el valor de β entre BET y Langmuir, considerando que en los dos casos se parte del potencial químico ideal ecs. (3) y (21). Tomando como referencia de estado ideal a la ec. (21) es posible definir el coeficiente de actividad en la CMC bajo la convención simétrica donde $\gamma_i \rightarrow 1$; $x_i \rightarrow 1$ para $i = 1,2$. En la CMC la ec (18) cumple la condición de $\gamma_2 \rightarrow \gamma_{cmc}$ cuando $x_2 \rightarrow 0$, esta prácticamente a dilución infinita y se puede incorporar el coeficiente de actividad al modelo en la ec (20).

$$\beta = \frac{1}{\gamma_{cmc}} \left(\frac{1-x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2 \quad (26)$$

La ecuación de estado tipo BET, con la ecuación (21) adquiere la forma. ref (9-11)

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[1 + \frac{1}{\gamma_{cmc}} \left(\frac{1-x_{cmc}}{x_{cmc}} \right)^2 \frac{x}{1-x} \right] \quad (27)$$

Esta reportado que γ_{cmc} es proporcional al número de óxidos de etileno para diferentes familias homologas figs. (1) y (2) ref (1).

Para tensoactivos convencionales ($x^{-7} < x_{cmc} < x^{-5}$) la ec. (27) se reduce a

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left(1 + \frac{x}{\gamma_{cmc} x_{cmc}^2} \right) \quad (28)$$

En el límite a dilución infinita, la relación (π/x) y por tanto la energía estándar de adsorción derivada de la ec. (28) es

$$-\Delta G^{\circ} ads = RT \ln \Gamma_s RT - 2RT \ln x_{cmc} - RT \ln \gamma_{cmc} \quad (29)$$

y comparando nuevamente con el modelo de Langmuir tenemos

$$-\Delta G^{\circ mic} = RT \ln \gamma_{cmc} + Z_c RT \quad (30)$$

La ec. (30) muestra la energía extra asignada al proceso de agregación, que pudiese explicar las diferencias entre determinaciones calorimétricas y de superficie ref (13).

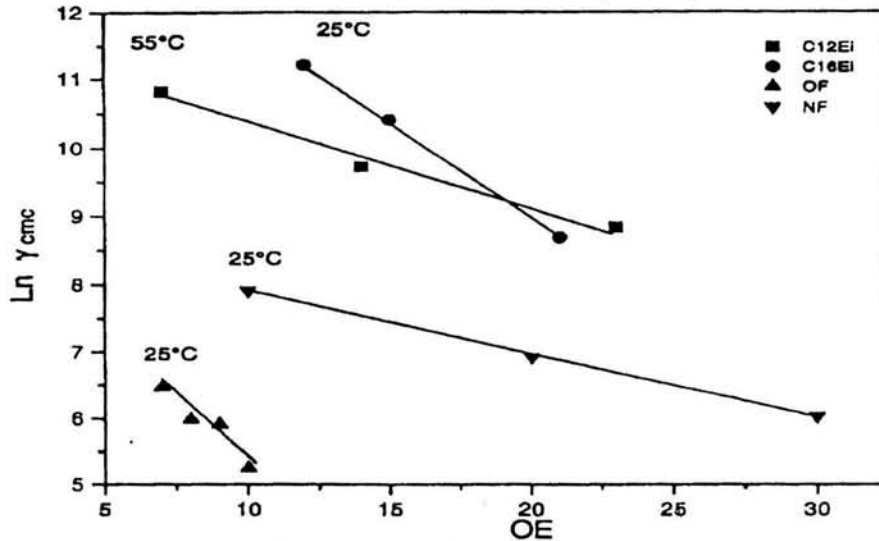


Figura 1 Se muestra el comportamiento decreciente $\ln(\gamma_{cmc})$ contra número de oxidos de etileno(OE). Polioxietilen hexadecanoles(●), dodecanoles (■), nonilfenoles (▼), y octilfenoles (▲) Ref (1) y que en todos los casos al aumentar el número de OE la molécula aumenta su hidrofiliicidad y existe una disminución de $\ln(\gamma_{cmc})$ atribuible al número de moléculas necesarias para formar un agregado. Ref (1,6,7,8)

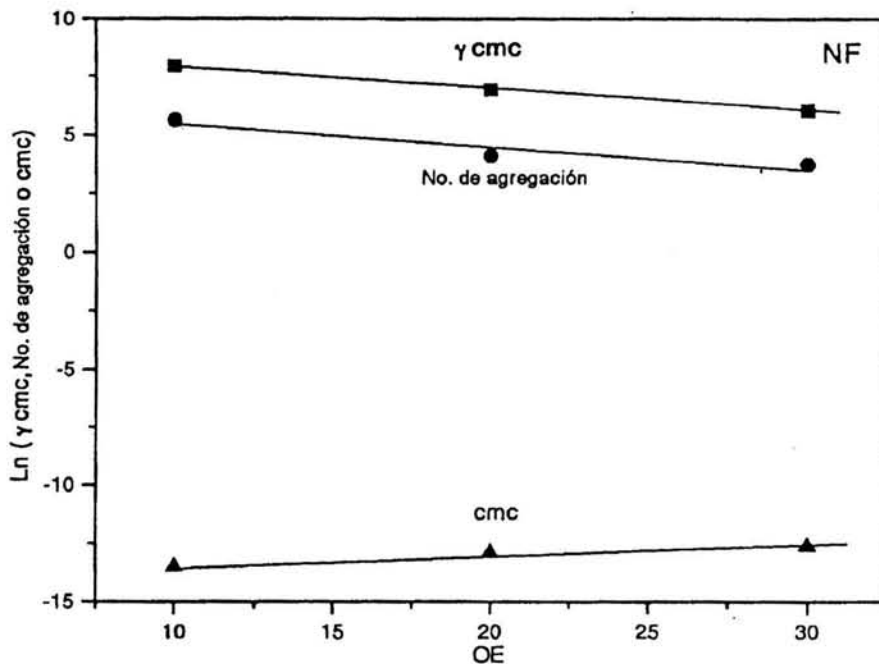


Figura 2 Para la familia homóloga de nonilfenol etoxilado, se muestra la relación directa entre el coeficiente de actividad en la CMC y el número de agregación. Con $\ln(\gamma_{cmc}, \text{No. de agregación}, CMC)$ contra número de oxidos de etileno(OE). Ref (1,6)

Conclusiones: En este trabajo se compararon dos modelos: la ecuación de estado de Langmuir y la ecuación de BET en fases fluidas. Los dos modelos relacionan la energía estándar de adsorción y de micelización y muestran las diferencias de considerar un mismo tratamiento sobre dos condiciones de frontera extremas.

El modelo de Langmuir no contiene la zona de micelización, mientras que el de BET presenta solución analítica justo en la CMC. De aquí surge la propuesta de una energía extra asignada al proceso de agregación. El coeficiente de actividad en la CMC, es proporcional al número de agregación de la micela de donde adquiere un mayor significado físico.

Referencias bibliográficas

1. Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1917, **39**, 1848.
2. Brunauer, S.; Emmettand P.H.; Teller, E. T. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, **60**, 309.
3. Elizalde, F. ; Gracia, J.; Costas, M. *J. Phys. Chem.* 1988, **92**, 1032.
4. Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial phenomena*, 2nd . Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1989, USA.
5. Elworthg, P.H. ; MacFarlene, C.B. *J. Pharm. Pharmacol.* 1962, **14**, 100.
6. Shick, M.J. *J. Colloid Interface Sci.* 1965, **20**, 464.
7. Crook, E.H. *J. Phys. Chem.* 1963, **67**, 1987.
8. Crook, E.H. *J. Phys. Chem.* 1964, **68**, 3592.
9. van Hunsel, J.; Joos, P. *Langmuir* 1987, **3**, 1069.
10. Lucassen-Reynders, E. H.; Van den Tempel, M. Proceedings of the *4th International Congress on Surface Active Substances* (Brussels, 1964); Gordon & Breach, New York, 1964; vol. II, p779.
11. van Hunsel, J.; Joos, P. *J. Colloid Interface Sci.* 1989, **129**, 286.
12. Gracia-Fadrique J., 1999. Langmuir-BET: surface equation of state in fluid-fluid interfaces , *Langmuir* **15**, **9**, 3279-3282
13. Birdi K.S. Thermodynamics of micelle formation, 233-238, ACS Symposium Series 9. 1975. K.L. Mittal Ed. *Colloidal dispersions and micelle behavior*
14. Adamson A.W., 1976. *Physical chemistry of surfaces*, 3a Ed. John Wiley, USA
15. Walas S.M., 1979. *Phase equilibria in chemical engineering*, 2a Ed. Butterworth Publishers, USA.

APENDICE 2

Solución Elíptica al Método de Gota Rotatoria

Apéndice 2 Solución Elíptica al Método de Gota Rotatoria

El método de gota rotatoria consiste en obtener tensiones interfaciales por medición de los parámetros de una gota de líquido o burbuja de gas contenida en un líquido más denso que rota a velocidad constante dentro de un tubo horizontal, este método fue sugerido desde el siglo XIX por Plateau. Posteriormente en 1942, Bernard Vonnegut propuso un tratamiento matemático para la medición de tensiones superficiales e interfaciales. En 1967 Rochelau diseña su tensímetro de gota rotatoria y mide el radio de la gota y considera un factor de corrección. Además en 1967 Princen y colaboradores extienden el tratamiento de Vonnegut y presentan soluciones numéricas basadas en ecuaciones exactas de las cuales es posible calcular la tensión interfacial a partir de la longitud de la gota a lo largo del eje de rotación. En 1971 Patterson, Hu y Grindstaff usaron los métodos de Vonnegut y de Princen para la medición de tensión e indicaron que la medición del diámetro de la gota es mejor que la de su longitud ya que no es necesario determinar el volumen de la gota. En 1971 Ryden y Albertsson utilizaron el método de Princen. En 1975 J.L. Cayias et al resuelven analíticamente la ecuación integral para calcular la tensión a partir de la longitud y el diámetro de la gota o la burbuja. Y optimizaron el tensiómetro para alcanzar hasta 24,000 rpm. A partir de 1976 Cayias, Schechter, Wade y cols. publican una serie de artículos utilizando el tensímetro de gota rotatoria. En 1977 Manning y Scriven muestran que dependiendo de la velocidad de rotación se provocan ondas de flujo. En 1978 J.C Slaterry y J.D Chen publican una solución alternativa para medir tensión a partir del diámetro máximo y la longitud de la gota. Con estos datos y la solución analítica de la teoría se calcula el valor de la tensión. En 1982 R. Mezzomo y P.W. Teixeira calculan tensiones a partir de las tablas de Princen y la medición del diámetro.

Si tenemos un líquido uniforme dentro de un tubo. Y empezamos a girarlo a una velocidad constante. Evidentemente, la capa de líquido adyacente al tubo también empezara a girar debido a la adhesión con la superficie del tubo, y debido a la

viscosidad, este movimiento será transferido a las siguientes capas de líquido. Si no afectan otras fuerzas externas, el sistema alcanzara un estado de equilibrio cuando todos los elementos del líquido y del tubo se muevan a la misma velocidad angular.

Ahora si hay una gota de un líquido menos denso o una burbuja de gas dentro del líquido en el tubo. Al iniciar el giro, el líquido más denso tiende a irse a la periferia empujando a la gota o la burbuja hacia el eje del tubo. Como resultado de la velocidad angular, la gota (o burbuja) empezara a alargarse (a lo largo del eje de rotación). Este proceso se desarrolla en oposición a las fuerzas de tensión superficial que tienden a hacer más compacta la gota y entonces puede estimarse un valor de tensión superficial considerando la forma de la gota resultante y en particular su tamaño a una velocidad de rotación fija. Vonnegut tomo el caso de altas velocidades y considero que la gota adquiriría una forma de cilindro con puntas redondeadas. Relacionando la tensión superficial con el ancho de la parte cilíndrica.

Como se ve solo se requiere la medición del diámetro de la parte cilíndrica para determinar tensión superficial para una diferencia de densidades y una velocidad de rotación fija. Como se ve la ecuación da mayor error a menores velocidades.

A tensiones superficiales menores, es más fácil obtener la forma cilíndrica de la gota. Si la tensión es grande es posible que la gota no sea cilíndrica incluso a altas velocidades de rotación. En el caso de la fuerza de gravedad, se requiere el análisis de la forma de la gota completa para determinar la tensión superficial. Otra razón para esto son las dificultades descubiertas para hacer una medición directa del diámetro incluso de una gota cilíndrica.

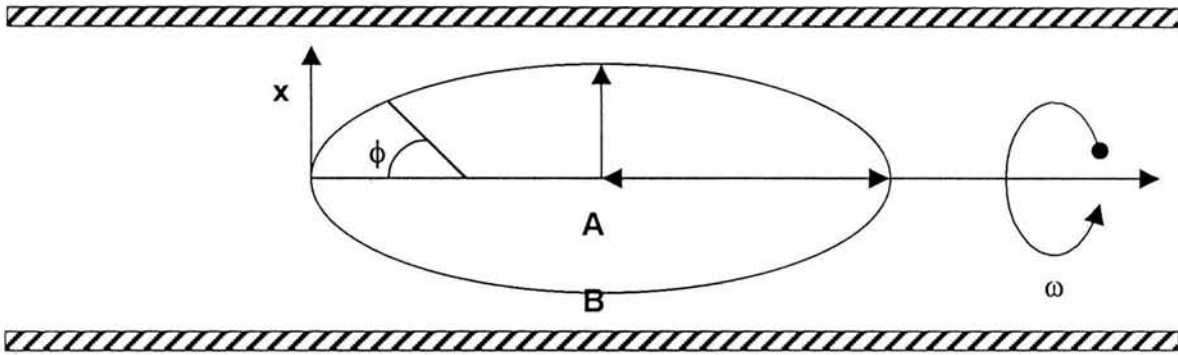


Figura 1 Fluido A suspendido en fluido B rotando a velocidad ω con dimensiones de radio r y longitud L

La ecuación que relaciona la tensión interfacial con el equilibrio de fuerzas en la gota es

$$\frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}} + \frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} = \frac{2}{Ro} + \Delta\rho gy + \Delta\rho\omega^2 y^2 \quad (1)$$

Sea la ecuación de una Elipse centrada en el origen

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad (2)$$

cuyas coordenadas se muestran en la figura 2.

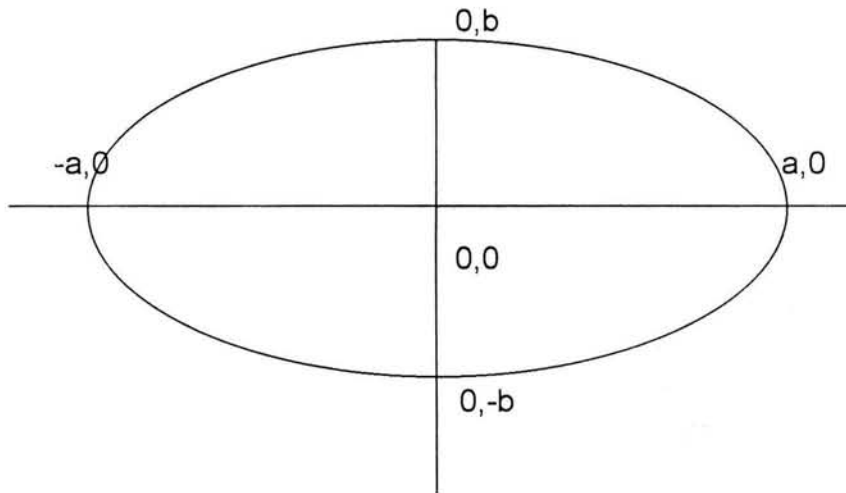


Figura 2 Elipse centrada en el origen cuyas coordenadas sobre el eje "x" son $(-a, 0)$ y $(a, 0)$ y en el eje "y" $(0, b)$ y $(0, -b)$.

Obtenemos la primera y segunda derivada implícita en x para la ec. (1) y las combinamos con la ecuación general de Young-Laplace, bajo un campo gravitacional y sometido a rotación, ec. (2).

$$\frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}} + \frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} = \frac{2}{Ro} + \Delta\rho gy + \Delta\rho\omega^2 y^2 \quad (3)$$

despejando en el primer radio de curvatura de la ec. (2)

$$\frac{1}{R_1} = \frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}} = -\frac{b^2}{(a^4 y^2 + b^4 x^2)^{1/2}} \quad (4)$$

para el segundo radio de curvatura

$$\frac{1}{R_2} = \frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} = -\frac{a^4 b^4}{(a^4 y^2 + b^4 x^2)^{3/2}} \quad (5)$$

Si $R_1 = R_2 = R$

$$1/R_1 = 1/R ; 1/R_2 = 1/R$$

Se cumplen condiciones de esfericidad y estas solo se presentan en un punto sobre la superficie, que se ubica en ápice.

Para el primer radio

$$\text{Si } y = 0; \frac{1}{R_1} = \pm \frac{1}{x_{\max}} \quad y = 0 \rightarrow x = \pm x_{\max} \quad (6)$$

la curvatura puede tomar dos valores

$$x = a; \frac{1}{R_1} = -\frac{1}{a} \quad y \quad x = -a; \frac{1}{R_1} = \frac{1}{a} \quad (7, 8)$$

Para el segundo radio

$$\text{si } y = 0; \frac{1}{R_2} = -\frac{b}{a^2} \quad (9)$$

la curvatura tomará los siguientes valores

$$x = a; \frac{1}{R_2} = -\frac{b}{a^2}, \quad y \qquad x = -a; \frac{1}{R_2} = \frac{b}{a^2} \qquad (10, 11)$$

Tomando como referencia el eje de las "y" entonces

$$\text{si } x = 0; \rightarrow y = \pm b$$

El primer radio

$$\frac{1}{R_1}(x=0) = -\frac{b^2}{a^2 y}, \quad y \qquad (12)$$

la curvatura puede tomar dos valores

$$y = b; \frac{1}{R_1} = -\frac{b}{a^2}, \quad y \qquad y = -b; \frac{1}{R_1} = \frac{b}{a^2} \qquad (13, 14)$$

Para el segundo radio

$$\frac{1}{R_2}(x=0) = -\frac{a^4 b^4}{a^6 y^3} = -\frac{b^4}{a^2 y^3} \qquad (15)$$

la curvatura tomará los siguientes valores

$$y = b; \frac{1}{R_2} = -\frac{b}{a^2}, \quad y \qquad y = -b; \frac{1}{R_2} = \frac{b}{a^2} \qquad (16, 17)$$

Las curvaturas obtenidas se muestran gráficamente en la figura 2

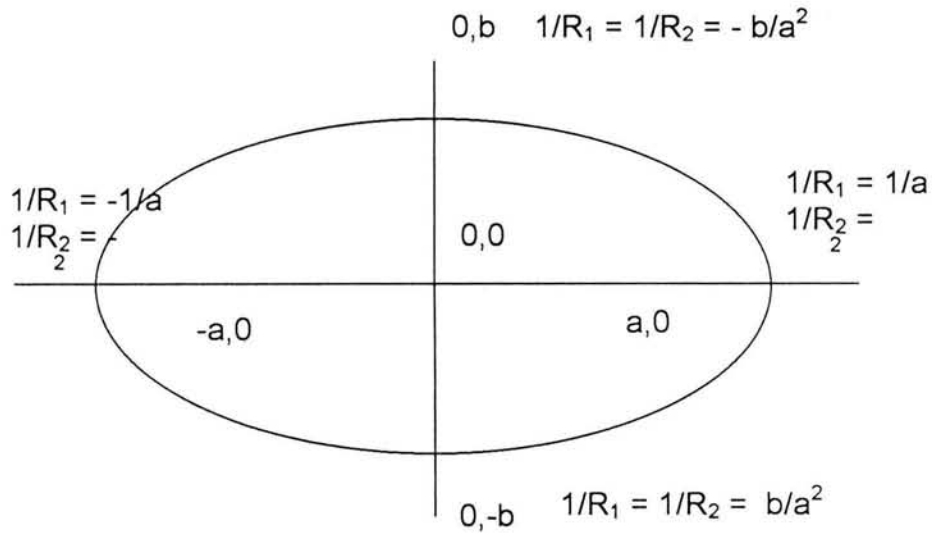


Figura 2 Representación gráfica de las curvaturas obtenidas con la ecuación elíptica usando como referencia el eje "x" o el eje "y".

Resumiendo las curvaturas obtenidas son:

En (a,0)

$$1/R_1 = -1/a \quad ; \quad 1/R_2 = -b/a^2$$

En (-a,0)

$$1/R_1 = 1/a \quad ; \quad 1/R_2 = b/a^2$$

En (0,b)

$$1/R_1 = -b/a^2 \quad ; \quad 1/R_2 = -b/a^2$$

En (0,-b)

$$1/R_1 = b/a^2 \quad ; \quad 1/R_2 = b/a^2$$

Si $\omega^2 b \gg g \rightarrow g$ es despreciable frente a $\omega^2 b$

Esta condición implica que $a > b$

El tratamiento está dedicado a los casos donde $a > b$

Y por tanto a una forma elíptica obligada

Para gota rotatoria

$$\left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] = \frac{2}{R^0} + \frac{\Delta\rho\omega^2 y^2}{\sigma} \quad (18)$$

Al analizar cuando $a > b$ y ya que $\omega^2 b \gg g$
y seleccionando el ápice en $(0, -b)$

$$\rightarrow \frac{2}{R^0} = \frac{2}{b} \quad (19)$$

y los radios de curvatura en $(0, -b)$

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_2} = \frac{b}{a^2} \quad (20)$$

Sustituyendo en la ec de Young Laplace (18) donde predomina la condición $\omega^2 b \gg g$

$$\left[\frac{2b}{a^2} \right] = \frac{2}{b} - \frac{\Delta\rho\omega^2 b^2}{\sigma} \quad (21)$$

reacomodando ec (21)

$$\frac{b^2}{a^2} - 1 = \frac{\Delta\rho\omega^2 b^3}{2\sigma} \quad (22)$$

hasta aquí se tiene una solución exacta a la ecuación de Young Laplace ,para gota rotatoria, que requiere únicamente conocer las constantes de la elipse, que son las dimensiones de "a" y b".

si $b^2 = n a^2$; con $n > 1$, entonces para $n = 3$

$$3 - 1 = \frac{\Delta\rho\omega^2 b^3}{2\sigma}$$

y despejando la tensión superficial de la ec (22) se obtiene una solución exacta a la ecuación de Vonnegut.

$$\sigma = \frac{\Delta\rho\omega^2 b^3}{4} \quad (23)$$

Para el caso particular en el que la relación b^2/a^2 corresponda con 3 entonces la ecuación se reduce al modelo de Vonnegut y requiere únicamente tener el dato del diámetro del cilindro.

Cualquier aumento en ω^2 causa una disminución en a^2 y un aumento en b^2 .

Vonnegut, desprecia curvatura en los extremos y hace una aproximación de elipse a cilindro.

BIBLIOGRAFIA

Bernard Vonnegut. rotating bubble method for the determination of surface and interfacial tensions Rev. Sci Inst 13, 6-9 (1942)

Cayias J.L, Schechter R.S., Wade W.H. The measurement of low interfacial tension via the spinning drop technique Adsorption at interfaces K.L Mittal (ed) ACS Symposium Series 8 Washington, D.C. (1975).

Princen H.M , Zia Y.Z. and Mason S.G. Measurement of interfacial tension from the shape of a rotating drop J. Colloid Interface Sci. 23 99-107 (1967)

Patterson H. T., Hu K.H. and y Grindstaff T.H. J. Polymer Sci. 34, 31 (1971)

Ryden J. and Albertsson Interfacial tension of dextran polyethylene glycol- water two phase system j. colloid interface sci 37, 219 (1971).

Cayias J.L, Schechter R.S., Wade W.H. Modeling crude oils for low interfacial tension Soc. Pet. Eng J. 351-357 december 1976. a,b,c,d

Manning C.D. and Scriven L.E. On interfacial tension measurement with a spinning drop in gyrostatic equilibrium Rev. Sci. Instrum 48, 1699-1705 (1977).

Slaterry J.C. and Chen J.D., Alternative solution for spinning drop interfacial tensiometer J. Colloid and Interface Sci.64, 371-373 (1978).

Physical Chemistry of Biological Interfaces. Ed. Adam Bazkin & Willem Norden, Marcel Dekker (2000) USA. Chapter Axisymmetric Drop Shape Analysis. Pag 523-558

Marvin D. Misak. Equations for Determining $1/H$ versus S values in computer calculations of interfacial tension by the pendant drop method. Journal of Colloid and Interface Science vol 27 (1968), 141-142

Emelyanenko A.M., Bionovich L.B. The role of discretization in video image processing of sessile and pendant drop profiles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 189 (2001) 197-202.

Girault H.H.J., Schiffrin D.J., Smith B.D.V., The measurement of interfacial tension of pendant drops using a video image profile digitizer. Journal of Colloid and Interface Science 101, (1984) 257-266.

- Andreas J.M., Hauser E.A., Tucker W.B. Boundary tension by pendant drops. *J. Phys Chem* 42, 1001-1019 (1938).
- Hansen F.K., Rodsrud G. Surface Tension by pendant drop. *Journal of Colloid and Interface Science* 141, (1991), 1-9.
- Stauffer C. E. The Measurement of surface tension by pendant drop technique *J. Phys Chem* 69, 1933-1938 (1965).
- Rotenberg Y., Boruvka L., Neumann A.W. Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 93, (1983), 169-183
- Bhatia Q.S., Chen J., Koberstein J.T., Sohn J.E., Emerson J.A. The measurement of polymer surface tension by drop image processing: Application to PDMS and comparison with theory. *Journal of Colloid and Interface Science*. 106, (1985), 353-359.
- Princen H.M., Zia I.Y.Z., Mason S.G., Measurement of interfacial tension from the shape of a rotating drop. *Journal of Colloid and Interface Science*. 23, (1967) 99-107.
- Slattery J. C., Chen J., Alternative Solution for spinning drop interfacial tensiometer. *Journal of Colloid and Interface Science*. 64, (1978) 371-373.
- Um S., Poptoshev E., Pugh R.J., Aqueous solutions of ethyl (hydroxyethyl) cellulose and hydrophobic modified ethyl (hydroxyethyl) cellulose polymer: Dynamic surface tension measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*. 193, (1997) 41-49.
- Eastoe J., Dalton J.S., Rogueda P.G.A., Crooks E.R. Pitt A. R., Simister E. A., Dynamic surface tensions of non-ionic surfactant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 188, (1997) 423-430.
- Avranas A., Tasopoulos V., Aqueous solutions of sodium deoxycholate and hydroxypropylmethylcellulose: Dynamic surface tension measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*. 221, (2000) 223-229.
- Anastasiadis S.H., Chen J., Koberstein J.T., Siegel A.F., Sohn J.E., Emerson J.A., The determination of interfacial tension by video image processing of pendant fluid drops. *Journal of Colloid and Interface Science*. 119, (1987) 55-66.
- Mittal K.C. Ed ACS Symposium Series 9 1975 Thermodynamics of micelle formation 233-238.

APENDICE 3

Datos Experimentales

Se anexan a petición del Dr Jesús Gracia.

Aunque a la Dra. Meza y a mí nos parece que no son necesarios en el trabajo

TITULACIONES				
	1.1745	1.1939	1.1224	
	mta1	mta2	mta3	
ml KOH 0.425	pH			
0	4.28	3.12	3.93	
0.5	6.69	6.01	6.54	
1	6.8	6.34	6.72	
1.5	6.67	6.43	6.62	
2	6.73	6.46	6.66	
2.5	7.04	6.74	7.03	
3	7.41	7.12	7.43	
3.2	7.57			
3.4	7.75			
3.5		7.61	7.99	
3.6	8.01			
3.8	8.26			
4	8.59	8.21	8.14	
4.2	9.69	8.83	10.72	
4.4	11.05	10.23	11.32	
4.6	11.49	11.13	11.56	
4.8	11.56	11.46	11.7	
5	11.72	11.66	11.82	
5.5	11.98	12	12.02	
6	12.17	12.18	12.13	
6.5	12.31	12.31	12.24	
7	12.41	12.43	12.34	

1.1636
0.34908

RESULTADOS DEL MÉTODO DE GOTA PENDIENTE

ACRISOL T 935 DINAMICO		
Primal Dinámico		
tiempo	0.37%	0.79%
0	72.00	
4	48.06	
24	45.33	
41	44.15	
59	44.40	
79	45.33	
87	45.31	
122	45.12	
138	44.15	
154	45.12	
182	44.39	
197	44.39	
215	44.40	
231	44.19	
249	44.39	
266	44.35	
284	44.39	
313	44.40	
336	46.12	
355	45.13	
0		72.00
9		42.80
28		39.08
45		37.96
65		39.07
81		39.07
97		40.57
115		40.52
135		40.06
156		37.98
178		37.24
195		39.74
224		40.52
239		35.09
258		38.62
278		39.42
297		37.05
317		37.97
335		37.98
354		38.62
376		39.57

RESULTADOS DE TSD Y TSE

ANILLO Y PRESION MAXIMA				ARCHIVO PERFILPHTENS			
concent(% p/p)	pH 5.5	pH 6.3	pH 7.3	pH 8.3	pH 9.3	pH 10.3	pH 11.3
0	72	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0
0.1549		46.5	53.8	53.3	53.5	54.9	52.7
0.1510		51.5	52.6	54.6	53.5	55.0	53.2
0.3174		44.3	46.5	47.0	48.9	50.9	46.9
0.3234		46.3	47.6	46.9	47.4	50.1	47.9
0.5942	74.2	44.1	42.7	44.3	44.2	44.8	44.6
0.5979	74.2	44.7	42.0	44.0	44.7	44.1	44.0
0.9082	72.4	44.0	42.0	43.3	44.0	44.5	43.4
0.9036	72.4	43.9	42.3	43.5	43.8	43.6	43.5
1.2043	65	43.3	42.8	44.0	44.5	44.6	43.5
1.1888	65	43.4	42.1	42.8	43.6	43.6	43.9
1.5127	62.7	43.5	43.4	44.3	45.8	43.3	43.7
1.5019	62.7	43.4	44.1	44.25	45.75	43.5	43.7

concent(% p/p)	burbuja	burbuja	burbuja	burbuja	burbuja	burbuja
0						
0.1549	70.2	72.3	70.6	71	72	72.2
0.1510	72.2	72.6	72.5	72.8	73	72.9
0.3174	71.3	71.2	71	70.9	71.1	71.1
0.3234	70.7	71	70.9	70.5	70.9	70.5
0.5942	62.7	65.5	67.3	66.6	67.2	67.5
0.5979	62.9	66.1	67.3	66.9	67.1	67.5
0.9082	56.8	62.2	64.1	63.9	64.8	65.8
0.9036	56.8	62.6	64.1	63.6	64.5	65.7
1.2043	53.1	60.5	63.8	64.1	66.6	65.5
1.1888	53.6	61	63.1	63.6	65.9	66.9
1.5127	51.3	58.4	62.5	62.4	64.8	62.4
1.5019	51.1	59.9	62.6	62.7	65.4	62.4

RESULTADOS DE TSD Y TSE

ANILLO Y PRESION MAXIMA									
	6.8	7.1	7.7	8.0	8.4	8.9	9.2	9.9	10.8
0.15	61.3	59.5	60.15	57.75	61.25	57.45	61.2	61.55	61.7
0.15	59.75	60	60.15	59.65	58.85	55.75	59.6	61.15	57.6
0.15	58.2	59.8	59.3	58.4	60.8	59.15	59.25	58.9	56.7
0.3	48.5	48.55	48.3	49.6	48.15	52	52.3	51.5	50.8
0.3	48.3	46.5	48.25	50.6	49.6	50.05	51.7	50	49.8
0.3	47.05	47.2	48.9	49.35	45.9	50.15	50.35	49	48.6
0.6	42.55	42.1	43.8	44.25	45	45	43.4	42.8	44.5
0.6	42.75	41.6	43.5	43.6	44.85	43.35	45	43.9	44.3
0.6	43.5	41.8	43.15	42.9	43.5	43.75	44.1	42.45	43.4
0.9	42.5	41.85	41.9	41.95	42.8	41.8	41.3	41.65	42.2
0.9	42.95	41.5	41.7	41.95	42.95	41.95	41.7	42.1	42.1
0.9	42.95	41.75	41.85	41.6	43	42.05	41.6	42.4	42.1
1.2	43.45	41.8	41.6	40.95	41.9	41.65	41.4	40.5	41.3
1.2	43.35	42.5	41.65	41.3	42.75	42.05	41.5	41.2	41.8
1.2	43	43	41.7	41.55	42.35	42	41.4	42.05	42.4
1.5	43.6	43.1	42.15	42.1	42.6	42.2	41.9	42	42.2
1.5	43.5	43	42.25	43.25	41.55	41.5	41.95	41.9	42.2
1.5	43.45	42.8	42.35	42.55	42.1	41.7	41.9	43.2	42.2

	6.8	7.1	7.7	8.0	8.4	8.9	9.2	9.9	10.8
0.15	73.2	71.3	73.2	73.4	73.1	72.9	73.3	72.8	73.4
0.15	73.2	73	73.2	73.3	73.1	73	73.3	72.7	73.2
0.15	73.2	73	73.1	73.3	73.1	72.9	73.3	72.7	73.1
0.3	70.8	71	71.2	71.3	71.5	70.9	71.4	70.4	70.7
0.3	70.8	71	71.2	71.3	71.2	70.7	71.3	70.3	70.2
0.3	70.3	70.8	71.1	71.1	71	70.4	71	70.5	70.2
0.6	65	66.2	67.2	67.5	67.7	67.4	68.2	68	67.7
0.6	65.3	66.4	67.1	67.1	67.3	67.1	67.9	67.8	67.5
0.6	64.8	66.1	66.6	67	67.3	67.1	67.6	67.7	67.7
0.9	60.1	61.1	63.3	64.6	64.8	64.9	65.4	65.8	65.9
0.9	59.6	61.1	63.4	64.3	64.7	64.6	65.4	65.7	65.4
0.9	59.5	61.3	62.9	64.3	64.7	64.6	64.5	65.6	65.3
1.2	53.9	58.5	59.8	63.6	63.6	64.5	63.9	65.4	64.6
1.2	54.3	59.7	62.8	63.2	64.1	65.3	64.1	64.9	65.9
1.2	54.3	58	62.8	63	65.4	63.9	63.5	64.6	66.1
1.5	49.6	52	62.3	63.2	64.8	64.4	63.9	64.5	66.2
1.5	49.4	52.9	61.8	61.5	63.7	64.5	63.5	63.3	65.5
1.5	49.5	52.7	61.4	62.5	64.5	64.2	63.7	63.3	65.1

RESULTADOS VISCOSIDAD INTRINSECA

n rel		
g/dL	tiempo (s)	445.10525
0	444.624	0.99892
0	446.492	1.00312
0	444.691	0.99907
0	444.614	0.99890
0.002154565	450.677	1.01252
0.002154565	450.66	1.01248
0.002154565	450.259	1.01158
0.002154565	449.032	1.00882
0.004308313	455.631	1.02365
0.004308313	455.955	1.02438
0.004308313	455.362	1.02304
0.004308313	455.538	1.02344
0.008612719	464.98	1.04465
0.008612719	465.833	1.04657
0.008612719	465.407	1.04561
0.008612719	465.107	1.04494
0.017310653	485.461	1.09067
0.017310653	485.241	1.09017
0.017310653	484.675	1.08890
0.017310653	485.17	1.09001

archivo visco1

RESULTADOS TENSION SUPERFICIAL (VOLUMEN DE GOTAS)
 DERIVADOS DE NONIL FENOL

C (mol/L)	X	TENSION SUPERFICIAL			
		nf 4	nf 9	nf 10	nf 35
5.891E-09	1.061E-07	68.77			
7.759E-09	1.397E-07	58.98			
1.002E-08	1.804E-07	49.34			
1.209E-08	2.176E-07	47.82			
2.781E-08	5.006E-07	43.82			
6.308E-08	1.135E-06	40.31			
1.303E-07	2.345E-06	32.13			
1.728E-07	3.110E-06	30.85			
2.272E-07	4.090E-06				
2.640E-07	4.753E-06	30.78			
3.716E-07	6.689E-06	29.83			
6.371E-07	1.147E-05	28.61			
6.932E-07	1.248E-05	28.86			
1.903E-06	3.426E-05	28.61			
3.969E-09	7.146E-08		58.03		
8.495E-09	1.529E-07		53.87		
1.003E-08	1.805E-07		53		
2.008E-08	3.614E-07		45.97		
3.076E-08	5.537E-07		42.34		
5.256E-08	9.461E-07		36.3		
6.634E-08	1.194E-06		34.94		
1.132E-07	2.039E-06		30.38		
1.668E-07	3.002E-06		31.46		
3.494E-07	6.289E-06		31.28		
1.021E-06	1.837E-05		31		
1.616E-08	2.908E-07			48.35	
2.861E-08	5.150E-07			43.6	
4.362E-08	7.853E-07			40.97	
5.162E-08	9.292E-07			37.93	
1.632E-07	2.938E-06			32	
3.263E-07	5.873E-06			31.69	
6.392E-07	1.151E-05			31.63	
1.966E-09	3.539E-08				57.35
5.181E-09	9.327E-08				55.71
1.056E-08	1.901E-07				48.85
1.407E-08	2.532E-07				47.35
3.799E-08	6.839E-07				40.67
7.604E-08	1.369E-06				37.62
1.887E-07	3.397E-06				37.13
3.589E-07	6.461E-06				36.86
7.379E-07	1.328E-05				36.62
1.430E-06	2.574E-05				36.86

VOLMERLAUFIN
 VOLMERNFFINAL

RESULTADOS TENSION SUPERFICIAL (VOLUMEN DE GOTAS)
 DERIVADOS DE LAURIL

C (mol/L)	TENSION SUPERFICIAL				
	X	lau 4	lau 9	lau 10	lau 23
5.441E-08	61.57				
1.264E-07	59.46				
3.904E-07	55				
5.494E-07	50				
1.122E-06	41.47				
3.328E-06	33.35				
5.909E-06	30.19				
1.383E-05	28.01				
1.886E-05	28.5				
2.62E-05	27.89				
3.418E-08		67.79			
1.273E-07		55.6			
2.884E-07		52			
3.624E-07		49.52			
4.712E-07		46.7			
9.496E-07		41.91			
1.252E-06		37.24			
2.446E-06		33			
2.653E-06		31.074			
4.121E-06		30.54			
9.95E-06		30.38			
1.7E-05		30.65			
5.009E-05		30			
1.447E-07			56.13		
4.374E-07			46.34		
8.982E-07			39.31		
2.998E-06			33.96		
3.933E-06			34.03		
7.735E-06			32.9		
2.069E-05			32.83		
4.542E-08				63.01	
1.12E-07				59.27	
2.617E-07				55.79	
4.826E-07				51.33	
1.375E-06				46.26	
2.18E-06				44.58	
4.886E-06				43.81	
5.479E-06				43.44	
1.075E-05				43.88	

RESULTADOS DE TENSION SUPERFICIAL EN AGUA Y EN PRESENCIA DE FARMACO (NAPROXEN)

C(g/L)	ln c	TS	TSF
0.0000	--	72	72
0.0000	--	72.2	72.2
0.0000	--	72.2	72.2
0.0000	--	72.4	72.4
0.0000	--	72.3	72.3
0.0000	--	72.4	72.4
0.0000	--	72.4	72.4
0.0000	--	72.2	72.2
0.0000	--	72.4	72.4
0.0000	--	72.4	72.4
0.0099	-4.6137	60.4	69.1
0.0100	-4.6052	58.9	68.7
0.0100	-4.6052	59.8	69.4
0.0100	-4.6052	59.8	68.5
0.0100	-4.6052	61.6	69.5
0.0100	-4.6052	61.8	69.6
0.0101	-4.5962	59.6	69.6
0.0102	-4.5854	59.6	68.4
0.0102	-4.5826	59.5	68.5
0.0103	-4.5809	59	68.9
0.0200	-3.9120	59.9	67.9
0.0200	-3.9120	60.5	68.2
0.0300	-3.5066	59	66.5
0.0300	-3.5066	59.3	66.8
0.0400	-3.2189	58	64.9
0.0400	-3.2189	58.4	65.5
0.0500	-2.9963	56.4	60
0.0500	-2.9957	55.1	59
0.0500	-2.9957	56.8	62.4
0.0500	-2.9957	56	60.5
0.0500	-2.9957	57.3	63.2
0.0500	-2.9957	57.5	63.9
0.0501	-2.9930	54.8	58.4
0.0502	-2.9917	57.1	
0.0502	-2.9915	56.7	62.3
0.0503	-2.9905	55.2	59.8
0.0600	-2.8134	56.5	61.4
0.0600	-2.8134	56.5	62.3
0.0750	-2.5909	53.9	56.9
0.0750	-2.5904	53.5	55.8
0.0750	-2.5903	53.9	56.1
0.0750	-2.5903	55.6	59.1
0.0750	-2.5903	55.8	60.3
0.0750	-2.5903	55.2	57.9
0.0750	-2.5903	55.9	59.2
0.0750	-2.5903	56	60.9
0.0750	-2.5903	55.9	60.4
0.0752	-2.5883	55.7	57.2
0.0999	-2.3041	54.6	57.5
0.1000	-2.3030	53.4	56
0.1000	-2.3026	53.1	54.8
0.1000	-2.3026	55.2	55.7
0.1000	-2.3026	54.9	58.8
0.1000	-2.3026	54.6	56.6
0.1000	-2.3026	55.3	58.4
0.1000	-2.3026	55.4	60
0.1000	-2.3026	54.8	58.9
0.1001	-2.3015	52.9	55.1

C(g/L)	ln c	TS	TSF
0.1499	-1.8978	54.1	58
0.1500	-1.8972	53.3	56
0.1500	-1.8971	52.6	53.7
0.1500	-1.8971	54.2	58
0.1500	-1.8971	54.1	55.6
0.1500	-1.8969	52.6	54.1
0.1501	-1.8962	54.2	55.3
0.1502	-1.8958	53.8	55.9
0.1736	-1.7511	53.3	56
0.1750	-1.7432	53.5	55.2
0.1750	-1.7432	52.6	53.9
0.1750	-1.7430	52.4	53.1
0.1750	-1.7430	53.9	55.1
0.1750	-1.7430	53.9	
0.1750	-1.7430	53.9	55.5
0.1999	-1.6099	54	57.1
0.2000	-1.6097	52.6	53.5
0.2000	-1.6094	52.4	53
0.2000	-1.6094	53.8	57.4
0.2000	-1.6094	53.7	55.4
0.2000	-1.6094	55.3	58
0.2000	-1.6094	55.4	59.4
0.2000	-1.6093	53.3	55.9
0.2000	-1.6093	53.5	54.8
0.2002	-1.6085	54	55
0.2450	-1.4065	53.2	55.9
0.2489	-1.3907	52.5	53.5
0.2500	-1.3863	52.4	53
0.2500	-1.3863	53.7	55.4
0.2501	-1.3860	54	54.9
0.2501	-1.3858	53.5	54.4
0.2750	-1.2911	53.3	56
0.2750	-1.2910	52.4	53.1
0.2750	-1.2910	53.7	55.4
0.2751	-1.2908	53.5	54.1
0.2751	-1.2907	53.9	55
0.2751	-1.2906	52.6	53.5
0.3000	-1.2041	53.6	54.1
0.3000	-1.2040	52.4	53
0.3000	-1.2040	53.8	57
0.3000	-1.2040	53.7	55.4
0.3000	-1.2040	55.2	58
0.3000	-1.2040	55.4	59.4
0.3000	-1.2040	54	56.8
0.3000	-1.2038	54	54.9
0.3001	-1.2038	52.5	53.5
0.3001	-1.2036	53.2	55.9
0.3500	-1.0498	52.4	53.1
0.3500	-1.0498	53.5	54.1
0.3501	-1.0496	52.5	53.5
0.3749	-0.9810	53.9	54.8
0.3750	-0.9808	53.8	
0.3756	-0.9794	53.5	54.1

PROMEDIOS DE TENSION SUPERFICIAL EN AGUA Y EN PRESENCIA DE FARMACO (NAPROXEN)

C(g/L)	PROMEDIOS		
	ln c	TS	TSF
0.000		72.290	72.290
0.010	-4.598	60.000	69.020
0.020	-3.912	60.200	68.050
0.030	-3.507	59.150	66.650
0.040	-3.219	58.200	65.200
0.050	-2.994	56.290	61.056
0.060	-2.813	56.500	61.850
0.075	-2.590	55.140	58.380
0.100	-2.303	54.420	57.180
0.150	-1.897	53.613	55.825
0.175	-1.744	53.357	54.800
0.200	-1.609	53.800	55.950
0.249	-1.390	53.217	54.517
0.275	-1.291	53.233	54.517
0.300	-1.204	53.780	55.800
0.350	-1.050	52.800	53.567
0.375	-0.980	53.733	54.450

archivo datos vic