

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE  
SUPERFICIE DE MATERIALES IONOMÉRICOS DERIVADOS DEL POLI(ÁCIDO-  
MALÉICO-*ALT*-OCTADECENO) CON DIFERENTES GRADOS DE IONIZACIÓN

Kevin D. Yépez Naranjo

Universidad Icesi  
Facultad de Ciencias naturales, Departamento de ciencias farmacéuticas  
Programa de Química farmacéutica  
2018

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE  
SUPERFICIE DE MATERIALES IONOMÉRICOS DERIVADOS DEL POLI(ÁCIDO-  
MALÉICO-*ALT*-OCTADECENO) CON DIFERENTES GRADOS DE IONIZACIÓN

Kevin D. Yépez Naranjo

Proyecto de Grado para optar al título de Químico farmacéutico

Tutor: Constain H. Salamanca Ph.D.

Cotutor: Cristhian J. Yarce MSc.

Universidad Icesi  
Facultad de Ciencias naturales, Departamento de ciencias farmacéuticas  
Programa de Química farmacéutica  
2018



**APROBADO POR:**

---

Director(a) del Proyecto.

---

Co-director(a) del Proyecto.

---

Evaluador (a)

## **Agradecimientos**

Le agradezco a Dios. A mi familia por confiar plenamente en mí, en especial a mi madre que me ha dado todo su apoyo incondicional y afecto. A mi tutor, Constain Salamanca por exigirme a mejorar como investigador, por su dedicación e interés en este proyecto y por la confianza brindada. A Cristhian Yarce por todo el conocimiento transmitido y por todas las enseñanzas de vida que me dejó. A mis compañeros del semillero, Valentina Linares y Juan Manuel Fajardo, que me brindaron su más desinteresado apoyo. A mis amigos de toda la carrera por ayudarme a crecer como persona. A Laura Morales por su compañía y motivación entregada. Finalmente, a la universidad Icesi por formarme como un profesional integro.

## Tabla de contenido

1. Resumen.....	6
2. Introducción .....	10
3. Objetivos .....	12
3.1. Objetivo general.....	12
3.2. Objetivos Específicos .....	12
4. Materiales y métodos .....	13
4.1 Materiales:.....	13
4.2 Métodos.....	13
4.2.1 Caracterización termodinámica de superficie en estado sólido de las sales poliméricas del PAM-18:.....	13
4.2.1.1 Preparación de las superficies compactas.....	13
4.2.1.2 Medición del ángulo de contacto .....	13
4.2.1.3 Determinación de la energía libre de superficie (SFE) .....	13
4.2.2 Caracterización termodinámica de superficie en medio acuoso de las sales poliméricas del PAM-18:.....	14
4.2.2.1 Determinación de la tensión superficial.....	14
4.2.2.2 cálculo concentración de exceso superficial y del área de sección transversa .....	14
5. Resultados y discusión.....	16
5.1 Determinación de las propiedades de superficie en estado sólido de las sales poliméricas del PAM-18.....	16
5.1.1 Ángulo de contacto.....	16
5.1.2 Modelo Young-Dupre .....	17
5.1.3 Modelo OWRK.....	18
5.2 Determinación de las propiedades de superficie en medio acuoso.....	20
5.2.1 Tensión superficial .....	20
5.2.2 Concentración de exceso superficial y área de sección transversa...	21
6. CONCLUSIONES .....	23
Bibliografía .....	26

## Listado de tablas

<b>Tabla 1.</b> Valores de SFE según el modelo OWRK para el PAM-18Na y PAM-18K a diferentes grados de ionización.....	20
<b>Tabla 2.</b> Valores de concentración de exceso superficial y área de sección transversa $\Gamma$ y $A^0$ .....	23

## Listado de figuras

<b>Figura 1.</b> Ángulo de contacto obtenido de los comprimidos del PAM-18Na y PAM-18K a diferentes grados de ionización. ....	16
<b>Figura 2.</b> Trabajo de adhesión ( $W_{adh}$ ) para las tabletas de PAM-18Na y PAM-18K a diferentes grados de ionización. ....	17
<b>Figura 3.</b> Valores de Energía libre superficial (SFE) para comprimidos de PAM-18Na y PAM-18K a diferentes grados de ionización. ....	18
<b>Figura 4.</b> Tensión superficial del PAM-18Na 95% y PAM-18K 99% a una escala de concentraciones. ....	20
<b>Figura 5.</b> Concentración de exceso superficial para PAM-18Na 95% y PAM-18K 99%. ....	22

## Listado de anexos

Anexo 1. Polimeros derivados del anhídrido maléico .....	29
Anexo 2. Propiedades superficiales en estado sólido .....	31
Anexo 3. Efecto surfactante .....	33
Anexo 4. Tabla de resultados de ángulo de contacto para líquidos de referencia.	36
Anexo 5 . Tabla de resultados de tensión superficial para PAM-18Na 95% y PAM-18K 99%. .....	37



## 1. Resumen

En éste proyecto se llevó a cabo el estudio de las propiedades termodinámicas de superficie de los ionómeros previamente obtenidos: PAM-18Na y PAM-18K, con diferentes grados de ionización (0, 22, 39, 63, 95% para la sal sódica, y 0, 20, 35, 52, 99% para la sal potásica) en estado sólido y medio acuoso. La caracterización termodinámica se realizó por medio de las superficies de medidas de ángulo de contacto usando la metodología gota sésil para la caracterización en sólido y la evaluación de los modelos semi-empíricos, Young-Dupre y OWRK, donde los resultados mostraron que a medida que aumenta el grado de ionización, el ángulo de contacto y la energía libre superficial tienden a disminuir, mientras que el trabajo de adhesión aumenta. Finalmente, para la caracterización en medio acuoso de las sales poliméricas al más alto grado de ionización, se usó la metodología gota pendiente para analizar el efecto surfactante, a partir de la tensión superficial, y se calculó el área de sección transversa en función de la concentración de exceso superficial, mostrando que a medida que aumenta la concentración del polímero, la tensión superficial disminuye, al igual que el área de sección transversa.

**Palabras clave:** poli(ácido maléico-*alt*-octadeceno), ionómero, ángulo de contacto, energía libre superficial, efecto surfactante

## 2. Introducción

Los materiales poliméricos son ampliamente utilizados en el ámbito farmacéutico con diferentes propósitos dependiendo del tipo de forma farmacéutica a desarrollar. Para el caso específico de formas farmacéuticas sólidas comprimidas, dichos materiales son habitualmente utilizados como: diluentes, aglutinantes, desintegrantes y para el caso de comprimidos de liberación modificada, se han utilizado como materiales de recubrimiento o como materiales formadores de sistemas matriciales (Salamanca, Quintero, Pineda, & Andrade, 2015).

Con relación a sus propiedades, la caracterización termodinámica de las superficies formadas, resulta fundamental en las etapas primarias de pre-formulación de producto, donde el conocimiento del grado de interacción con los diferentes medios acuosos, permite dar una idea de los posibles mecanismos de liberación de fármacos, dados por tales comprimidos. Actualmente, nuestro grupo de investigación ha venido realizando varios estudios enfocados en establecer las relaciones termodinámicas de superficie y los mecanismos de liberación de diversos fármacos, desde sistemas matriciales, usando las sales poliméricas derivadas del poli(ácido-maléico-*alt*-octadeceno) como polímero de interés, las cuales han mostrado gran potencial para el sector farmacéutico (Yarce, Pineda, Correa, & Salamanca, 2016). Asimismo, nuestros estudios han demostrado que la determinación del ángulo de contacto corresponde una poderosa herramienta para caracterizar este tipo de materiales poliméricos (Salamanca, Yarce, Moreno, Prieto, & Recalde, 2018).

Por lo tanto, el objetivo de este proyecto consta de la caracterización de las propiedades superficiales a las sales sódicas y potásicas del PAM-18 a los grados de ionización de 0, 22, 39, 63 y 95% para el PAM-18Na; y 0, 20, 35, 52, 99% para el PAM-18K, en estado sólido, mediante la obtención del ángulo de contacto de los comprimidos de cada una de las sales, y la determinación de las energías superficiales usando los modelos semi-empíricos de Young-Dupre y OWRK. También, se encontró la tensión superficial para las sales poliméricas al más alto grado de ionización en una escala de concentraciones por medio de la metodología gota pendiente, con la cual se elucidó su efecto surfactante y se calculó el área de sección transversa a medida que aumenta la concentración del ionómero.

Hasta el momento, la información relacionada con el estudio y caracterización termodinámica de superficie de este material en estado sólido y en medio acuoso no es abundante. En un inicio, uno de los primeros enfoques para este tipo de materiales fue la solubilización por micelas intramoleculares formadas por copolímeros de ácido maléico y olefinas (Olea, Barraza, Fuentes, Acevedo, & Martínez, 2002), y solubilización de agregados usando ionómeros derivados del ácido maléico (Barraza, Olea, Valdebenito, Dougnac, & Fuentes, 2004). Consecuente a los primeros usos, se inició la caracterización molecular y térmica

de la copolimerización de anhídrido maléico con estireno y  $\alpha$ -olefinas (Martínez, Uribe, & Olea, 2005). En relación con las primeras aplicaciones, se abordó el uso de ionómeros como sistemas reservorios para fármacos (Salamanca, Barraza, Acevedo, & Olea, 2007). Otros estudios más recientes ya están centrados en estudiar la relación entre propiedades de superficie de los ionómeros en cuestión y la liberación de fármaco en una matriz comprimida (Yarce, Echeverri, Palacio, Rivera, & Salamanca, 2017). Hoy en día, se le ha dado gran importancia a la descripción del comportamiento encontrado años anteriores, por lo cual, es pertinente enfocar el estudio de los derivados del PAM-18 como el PAM-18Na y el PAM-18K en la elucidación y descripción de propiedades termodinámicas de superficie en estado sólido y en medio acuoso por el interés de esta información en la investigación de sistemas matriciales para uso farmacéutico y su capacidad surfactante para uso cosmético.

### **3. Objetivos**

#### **3.1. Objetivo general**

Determinar las propiedades termodinámicas de superficie de materiales ionoméricos derivados del poli(ácido-maléico-*alt*-octadeceno) con diferentes grados de ionización.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Caracterizar termodinámicamente la superficie sólida de los materiales derivados del PAM-18 con diferentes grados de ionización, utilizando la metodología gota sésil.
- Caracterizar termodinámicamente la superficie en medio acuoso de los materiales derivados del PAM-18 con diferentes grados de ionización, utilizando la metodología gota pendiente.

## **4. Materiales y métodos**

### **4.1 Materiales:**

Fueron usadas las sales del poli(ácido-maléico-*alt*-octadeceno)- PAM-18 marca Aldrich<sup>®</sup> a los grados de ionización de 0, 22, 39, 63 y 95% para el PAM-18Na y los grados de ionización de 0, 20, 35, 52 y 99% para el PAM-18K, obtenidos previamente por el Grupo de Investigación de Fisicoquímica Farmacéutica de Icesi (Salamanca, Yarce, Zapata, & Giraldo, 2018). Para la preparación de las soluciones se empleó agua tipo I que fue obtenida por el sistema de purificación (Millipore Elix essential, Merck KGaA, Darmstadt, Germany).

### **4.2 Métodos**

#### **4.2.1 Caracterización termodinámica de superficie en estado sólido de las sales poliméricas del PAM-18:**

##### **4.2.1.1 Preparación de las superficies compactas**

Para la caracterización en estado sólido, en primer lugar, los comprimidos fueron preparados empleando una prensa casera de acero inoxidable y una matriz con un punzón plano. Para cada comprimido fueron utilizados 200 mg de cada una de las sales del PAM-18 a cada uno de sus grados de ionización. Además, el proceso de compresión fue llevado a cabo por triplicado, a una presión de 400 psi aplicada por 10 segundos en cada uno de los sistemas.

##### **4.2.1.2 Medición del ángulo de contacto**

La determinación del ángulo de contacto estático fue llevada a cabo en las superficies de cada comprimido de los sistemas poliméricos con cada uno de los grados de ionización del PAM-18 de sodio (Na<sup>+</sup>) y potasio (K<sup>+</sup>), inmediatamente después de la fabricación. Para el método de la gota sésil fue utilizado un medidor de ángulo de contacto (OCA15EC Dataphysics Instruments, Filderstadt, Germany), con un controlador de software (versión 4.5.14 SCA20) y la captura de datos fue grabada en una cámara de video IDS. El ángulo de contacto fue medido por triplicado en tres superficies diferentes. La medición fue realizada una vez la gota se hubiera estabilizado sobre la superficie del comprimido. En las superficies poco uniformes, donde la medición automática del ángulo de contacto no fue posible, fue realizada una medición manual, donde se le indicó al software la ubicación de la gota en el comprimido y si la disposición de la misma es circular o elíptica, y así efectuara el cálculo del ángulo de contacto.

### 4.2.1.3 Determinación de la energía libre de superficie (SFE)

La determinación del trabajo de adhesión ( $W_{adh}$ ) dada en la superficie del comprimido de cada uno de los sistemas poliméricos, fue llevada a cabo utilizando el modelo de Young-Dupre; mientras que la energía libre de superficie ( $\gamma_{SV}$ ) fue determinada a partir del modelo OWRK, usando el software (versión 4.5.14 SCA20). En el caso del modelo de Young-Dupre, fue usada agua tipo I como líquido de referencia; mientras que en el modelo de OWRK, fueron utilizados propanol, etilenglicol y agua como líquidos de referencia.

### 4.2.2 Caracterización termodinámica de superficie en medio acuoso de las sales poliméricas del PAM-18:

#### 4.2.2.1 Determinación de la tensión superficial

Para la determinación de la tensión superficial, fue empleado el medidor de ángulo de contacto (OCA15EC Dataphysics Instruments, Filderstadt, Germany), con un controlador de software (versión 4.5.14 SCA22), y la captura de datos fue grabada en una cámara de video IDS. La tensión superficial fue medida por triplicado, mediante la metodología gota pendiente en las sales sódicas y potásicas de más alto grado de ionización (95 y 99%, respectivamente) a diferentes concentraciones (0.001171, 0.002340, 0.004688, 0.009375, 0.0145, 0.01875, 0,0375, 0.05, 0.75, 0.10, 0.15 mol/L). Fue usado el ultrasonido por sonda (Qsonica sonicator) para solubilizar cada uno de los sistemas, empleando un AMPL de 100 durante 30 minutos y un pulso de 3:1. Para medir cada una de estas tensiones, fue grabada la caída de la gota, y fue necesario cambiar la configuración normal de la cámara, girándola 90° para que la gota alcanzara dentro de la pantalla de reconocimiento del software. Una vez tomado el video, fue realizada la medida de tensión justamente cuando la luz de la segunda gota fue cubierta a la mitad por la aguja, en ese punto se le indicó al software dónde se encontraban la aguja y la gota, y cuáles fueron las condiciones de trabajo. Para estas medidas, la humedad relativa fue de 60%, la temperatura de 20°C y el diámetro de la aguja, que fue de 1,65 mm. El valor de tensión superficial fue calculado a partir de la ecuación de Young-Laplace y la información suministrada al software.

#### 4.2.2.2 cálculo concentración de exceso superficial y del área de sección transversa

El cálculo del área de sección transversa ( $A^0$ ) se realizó a partir de la determinación de la concentración de exceso superficial ( $\Gamma$ ), expresada con la siguiente ecuación:

$$\Gamma = - \left( \frac{C}{RT} \right) \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_T \quad (1)$$

A partir del resultado en (1), se calculó el área de sección transversa usando la ecuación 2, la cual se presenta a continuación.

$$A_0 = \left(\frac{1}{\Gamma}\right) \left(\frac{1}{N_A}\right) \quad \mathbf{(2)}$$

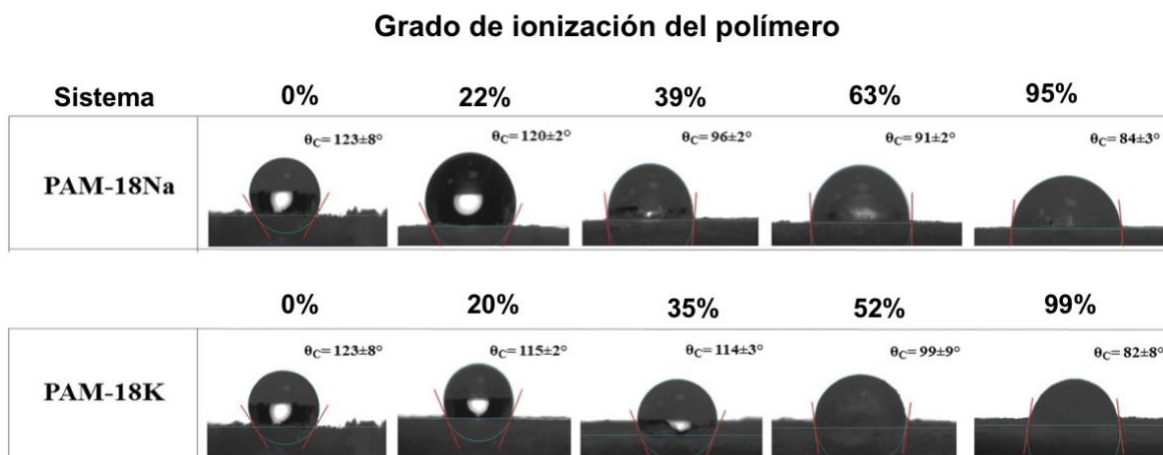
Cabe resaltar que este procedimiento sólo se realizó para las sales poliméricas con el grado más alto de ionización.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Determinación de las propiedades de superficie en estado sólido de las sales poliméricas del PAM-18.

#### 5.1.1 Ángulo de contacto

Los resultados correspondientes al ángulo de contacto de las sales sódicas y potásicas del PAM-18 se muestran en la figura 1.



**Figura 1.** Ángulo de contacto obtenido de los comprimidos del PAM-18Na y PAM-18K a diferentes grados de ionización.

La figura 1 muestra que el ángulo de contacto, obtenido mediante la metodología de la gota sésil, tanto para la sal sódica como para la sal potásica del PAM-18, exhibe una disminución bastante significativa a medida que aumenta el grado de ionización del ionómero. Esto se puede evidenciar en el grado de ionización de 0%, 22% y 39% para el PAM-18Na, donde la superficie de éste es considerada hidrófoba (anexo 2), pero en el más alto grado de ionización la superficie pasa a ser más hidrófila con un cambio del ángulo de contacto con respecto al inicio de  $39^\circ$ . Por otro lado, para las superficies de PAM-18K sucede algo similar, pero en este caso la superficie es hidrófoba a los grados de ionización de 0%, 20%, 35% y 52%, y solo en el grado de 99% de ionización la superficie tiene un carácter hidrófilo (anexo 2), con un cambio del ángulo de contacto con respecto al inicio de  $41^\circ$ .

En general, las dos sales poliméricas tienen una disminución elevada de su ángulo de contacto, debido a que, a medida que aumenta el grado de ionización, las interacciones de alta energía (ion-dipolo) son más abundantes entre el agua y la sal polimérica; logrando una mejor humectación por parte del agua sobre la superficie de los comprimidos, como se evidencia en la figura 1, donde a medida que aumenta

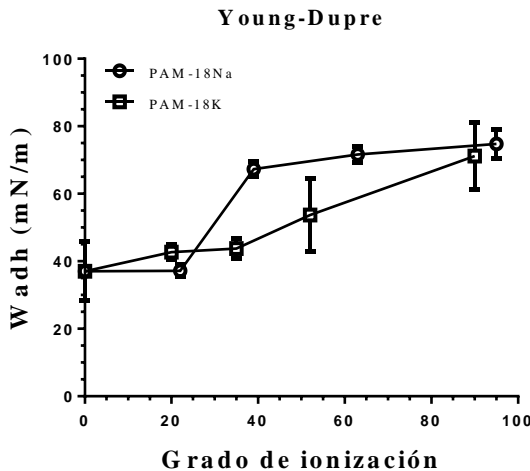


el grado de ionización, la gota se va tornando más oscura por causa del aumento de las interacciones ya mencionadas.

Los estudios de caracterización termodinámica de superficie realizados sobre materiales derivados del anhídrido maléico no son abundantes, por lo cual, es difícil realizar comparaciones sobre otros datos. Sin embargo, en un estudio donde se evaluaron cómo se mejoraban las propiedades de superficie con el uso de ésteres de copolímero de estireno-anhídrido maléico (Chen, Zhang, Zhou, & Xu, 2006), se observó que la adición de estos ésteres disminuye significativamente el ángulo de contacto, por las mismas razones anteriormente presentadas de aumento entre las interacciones del agua y el material polimérico. Por lo tanto, esto justifica que el comportamiento del ángulo de contacto de las sales del PAM-18, no es exclusivo del ionómero, sino de la hidrólisis del grupo maléico que deja expuestos los grupos carboxilato, permitiendo que se pueden ionizar en función del pH, siendo estos, la principal razón de la reducción del ángulo de contacto.

### 5.1.2 Modelo Young-Dupre

Los resultados correspondientes al modelo de Young-Dupre de las sales sódicas y potásicas del PAM-18 se muestran en la figura 2.



**Figura 2.** Trabajo de adhesión ( $W_{adh}$ ) para las tabletas de PAM-18Na y PAM-18K a diferentes grados de ionización.

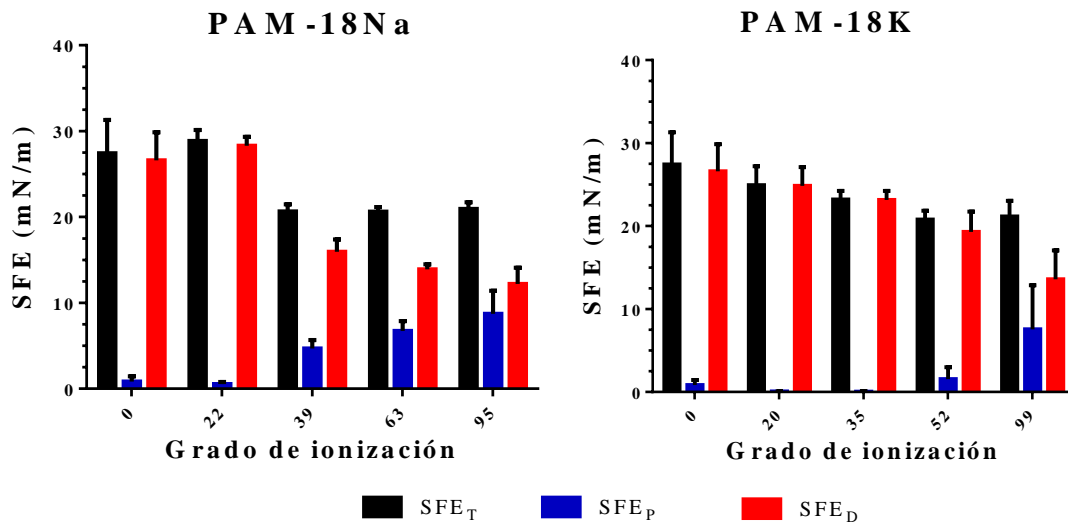
El trabajo de adhesión se define como el trabajo requerido para separar una gota sésil de una superficie sólida lisa para formar una esfera libre (Schrader, 1995). En el caso del  $W_{adh}$  para estos ionómeros, se observa en la figura 2 una tendencia creciente, donde el PAM-18Na a los grados de ionización de 0% y 22% se encuentra por debajo del  $W_{adh}$  del PAM-18K a los grados de ionización de 0% y 20%. Sin

embargo, cuando el porcentaje de ionización de PAM-18Na aumenta al 39%, realiza un salto brusco superando así el trabajo de la sal potásica, y cuando éste se encuentra en el más alto grado de ionización, se observa un aumento cercano a 18mN/m con respecto al grado cero de ionización. En contraste, el PAM-18K tiene un crecimiento lineal mucho más constante que la sal sódica y un aumento de aproximadamente 16mN/m con respecto al grado cero de ionización. Para ambas sales, como ya se mencionó, el trabajo de adhesión aumentó (figura 2) y, con el crecimiento del mismo, también el wetting o humectación es mayor, lo que se ve reflejado a su vez en una disminución del ángulo de contacto (figura 1).

Por lo anterior, se concluye que el grado de ionización tiene una relación directamente proporcional con el trabajo de adhesión e inversamente proporcional al ángulo de contacto. Además, se considera que el contra ion asociado a cada uno de los polielectrolitos también tiene una influencia directa sobre cada uno de estas propiedades. Cabe resaltar, que las diferencias en el comportamiento gráfico del trabajo de adhesión de ambas sales poliméricas pueden estar asociadas a la porosidad del material y a la gran polidispersidad de tamaños entre las partículas, según se menciona en los proyectos en los cuales se obtuvieron, (Giraldo, 2017) y (Zapata C. , 2016).

### 5.1.3 Modelo OWRK

Los resultados correspondientes al modelo de OWRK de las sales sódicas y potásicas del PAM-18 se muestran en la figura 3.



**Figura 3.** Valores de Energía libre superficial (ELS / SFE) para comprimidos de PAM-18Na y PAM-18K a diferentes grados de ionización.

Owens, Wendt, Rabel y Kaelble (OWRK) desarrollaron un modelo de dos componentes para separar la energía libre superficial, de acuerdo con las interacciones subyacentes entre las moléculas. Estas interacciones se definen como interacciones polares y dispersivas, donde la energía total de la superficie del sólido es la suma de las dos partes; así, las interacciones polares surgen debido a las interacciones dipolo permanente - dipolo permanente o fuerzas Keesom, las cuales son más fuertes y sólo existen en moléculas polares. Así mismo, el componente dispersivo, también conocido como las fuerzas de London, es débil y surge debido a las fluctuaciones aleatorias en la densidad de una nube de electrones y, por lo tanto, conduce a interacciones dipolo temporales o inducidas (Annamalai et al., 2016).

En el método OWRK, se necesitan al menos tres líquidos de referencia con una tensión superficial conocida y con diferentes polaridades para poder describir las interacciones polares y dispersivas. La obtención de estos valores de SFE fueron obtenidos indirectamente, a partir del ángulo de contacto formado sobre la superficie de los comprimidos de cada una de las sales poliméricas por los líquidos de referencia (anexo 4), los cuales fueron: agua, etilenglicol e isopropanol, en orden decreciente de polaridad. Este modelo, también define la energía libre superficial como la energía necesaria para formar una nueva superficie (KRÜSS, 2018).

La figura 3 permite observar cómo, para ambas sales poliméricas, la energía libre superficial total ( $SFE_T$ ) disminuye al aumentar el grado de ionización. Esto quiere decir que es menor la energía necesaria para formar la nueva superficie, lo cual si se relaciona directamente con el ángulo de contacto, tiene sentido ya que la humectación es mejor, como se evidencia en la figura 1. Sin embargo, este modelo, a diferencia del modelo de Young-Dupre, también es capaz de mostrar a qué componente (polar o dispersivo) corresponden las interacciones.

Es notable que el aumento del grado de ionización, está relacionado directamente con el aumento de grupos carboxilato que se encuentran ionizados en la superficie. Lo anterior favorece el crecimiento de las interacciones polares, viéndose reflejado en el aumento de la energía libre superficial polar ( $SFE_P$ ). Por otro lado, en los grados de ionización más bajos las interacciones que se ven favorecidas y que a su vez sobresalen más son las interacciones dispersivas representadas por la energía libre superficial dispersiva ( $SFE_D$ ). Esto se debe a que estas sales poliméricas de por sí tienen una gran cadena alquílica, y además, en ellas predomina el número de grupos carboxilato que se encuentran sin ionizar, y los grupos maléico que no se han hidrolizado. Es decir que, siempre, con el aumento de una de las dos energías (polar o dispersiva), la energía opuesta tiende a disminuir, y de la sumatoria de ambas se obtiene  $SFE_T$ .

A continuación, en la tabla 1 se resume los valores de SFE obtenidos por el modelo OWRK de las sales sódicas y potásicas del PAM-18.

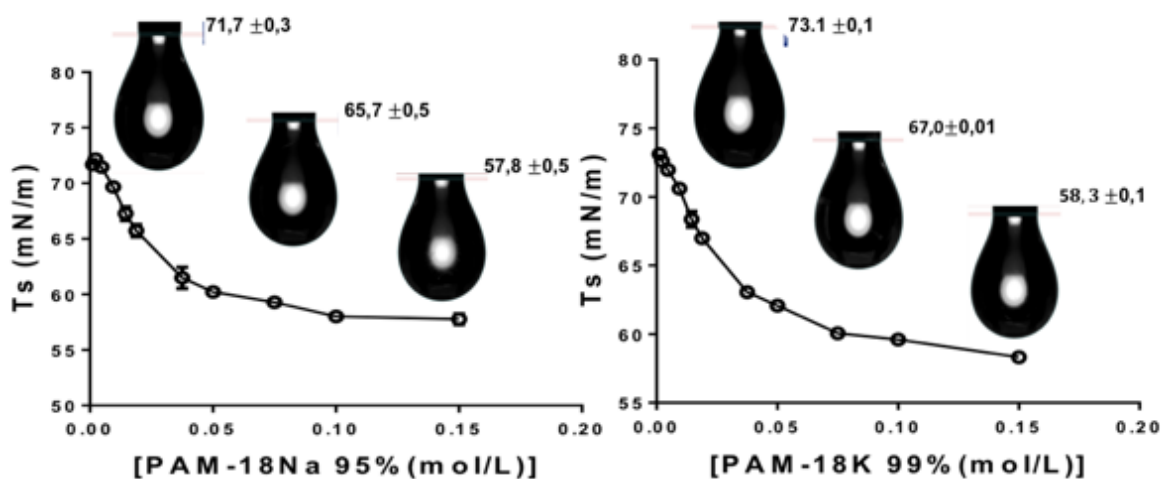
**Tabla 1.** Valores de SFE según el modelo OWRK para el PAM-18Na y PAM-18K a diferentes grados de ionización.

OWRK						
Material	% de ionización	SFE <sub>T</sub>	SFE <sub>D</sub>	SFE <sub>D</sub>	R	S-chi
PAM-18Na	0	27,4±3,9	26,6±3,3	0,8±0,6	0,99	1,62
	22	28,9±1,3	28,3±1,0	0,5±0,2	0,99	0,70
	39	20,6±0,8	15,9±1,4	4,7±1,0	0,99	1,19
	63	20,6±0,5	13,9±0,6	6,7±1,1	0,98	2,25
	95	20,9±0,8	12,2±1,9	8,7±2,7	0,97	2,92
PAM-18K	0	27,4±3,9	26,6±3,3	0,8±0,6	0,99	1,62
	20	24,9±2,3	24,9±2,2	0,07±0,03	0,97	0,66
	35	23,2±1,0	23,1±1,1	0,05±0,06	0,98	0,63
	52	20,8±1,1	19,3±2,4	1,5±1,4	1,00	0,47
	99	18,3±4,9	11,1±1,9	7,6±5,3	0,99	1,40

## 5.2 Determinación de las propiedades de superficie en medio acuoso

### 5.2.1 Tensión superficial

Los resultados correspondientes a la tensión superficial de las sales sódicas y potásicas del PAM-18 a los grados de ionización más altos se muestran en la figura 4.



**Figura 4.** Tensión superficial del PAM-18Na 95% y PAM-18K 99% a una escala de concentraciones.

En cuanto a las propiedades de superficie en medio acuoso para estos ionómeros sólo fue posible determinarlas para las sales poliméricas de PAM-18Na 95% y PAM-

18K 99%, debido a que, para poder realizar los estudios de tensión superficial, el polímero en cuestión debe encontrarse totalmente solubilizado y estas fueron las únicas sales que lo lograron a una concentración que puede medir el equipo (anexo 5).

En la figura 4 se observa que ambas sales poliméricas presentaron una disminución significativa de la tensión superficial a medida que aumentó la concentración. Esto, debido a que el polímero no se ubica en el bulk de la solución sino, por el contrario, empieza a ubicarse en toda la superficie de la gota. Por esto, después de un punto se observa cómo la tensión empieza a volverse constante, pues el polímero ha saturado por completo la superficie y la disminución de la tensión ya no será significativa, ya que ha superado la concentración micelar crítica (CMC), en la cual se comienzan a formar agregados micelares, debido a que las interacciones hidrófobas entre las moléculas de surfactante son prevalentes con respecto a las interacciones hidrófilas surfactante-agua; por ende se forman asociaciones espontáneas cuando se sigue aumentando la concentración. Éste comportamiento en la tensión superficial era esperado, puesto que se ha observado la misma tendencia en otros trabajos donde se han utilizado derivados del ácido maléico para describir sus propiedades superficiales (Barraza & Ríos, 1999).

Otro aspecto que se evidenció en la figura 4, fue el cambio en la elongación y tamaño de la gota a medida que aumentó la concentración de polímero predispuesto en la superficie, lo cual es coherente ya que la ecuación de Young-Laplace describe que para que exista un cambio en la tensión es necesario un cambio en el radio de curvatura perpendicular de la gota y en la presión de superficie (Finn, 1999). Por lo tanto, este parámetro de crecimiento no puede ser despreciado, ya que es una propiedad que muestra cómo se va dando el cambio de tensión en la superficie de la gota.

La reducción de la tensión superficial en un valor de 13,9 mN/m para el PAM-18Na 95% y un valor de 14,8 mN/m para el PAM-18K 99%, permite afirmar que este tipo de polímeros posee un efecto surfactante. Lo anterior, debido a que una de las principales características de un surfactante es tener un efecto hipotensor, es decir, que disminuya la tensión superficial de las soluciones y tener un carácter anfipático; esto permite que las cadenas hidrófobas se ubiquen hacia la fase gaseosa, y los grupos carboxilatos sean predispuestos hacia el interior acuoso, favoreciendo un efecto espumante típico de muchos surfactantes aniónicos, como es el caso del polímero trabajado en este proyecto.

### **5.2.2 Concentración de exceso superficial y área de sección transversa**

Para poder aplicar la ecuación 1 descrita en la metodología, fue necesario tener una regresión de la recta, la cual se derivó con el fin de obtener la concentración de exceso en cada uno de los puntos de las gráficas que se encuentran en la figura 3.

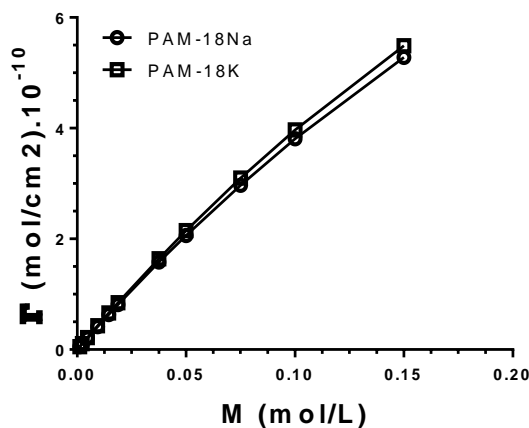
Las regresiones de la recta con su respectiva derivada son las siguientes:

$$y = 68,9485(0,206406^x), \frac{dy}{dx} = -108,79(0,206406^x) \quad (3)$$

$$y = 70,4823(0,1995^x), \frac{dy}{dx} = -113,61(0,1995^x) \quad (4)$$

Donde la ecuación (3) corresponde al PAM-18Na 95% y la ecuación (4) corresponde al PAM-18K 99%. Una vez determinado lo anterior, se obtuvo la pendiente al punto de cada una de las concentraciones y luego se reemplazó en (1).

A continuación, en la figura 5 se muestra los resultados correspondientes a la concentración de exceso superficial para el PAM -18Na 95% y PAM-18K 99%.



**Figura 5.** Concentración de exceso superficial para PAM-18Na 95% y PAM-18K 99%.

En la figura 5 se logra evidenciar que el aumento de la concentración de las sales es directamente proporcional a la concentración de exceso superficial. Lo anterior es coherente, ya que a medida que aumenta la cantidad de polímero en la solución, es mayor la cantidad del mismo que migra a la superficie, hasta que esta se sature, dando paso a la formación de micelas intramoleculares en el bulk de la solución. Por esto, en el estudio de (Barraza & Ríos, 1999) la curva tiende a volverse constante y a inclinarse a medida que aumenta la concentración, ya que después de un punto no va a haber más espacio para que el polímero se ubique en la superficie, y cuando el sistema se sobresature va a ocurrir un proceso de precipitación, en este proyecto no se vio tal comportamiento porque no se alcanzó

la concentración de saturación del sistema. En resumen, en ambas sales poliméricas se observó el mismo comportamiento sin evidenciar una diferencia significativa entre los dos materiales.

A continuación, en la tabla 2 se resume los resultados de concentración de exceso superficial y área de sección transversa para el PAM -18Na 95% y PAM-18K 99%.

**Tabla 2.** Valores de concentración de exceso superficial ( $\Gamma$ ) y área de sección transversa ( $A^0$ )

Material	Concentración [mol/L]	$\Gamma$ (mol/cm <sup>2</sup> ) x10 <sup>-10</sup>	A (cm <sup>2</sup> ) x10 <sup>-16</sup>	A (Å <sup>2</sup> )
PAM-18Na 95%	1,17 x 10 <sup>-3</sup>	0,0522	3184	3184
	2,34 x 10 <sup>-3</sup>	0,104	1596	1596
	4,69 x 10 <sup>-3</sup>	0,208	800	800
	9,38 x 10 <sup>-3</sup>	0,412	403	403
	1,45 x 10 <sup>-2</sup>	0,633	263	263
	1,88 x 10 <sup>-2</sup>	0,812	204	204
	3,75 x 10 <sup>-2</sup>	1,58	105	105
	5,00 x 10 <sup>-2</sup>	2,06	81	81
	7,50 x 10 <sup>-2</sup>	2,97	56	56
	1,00 x 10 <sup>-1</sup>	3,81	44	44
	1,50 x 10 <sup>-1</sup>	5,28	31	31
PAM-18K 99%	1,17 x 10 <sup>-3</sup>	0,0545	3049	3049
	2,34 x 10 <sup>-3</sup>	0,109	1529	1529
	4,69 x 10 <sup>-3</sup>	0,217	766	766
	9,38 x 10 <sup>-3</sup>	0,43	386	386
	1,45 x 10 <sup>-2</sup>	0,66	252	252
	1,88 x 10 <sup>-2</sup>	0,848	196	196
	3,75 x 10 <sup>-2</sup>	1,64	101	101
	5,00 x 10 <sup>-2</sup>	2,15	77	77
	7,50 x 10 <sup>-2</sup>	3,1	54	54
	1,00 x 10 <sup>-1</sup>	3,97	42	42
	1,50 x 10 <sup>-1</sup>	5,49	30	30

El área de sección transversa para ambas sales presenta un comportamiento descendente. Esto se debe a que, a menor concentración, el ionómero puede tener una conformación estructural más relajada y extendida; así, a medida que va aumentando la concentración, su estructura empieza a ovillarse y la superficie se

va llenando, lo que hace que el área de sección transversa disminuya gradualmente para ambos materiales poliméricos.

En este caso, se observa una pequeña diferencia en el área de sección transversa entre el PAM-18Na 95% y el PAM-18K 99% que radica principalmente en el mayor radio atómico del contraion K que lo acompaña, donde sus repulsiones electrostáticas no van a permitir una compactación igual o menor que las que puede permitir una asociación con Na; viéndose reflejado en un mayor volumen estructural que, a su vez, se relaciona con una menor área de sección transversa para el PAM-18K 99%.

Los tamaños reportados por medio de esta metodología, se compararon con otros resultados que fueron analizados por el medidor de tamaño de partícula Z sizer en el proyecto de (Palacio & Reyes, 2017), en el cual encontraron que para las sales sódicas y potásicas al más alto grado de ionización los tamaños se encuentran entre: 100-500 Å para concentraciones de  $4,84 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  para el PAM-18Na 95% y  $4,50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  para el PAM-18K 99%. Evidentemente, son diferentes a los tamaños encontrados para las mismas sales a la concentración equivalente de  $4,69 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  por la metodología usada en este proyecto, aunque con diferencias no tan abismales (tabla 2) que permita decir que esta errado el cálculo, ya que fueron analizados por dos equipos diferentes, con diferentes sensibilidades y con diferentes tratamientos matemáticos.



## 6. Conclusiones

Se encontró que el grado de ionización tiene una influencia directa sobre la superficie sólida de estos ionómeros, lo cual genera cambios de hasta  $40^\circ$  en el ángulo de contacto con sólo aumentar el grado de ionización, lo que además se refleja en una mejor humectación, debido a la disminución de la energía libre superficial. Así como también, se logró observar un fortalecimiento de la interacción entre el agua y la sal comprimida, demostrado por un aumento significativo en el trabajo de adhesión.

Por otro lado, se evidenció que existe una diferencia entre la sal polimérica potásica y sódica que radica en el radio atómico, pero que, aun así, no influye drásticamente en sus propiedades superficiales.

Finalmente, se demostró que ambas sales poliméricas derivadas del PAM-18 a los grados de ionización más elevados, tienen un potencial como surfactante, debido a la disminución significativa de la tensión superficial. Además, se determinó que el aumento en la concentración de éstas tiene un efecto inversamente proporcional sobre el área de sección transversa.

## Referencias

Salamanca, C., Quintero, A., Pineda, D., & Andrade, A. (2015). AGGREGATES OF ALTERNATE AMPHIPHILIC POLYANION TO CARRY ZWITTERIONIC DRUG IN AQUEOUS MEDIA. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 6, 7. [https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.6\(6\).2360-66](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.6(6).2360-66)

Yarce, C. J., Pineda, D., Correa, C. E., & Salamanca, C. H. (2016). Relationship between Surface Properties and In Vitro Drug Release from a Compressed Matrix Containing an Amphiphilic Polymer Material. *Pharmaceuticals (Basel, Switzerland)*, 9(3). <https://doi.org/10.3390/ph9030034>

Salamanca, C. H., Yarce, C. J., Moreno, R. A., Prieto, V., & Recalde, J. (2018). Natural gum-type biopolymers as potential modified nonpolar drug release systems. *Carbohydrate Polymers*, 189, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.011>

Olea, A. F., Barraza, R. G., Fuentes, I., Acevedo, B., & Martinez, F. (2002). Solubilization of Phenols by Intramolecular Micelles Formed by Copolymers of Maleic Acid and Olefins. *Macromolecules*, 35(3), 1049–1053. <https://doi.org/10.1021/ma0108362>

Barraza, R. G., Olea, A. F., Valdebenito, C. E., Dougnac, V., & Fuentes, I. (2004). Solubilization of p-nitrophenol in aggregates formed by hydrophobically modified polyelectrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2), 434–438. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.076>

Martínez, F., Uribe, E., & Olea, A. F. (2005). Copolymerization of Maleic Anhydride with Styrene and  $\alpha$ -Olefins. Molecular and Thermal Characterization. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 42(8), 1063–1072. <https://doi.org/10.1081/MA-200065932>

Salamanca, C. H., Barraza, R. G., Acevedo, B., & Olea, A. F. (2007). HYDROPHOBICALLY MODIFIED POLYELECTROLYTES AS POTENTIAL DRUGS RESERVOIRS OF N-ALKYL-NITROIMIDAZOLES. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 52(1), 1115–1119. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072007000100014>

Yarce, C. J., Echeverri, J. D., Palacio, M. A., Rivera, C. A., & Salamanca, C. H. (2017). Relationship between Surface Properties and In Vitro Drug Release from Compressed Matrix Containing Polymeric Materials with Different Hydrophobicity Degrees. *Pharmaceuticals*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/ph10010015>

Salamanca, C. H., Yarce, C. J., Zapata, C. A., & Giraldo, J. A. (2018). Relationship between the Polymeric Ionization Degree and Powder and Surface Properties in Materials Derived from Poly(maleic anhydride-alt-octadecene). *Molecules (Basel, Switzerland)*, 23(2). <https://doi.org/10.3390/molecules23020320>

Schrader, M. E. (1995). Young-Dupre Revisited. *Langmuir*, 11(9), 3585–3589. <https://doi.org/10.1021/la00009a049>

Annamalai, M., Gopinadhan, K., Han, S. A., Saha, S., Park, H. J., Cho, E. B., ... Venkatesan, T. (2016). Surface energy and wettability of van der Waals structures. *Nanoscale*, 8(10), 5764–5770. <https://doi.org/10.1039/C5NR06705G>

KRÜSS. (2018). *Surface free energy*. Obtenido de <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/surface-free-energy/>

Barraza, R. G., & Ríos, H. E. (1999). Surface Properties of Aqueous Solutions of Poly- (Maleic Acid-Co-Vinyl-n-Alkyl) Potassium Salts. *Journal of Colloid and Interface Science*, 209(1), 261–263. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5805>

Finn, R. (1999). Capillary Surface Interfaces, 46(7), 12.

Chen, G., Zhang, Y., Zhou, X., & Xu, J. (2006). Synthesis of styrene–maleic anhydride copolymer esters and their surface enriched properties when blending with polyethylene. *Applied Surface Science*, 253(3), 1107–1110. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.068>

Giraldo, J. (2017). *Obtención y caracterización estructural y granulométrica de materiales poliméricos PAM-18K a diferentes grados de ionización*. Santiago de Cali: Universidad Icesi.

Zapata, C. (2016). *Obtención y caracterización estructural y granulométrica de materiales poliméricos PAM-18Na a diferentes grados de ionización*. Santiago de Cali: Universidad Icesi.

Palacio, M. d., & Reyes, I. M. (2017). *Caracterización fisicoquímica de la sal sódica y potásicas del poli (ácido-maléico-alt-octadeceno) con diferentes porcentajes de ionización en medio acuoso*. Santiago de Cali: Universidad ICESI.

Giraldo, J. (2017). *Obtención y caracterización estructural y granulométrica de materiales poliméricos PAM-18K a diferentes grados de ionización*. Santiago de Cali: Universidad Icesi.

Zapata, C. (2016). *Obtención y caracterización estructural y granulométrica de materiales poliméricos PAM-18Na a diferentes grados de ionización*. Santiago de Cali: Universidad Icesi.

Palacio, M. d., & Reyes, I. M. (2017). *CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA SAL SÓDICA Y POTÁSICAS DEL POLI (ÁCIDO-MALÉICO-alt-OCTADECENO) CON DIFERENTES PORCENTAJES DE IONIZACIÓN EN MEDIO ACUOSO*. Santiago de Cali: Universidad ICESI.

Giraldo, J. (2017). *Obtención y caracterización estructural y granulométrica de materiales poliméricos PAM-18K a diferentes grados de ionización*. Santiago de Cali: Universidad Icesi.

Zapata, C. (2016). *Obtención y caracterización estructural y granulométrica de materiales poliméricos PAM-18Na a diferentes grados de ionización*. Santiago de Cali: Universidad Icesi.

Palacio, M. d., & Reyes, I. M. (2017). *Caracterización fisicoquímica de la sal sódica y potásicas del poli (ácido-maléico-alt-octadeceno) con diferentes porcentajes de ionización en medio acuoso*. Santiago de Cali: Universidad ICESI.

?

Giraldo, J. (2017). *Obtención y caracterización estructural y granulométrica de materiales poliméricos PAM-18K a diferentes grados de ionización*. Santiago de Cali: Universidad Icesi.

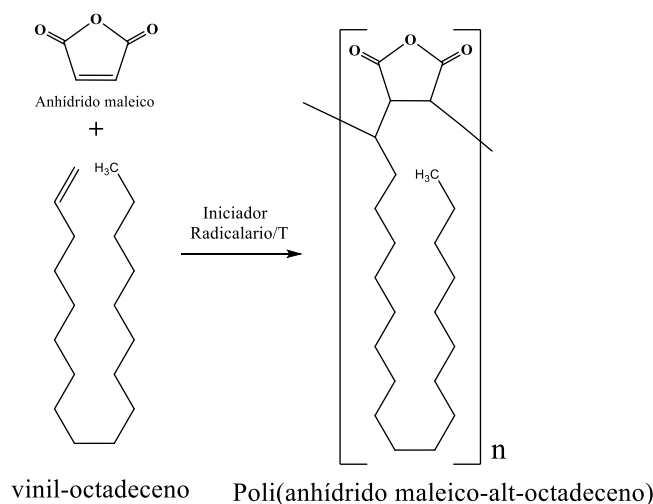
Zapata, C. (2016). *Obtención y caracterización estructural y granulométrica de materiales poliméricos PAM-18Na a diferentes grados de ionización*. Santiago de Cali: Universidad Icesi.

Palacio, M. d., & Reyes, I. M. (2017). *CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA SAL SÓDICA Y POTÁSICAS DEL POLI (ÁCIDO-MALÉICO-alt-OCTADECENO) CON DIFERENTES PORCENTAJES DE IONIZACIÓN EN MEDIO ACUOSO*. Santiago de Cali: Universidad ICESI.

?

## Anexo 1. Polímeros derivados del anhídrido maléico

Uno de los grandes avances de la ciencia de los polímeros son los derivados del anhídrido maléico, como gran ejemplo el poli (anhídrido maléico-*alt*-octadeceno) o PAM-18, este es un copolímero alternante, este material se obtiene por reacción de radicales libres entre dos monómeros correspondientes a anhídrido maléico y vinil-octadeceno, como se muestra en la figura 6<sup>1</sup>.



**Figura 6.** Formación del Poli (anhídrido maléico-*alt*-octadeceno).

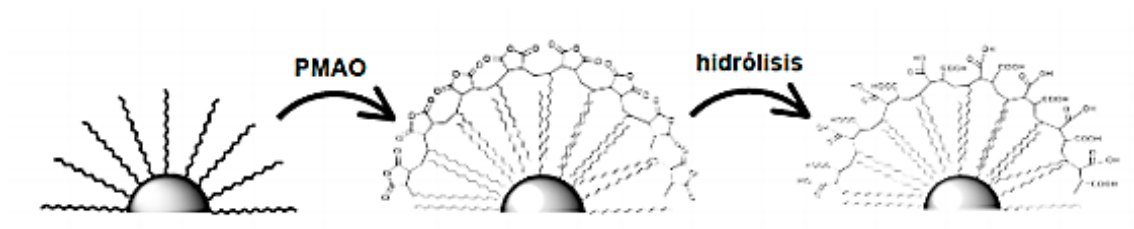
Este polímero, PAM-18 presenta una polaridad dual en su estructura, donde la cadena alquílica le confiere hidrofobicidad, mientras que el grupo anhídrido maléico confiere hidrofiliidad. Lo más interesante es que puede ser convertido en un ionómero aniónico en medio acuoso, gracias al rompimiento hidrolítico del grupo anhídrido, que da origen a la formación de dos grupos carboxilato, que a su vez son ionizables en función del pH del medio<sup>2</sup>.

Cuando este tipo de polímero se emplea para el encapsulamiento de fármacos apolares, forma una corona hidrófila que interactúa favorablemente con el entorno acuoso y un microentorno hidrófobo que se encarga de transportar el fármaco o molécula apolar y de brindarle protección ante la acción de las enzimas, así como

<sup>1</sup> SÁNCHEZ, A. P., & JIMÉNEZ, P. A. (2013). Caracterización fisicoquímica de la formación de complejos de asociación polimérica entre el antibiótico ampicilina y el sistema polimérico PAM-18Na2 . Cali: Universidad ICESI.

<sup>2</sup> Salamanca, C. H., Yarce, C. J., Zapata, C. A., & Giraldo, J. A. (2018). Relationship between the Polymeric Ionization Degree and Powder and Surface Properties in Materials Derived from Poly(maleic anhydride-*alt*-octadecene). *Molecules* (Basel, Switzerland), 23(2). <https://doi.org/10.3390/molecules23020320>

de otros factores o condiciones ambientales como humedad, luz y temperatura. En la figura 7 se puede apreciar lo mencionado.



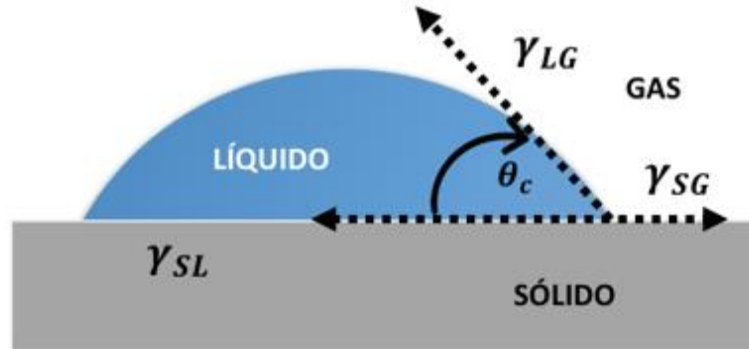
**Figura 7.** organización estructural del PAM-18 en solventes acuosos<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup> Herrero de la Parte, B. (2014). Estudio de la afinidad de nanopartículas magnéticas-RGD en un modelo murino experimental de metástasis hepáticas. Vizcaya: Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea.

## Anexo 2. Propiedades superficiales en estado sólido

Dentro de las propiedades superficiales relevantes para evaluar en este tipo de materiales se encuentra el ángulo de contacto ( $\theta$ ), el cual va a representar el fenómeno de propagación de un líquido en una superficie sólida que a su vez se encuentra en contacto con una fase de vapor por ello, se habla de un equilibrio entre las interfaces sólido/líquido/vapor. En la figura 4 se encuentra la representación de lo ya descrito.



**Figura 8.** Representación gráfica del estado de equilibrio descrito por Young para definir el ángulo de contacto en donde se tiene la superficie de un sólido en interacción con un líquido.

Con esta interacción surge el término de “humectación” el cual es un parámetro ampliamente utilizado para estudiar el fenómeno de propagación de un líquido, siendo de gran importancia dado que describe macroscópicamente la interacción que un sistema de dosificación sólido puede tener con diferentes fluidos fisiológicos. Para lo anterior, se ha establecido que, a valores  $\theta_c < 90^\circ$  se tiene interacciones de tipo hidrofílicas, a valores  $\theta_c > 90^\circ$  y  $\theta_c < 150^\circ$  se tienen interacciones de tipo hidrofóbicas y a valores  $\theta_c > 150^\circ$  se tienen interacciones súper-hidrofóbicas. Por lo tanto, dependiendo del grado de interacción hidrófila/hidrófoba que se tenga entre la superficie de la tableta y el medio fisiológico se dará un acondicionamiento para la liberación del fármaco presente en la matriz comprimida<sup>4</sup>.

Otro aspecto relevante a evaluar en dichos polímeros es la energía libre superficial (SFE) la cual para sólidos puede obtenerse a partir de diferentes modelos matemáticos como Young-Dupre y OWRK por medio de la metodología de la gota sésil.

<sup>4</sup> Yarce, C. J., Pineda, D., Correa, C. E., & Salamanca, C. H. (2016). Relationship between Surface Properties and In Vitro Drug Release from a Compressed Matrix Containing an Amphiphilic Polymer Material. *Pharmaceuticals (Basel, Switzerland)*, 9(3). <https://doi.org/10.3390/ph9030034>

**Modelo de Young-Dupre:** es el más simple, en este se tiene una relación de equilibrio entre dos tipos de interacciones: cohesivas y adhesivas. Dependiendo del equilibrio entre estas dos interacciones se obtienen ángulos de contacto con valores diferentes. Este fenómeno interfacial está relacionado con el trabajo de adhesión, por lo tanto, el modelo de Young-Dupre obtenido se define como:

$$W_{adh} = \gamma_{LV}(\cos\theta_c + 1) \quad (5)$$

Con esta ecuación se determina el trabajo de adhesión que comúnmente se domina como energía libre superficial (SFE) a partir de parámetros experimentales como la tensión superficial del líquido de prueba y el ángulo de contacto<sup>5</sup>.

**Modelo de OWRK:** es un modelo más complejo que discrimina el tipo y grado de interacción que se produce en una superficie sólida y la caída del líquido. En el modelo se puede discriminar la energía libre superficial del sólido en términos de dos tipos de interacciones: dispersivas y polares<sup>6</sup>.

---

<sup>5</sup> Schrader, M. E. (1995). Young-Dupre Revisited. *Langmuir*, 11(9), 3585–3589. <https://doi.org/10.1021/la00009a049>

<sup>6</sup> Kape, A., Ruick, B., & Drusch, S. (2016). Characterisation of the work of adhesion of food grade coating materials on a maltodextrin model surface. *Chemical Engineering Research and Design*, 110, 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.01.023>



### Anexo 3. Efecto surfactante

Los ionómeros anfipáticos han tenido un gran potencial como surfactantes debido a que su estructura monomérica es similar a la de una molécula de tensioactivo simple de bajo peso molecular. En consecuencia, es posible observar un comportamiento análogo al de los sistemas micelares, sin embargo, los polielectrólitos no muestran una concentración crítica micelar porque cada macromolécula representa una "micela preformada" que contiene grupos cuasi-micelares debido a las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas laterales alifáticas<sup>7</sup>. El efecto surfactante se da por la capacidad de disminuir una o más de las tensiones limitantes en las interfases del sistema<sup>8</sup>, esta propiedad se puede medir mediante un método estático como lo es la metodología de gota pendiente es una gota suspendida de una aguja en un líquido o fase gaseosa. La forma de la caída resulta de la relación entre la tensión superficial y la gravedad. En el método de gota pendiente, la tensión superficial/interfacial se calcula a partir de la imagen de sombra de una gota colgante utilizando el análisis de forma de gota<sup>9</sup>, como se observa en la figura 9.

Se produce una mayor presión dentro de la gota como resultado de la tensión interfacial/superficial entre la fase interna y externa. La correlación entre la diferencia de presión  $\Delta p$ , los radios de curvatura de la superficie  $r_1$  y  $r_2$  y la tensión interfacial se describe mediante la ecuación de Young-Laplace:

$$\Delta p = \sigma \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (6)$$

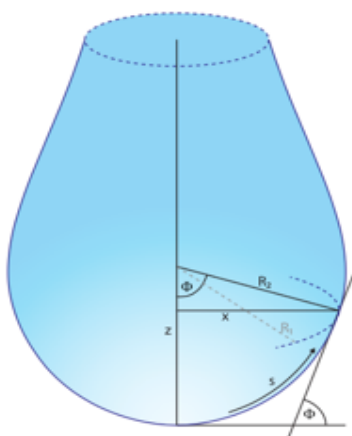
La gota colgante se deforma por el efecto de la gravedad, ya que una presión hidrostática que afecta a los radios de curvatura principales  $r_1$  y  $r_2$  se produce dentro de la gota debido al peso.

---

<sup>7</sup> R. H., A. M., & B. R. (21 de Septiembre de 1993). Amphipathic Polyelectrolytes at the n-Octane/Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 259-263.

<sup>8</sup> W. J., & M. R. (1990). *Cosmetología de Harry*. Madrid: Diaz de Santos.

<sup>9</sup> KRÜSS. (2018). *Pendant drop*. Obtenido de KRÜS: <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/pendant-drop/>



**Figura 9.** Ajuste de Young-Laplace a la gota colgante<sup>10</sup>.

Para tener un efecto surfactante es necesario una disminución en la tensión superficial. El cambio de tensión superficial en solución acuosa depende del soluto que sea agregado, ya que, si este tiene un carácter anfipático como un ácido graso o un alcohol, su grupo polar va a ir orientado hacia la solución y su cadena carbonada va a ir predispuesta hacia la superficie de la solución para evitar el contacto con el agua, generando una disminución en la tensión. Por otro lado, cuando el soluto es hidrófilo este va a aumentar la tensión ya que va a migrar al seno de la solución por las interacciones predominantes entre el agua y el soluto<sup>11</sup>.

Un aspecto clave de la termodinámica de superficie es la concentración de exceso superficial ( $\Gamma$ ). Esta es la concentración relacionada con el área de un surfactante en la superficie, tiene la unidad mol / cm<sup>2</sup>. Debido a la adsorción de un surfactante en la superficie, la concentración de surfactante en esta superficie es mucho mayor que la de la fase de solvente<sup>12</sup>. La tensión superficial se relaciona directamente con la concentración de exceso superficial, a partir de la siguiente ecuación:

$$\Gamma = - \left( \frac{1}{RT} \right) \cdot \left( \frac{d\sigma}{d \ln C} \right) \quad (6)$$

<sup>10</sup> Dataphysics. (2018). *Pendant drop method — Optical determination of the surface/interfacial tension*. Obtenido de Dataphysics: <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/pendant-drop-method/>

<sup>11</sup> Rabockai, T. (1979). *Físico-Química de superficies*. Sao Paulo: Universidade de São Paulo.

<sup>12</sup> KRÜSS. (2018). *Surface excess concentration*. Obtenido de <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/surface-excess-concentration/>

Donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es temperatura absoluta,  $\sigma$  es la tensión superficial y  $C$  la concentración molar del surfactante.

Ahora bien, se conoce el inverso,  $1/\Gamma$ , como el área ocupada por cada mol de soluto en la superficie, llamada área específica, así,  $1/(\Gamma_i N_A)$  se resalta como el área de sección transversa por molecular<sup>13</sup>.

---

<sup>13</sup> València, U. d. (2018). *Apuntes de Química Física Avanzada*. Obtenido de ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LAS INTERFASES: [https://www.uv.es/tunon/pdf\\_doc/temaTensioSuperficial.pdf](https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/temaTensioSuperficial.pdf)

**Anexo 4. Tabla de resultados de ángulo de contacto para líquidos de referencia**

A continuación, se resume el valor de ángulo de contacto para cada una de las sales poliméricas derivadas del PAM-18 a todos los grados de ionización, realizado con los líquidos de referencia (agua, isopropanol y etilenglicol), con los cuales se obtuvieron por medio del software y el modelo OWRK las energías libres superficiales mostradas en la figura 3 y la tabla 1.

Tabla 3. Valores de ángulo de contacto de los líquidos de referencia para las sales derivadas del PAM-18

Polímero	% de ionización	Agua	Isopropanol	Etilenglicol
PAM-18Na	0	119,3 ± 7,8	28,2 ± 1,8	87,8 ± 5,9
	22	119,0 ± 1,5	18,2 ± 1,4	87,8 ± 1,0
	39	93,8 ± 1,8	22,7 ± 0,7	75,3 ± 3,3
	63	90,4 ± 1,8	20,6 ± 0,6	76,4 ± 1,3
	95	87,9 ± 3,4	22,5 ± 0,4	77,2 ± 0,8
PAM-18K	0	119,3 ± 7,8	28,2 ± 1,8	87,8 ± 5,9
	20	114,1 ± 2,0	23,9 ± 3,9	85,8 ± 1,7
	35	113,2 ± 2,5	28,6 ± 2,7	86,2 ± 1,4
	52	104,9 ± 9,0	31,4 ± 6,6	80,4 ± 6,5
	99	90,8 ± 7,9	29,9 ± 4,0	73,9 ± 3,2

**Anexo 5 . Tabla de resultados de tensión superficial para PAM-18Na 95% y PAM-18K 99%.**

A continuación, se resume la tabla de resultados de tensión superficial obtenidos para el PAM-18Na 95% y el PAM-18K 99%.

Tabla 4. Valores de tensión superficial para PAM-18Na 95% y PAM-18K 99%.

Material	Concentración [mol/L]	M. 1 (mN/m)	M. 2 (mN/m)	M. 3 (mN/m)	Promedio (mN/m)	Desv. Estandar
PAM-18Na 95%	$1,17 \times 10^{-3}$	71,4	71,6	72,1	71,7	0,3
	$2,34 \times 10^{-3}$	72,0	72,4	72,2	72,2	0,2
	$4,69 \times 10^{-3}$	71,5	71,5	71,4	71,46	0,05
	$9,38 \times 10^{-3}$	69,6	69,7	69,7	69,67	0,04
	$1,45 \times 10^{-2}$	66,6	67,6	67,6	67,3	0,6
	$1,88 \times 10^{-2}$	65,1	65,9	66,2	65,7	0,5
	$3,75 \times 10^{-2}$	60,4	62,1	62,0	61,5	0,9
	$5,00 \times 10^{-2}$	59,8	60,4	60,5	60,2	0,4
	$7,50 \times 10^{-2}$	59,2	59,3	59,4	59,29	0,08
	$1,00 \times 10^{-1}$	57,9	57,9	58,3	58,0	0,2
	$1,50 \times 10^{-1}$	57,2	58,1	58,0	57,8	0,5
PAM-18K 99%	$1,17 \times 10^{-3}$	73,0	73,2	73,2	73,1	0,1
	$2,34 \times 10^{-3}$	72,7	72,7	72,4	72,6	0,2
	$4,69 \times 10^{-3}$	72,0	71,9	72,0	71,96	0,05
	$9,38 \times 10^{-3}$	70,6	70,6	70,6	70,59	0,03
	$1,45 \times 10^{-2}$	68,8	67,7	68,5	68,4	0,6
	$1,88 \times 10^{-2}$	67,0	67,0	67,0	66,99	0,01
	$3,75 \times 10^{-2}$	63,2	62,9	63,2	63,1	0,2
	$5,00 \times 10^{-2}$	62,1	62,1	62,1	62,08	0,03
	$7,50 \times 10^{-2}$	60,2	60,0	60,0	60,1	0,1
	$1,00 \times 10^{-1}$	59,6	59,6	59,6	59,60	0,01
	$1,50 \times 10^{-1}$	58,4	58,3	58,3	58,32	0,05