

Procesos de agregación en disoluciones acuosas de Tritonx100 y CTAB con alginatos de sodio

Aggregation process in aqueous dissolutions of TRITON x-100 and CTAB with alginates

MSc. Margarita Hernández-Escalona^I, Téc. Med. Manáís Gómez-Hernández^I,
Téc. Med. Patricia Peñate-Valldeperas^{II}

mhe@biomat.uh.cu

^ICentro de Biomateriales, Universidad de la Habana, La Habana, Cuba; ^{II}Centro de Estudios de Productos Naturales, Facultad de Química, Universidad de la Habana, Cuba

Recibido: 19 de julio de 2019

Aprobado: 13 de diciembre de 2019

Resumen

Se estudió la influencia de disoluciones acuosas de alginato de sodio y derivados carboximetilados sobre las concentraciones críticas de absorción y micelar (CAC y CMC*) de los surfactantes Triton X-100 y CTAB por tensiometría (γ) y conductimetría (κ). Se observó inflexión a $0,1 \times 10^{-4}$ mol/L en la curva de γ vs [Triton X-100] en presencia de disoluciones de 0,1; 0,5 y 1 g alginato/L, sugiriendo interacción polímero-surfactante débil. La CMC* en presencia del alginato, disminuye hasta $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L. Las CAC y CMC* del CTAB en presencia de alginato y del derivado más sustituido son similares por ambos métodos. La CAC tiende a disminuir con la concentración, mientras que la CMC* aumentó con la concentración de polisacárido y con mayor grado de sustitución, comportamiento característico de sistemas polímero/surfactante de cargas opuestas. Estos muestran tres concentraciones críticas: CMC*, CAC y otra originada por interacciones atribuidas a asociaciones no cooperativas aproximadamente en $0,045 \times 10^{-3}$ mol/L.

Palabras clave: alginato de sodio, carboximetil alginato, CTAB, Triton X-100, CMC.

Abstract

The influence of aqueous dissolutions of sodium alginate and carboxymethylated derivatives on the absorption and micellar critical concentration (CAC and CMC*) of Triton X-100 and CTAB surfactants was studied by tensiometry (γ) and conductimetry (κ). An inflection at 0.1×10^{-4} mole/L in the curve of γ vs [Triton X-100] in the presence of solutions of 0.1, 0.5 and 1 g alginate/L was observed; suggesting weak polymer-surfactant interaction. The CMC* in the presence of alginate, decreases to 1.0×10^{-4} mole/L. CAC and CMC* of CTAB in the presence of alginate and the greatest substituted derived are similar by both methods, CAC tends to decrease with concentration, while CMC* increased with the concentration of polysaccharide and in a presence of a highest substitution degree, characteristic behavior of systems with opposite charges. These show three critical concentrations: CMC*, CAC and another originated by interactions attributed to the presence of non-cooperative associations about 0.045×10^{-3} mole/L.

Keywords: sodium alginate, carboxymethyl alginate, CTAB, Triton X-100, CMC.

Introducción

El estudio de las mezclas polímero/surfactante es de interés debido a que, por lo general, sus propiedades y comportamientos difieren con respecto a las disoluciones de sus componentes por separado, y, además, tienen un amplio espectro de aplicaciones. Las mezclas solubles en agua, por ejemplo, se emplean para: mejorar la estabilidad coloidal, formar emulsiones, flocular, observándose frecuentemente un efecto sinérgico; y forman parte de productos tales como: cosméticos, pinturas, detergentes, alimentos; y de procesos como la síntesis de polímeros, la extracción de ADN y la formulación de drogas y plaguicidas [1-4].

Es importante caracterizar los procesos de agregación y formación de micelas, la naturaleza de los agregados, así como, las interacciones dominantes para poder controlar la estabilidad de disoluciones coloidales, sus propiedades reológicas, los procesos para producir emulsiones o provocar floculaciones, formar láminas nano y micro-estructuradas, entre otros [5-7].

En este trabajo se estudiaron los sistemas acuosos formados por mezclas de alginatos y los surfactantes Triton X-100 y CTAB debido a las posibilidades de uso de estos sistemas en la obtención de biomateriales tales como: nano-partículas para la liberación controlada de principios activos y la protección y cura de heridas, además de la obtención espumas y de matrices porosas para ingeniería de tejido biológico [8-10].

Los alginatos (figura 1) son polisacáridos aniónicos lineales constituidos por unidades monoméricas de ácido β -D manurónico (M) y ácido α -L gulurónico (G), unidas por enlaces glicosídicos 1-4 que forman tres tipos de bloques: dos homopoliméricos de G y M y el tercero MG compuesto por unidades alternadas de ambos monómeros [11].

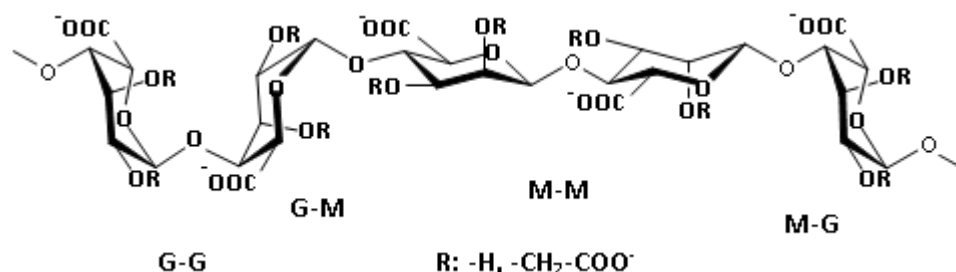


Fig. 1. Representación estructural de los alginatos y derivados eterificados

Los alginatos de sodio, aunque solubles en agua, presentan un fenómeno llamado bloqueo del gel el cual va en detrimento de sus propiedades absorbentes y de su velocidad de disolución. Para mejorar las propiedades absorbentes de los alginatos se ha

realizado su modificación mediante reacciones de eterificación, [8-10] con la que se obtienen derivados carboximetilados con diferentes grados de sustitución.

El estudio tuvo como objetivo la determinación de la influencia del alginato de sodio y derivados carboximetilados sobre los procesos de agregación del Triton X-100 en disoluciones acuosas por tensiometría, y sobre los procesos de agregación del CTAB por tensiometría y conductimetría.

Fundamentación teórica

Los surfactantes pueden clasificarse según su carga en no iónicos, catiónicos, aniónicos o zwitteriónicos. Entre las características que distinguen a los surfactantes se encuentran su capacidad de formar agregados supramoleculares, denominados micelas, y su tendencia a adsorberse en las superficies e interfaces creando un exceso superficial [14].

Las propiedades, tipo e intensidad de las interacciones presentes en los sistemas surfactantes/polímeros dependen de la naturaleza de ambos. Los sistemas débilmente interactuantes muestran patrones de tensión superficial bien establecidos, donde se identifican: la concentración de agregación crítica (CAC) y la concentración micelar crítica en presencia de polímero (CMC*). Cuando se trata de sistemas en que las interacciones son fuertes, el cambio de la tensión superficial con la concentración de surfactante presenta un patrón mucho más complejo. Estos sistemas incluyen a aquellos en que el polímero y el surfactante tienen cargas opuestas dominando las interacciones electrostáticas [15-16].

La concentración micelar crítica [17] (CMC) es la concentración de surfactante en disolución acuosa a partir de la cual este deja de ser soluble en la misma y forma agregados llamados micelas. En un medio acuoso, se puede describir una micela como aquella estructura en la que el emulsionante se orienta alejando su parte hidrófoba del medio acuoso. Esto es consecuencia directa de la estructura anfipática que poseen estas moléculas y que les hace adquirir una conformación energéticamente favorable. Por ello en una micela se puede diferenciar un núcleo hidrófobo y una cubierta hidrófila.

La CMC coincide experimentalmente con una discontinuidad en el valor de algunas propiedades físicas en su representación en función de la concentración de los emulsionantes. Entre ellas está la tensión superficial, la turbidez, la densidad, la viscosidad o el índice de refracción, pudiendo, además, en el caso de los emulsionantes iónicos, emplearse la conductividad eléctrica específica. Las diferentes técnicas empleadas a la hora de detectar estas discontinuidades, junto con la presencia de

impurezas en el seno de la disolución o dispersión, pueden provocar variaciones de hasta un orden de magnitud en el valor determinado.

La CMC de un surfactante varía en presencia de un polímero (CMC*) en dependencia de las interacciones que ocurran entre ambos. La concentración de agregación crítica (CAC) es aquella que marca el inicio de la asociación del surfactante con el polímero, fenómeno o evento durante el cual la tensión superficial no varía aun cuando se continúe adicionando surfactante. Una vez saturado el polímero comienza nuevamente a aumentar la concentración de unímeros de surfactante y la actividad superficial, con lo que comienza a disminuir nuevamente la tensión superficial hasta que se alcanza la CMC.

La tensión superficial de un líquido (γ) se define como el trabajo necesario para aumentar, a temperatura constante y de modo reversible, el área de una superficie en una unidad. Esto se debe a que, en la superficie o interface, las moléculas están sometidas a fuerzas cuya resultante produce un empuje hacia el seno o interior del líquido [18].

Entre los métodos más conocidos y utilizados para la determinación de la tensión superficial en líquidos y disoluciones, se encuentran los métodos de la elevación capilar; de la placa de Wilhelmy, y del anillo de Noüy, que es similar al anterior [19].

Por otra parte, los métodos electroquímicos de análisis [20], agrupan los basados en los fenómenos asociados con las reacciones en electrodos, en contacto con disoluciones de electrolitos y con el paso de corriente a través de estas disoluciones. En estos métodos se realiza la medición de diversas magnitudes eléctricas. Así tenemos que, los conductimétricos se basan en la medición de la conducción o transporte de electricidad existente debido al movimiento de los iones producido por la acción de un campo eléctrico.

La conductividad específica (κ) es una magnitud inversamente proporcional a la resistencia específica y ya que los iones son los que conducen la electricidad a través de la disolución, el valor de κ depende de la concentración y carga de los iones y de la velocidad de su movimiento. Por lo tanto, la conductividad depende de la naturaleza del electrolito y del disolvente en este caso influida por la viscosidad y la constante dieléctrica que van a variar la velocidad del movimiento de los iones y el grado de disociación de los electrolitos. Las mediciones de conductividad pueden realizarse de manera directa a la disolución y de esta manera caracterizarla en cuanto a su

composición lo cual es muy útil en el control continuo de procesos productivos o, durante una valoración volumétrica para la determinación del punto de equivalencia en reacciones de neutralización ácido-base, precipitación y formación de complejos y REDOX. La única condición es que en la reacción fundamental de valoración deben participar iones [19].

Materiales y métodos

En el estudio se utilizó alginato de sodio de alta viscosidad de la Sigma (Alemania) proveniente de *Macrocystis pyrifera*, y las muestras G-6, G-21 y G-24 de carboximetil alginato de sodio (figura 1) con diferentes grados de sustitución: 0,2; 0,56 y 0,32 respectivamente; sintetizadas por eterificación del alginato de sodio con ácido cloro acético en medio alcalino [12-13].

Los surfactantes utilizados fueron CTAB (hexadeciltrimetilamonio o cetiltrimetilamonio) surfactante catiónico de SIGMA (Alemania) y Triton X-100 (polioxietileno isooctilfenil éter) un emulsionante no iónico de CALEDON Laboratories Ltd. (Canadá). En la figura 2 se puede apreciar las estructuras del CTAB (a) y de del Triton X-100 (b).



Fig. 2. Estructuras de CTAB (a) y Triton X-100 (b)

Determinación de la CMC (CMC*)

La determinación de la CMC (CMC*) para el CTAB se realizó por conductimetría y por tensiometría, mientras que la del Triton X-100 solo se determinó por tensiometría.

Método conductimétrico

El registro de la conductividad específica (κ) de la disolución se realizó mediante la celda estándar de conductividad TetraCon®325 de WTW (Alemania) con un error instrumental de $\pm 1 \mu\text{S cm}^{-1}$ acoplada al conductímetro LF 197 de WTW (Alemania). El control de la temperatura se realizó utilizando el sensor de temperatura acoplado a la celda de conductividad, con error instrumental de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Para las mediciones, la celda de conductividad se sumergió en la disolución contenida en la celda de vidrio a temperatura constante ($30 \pm 0,1^\circ\text{C}$) con ayuda del termostato

MLW de VEB Elektro Bad Franken Hausen (Alemania). La disolución se mantuvo en agitación con un agitador magnético.

El procedimiento utilizado consistió en adicionar progresivamente alícuotas de la disolución concentrada de surfactante iónico o del alginato de sodio y derivados a la disolución contenida en la celda de medición (agua, disoluciones de alginato de sodio o derivados) Luego de cada inyección se registró el valor de la conductividad específica en condiciones de equilibrio térmico y mezclado de los componentes. Las alícuotas de la disolución concentrada de surfactante fueron dispensadas utilizando micro-pipetas Gibbison (Suiza) de volumen variable.

Método tensiométrico

La CMC también se determinó mediante medidas de la tensión superficial, γ . Este parámetro fue determinado con un tensiómetro Nima Technologies DST9005 (Reino Unido) a través del método de placa de Wilhelmy usando papel cromatográfico Whatman de 1cm de ancho como placa.

Las medidas de la tensión superficial fueron realizadas con un error de $\pm 1 \text{ mN m}^{-1}$. Todos los valores fueron tomados a 30°C una vez mezcladas apropiadamente usando un agitador magnético.

El procedimiento utilizado consistió en adicionar progresivamente alícuotas de la disolución concentrada del surfactante a la disolución contenida en la celda de medición de forma similar a lo descrito anteriormente en la determinación conductimétrica.

Determinación de la CMC y CAC

Los valores de CMC y CAC se determinaron a partir de los gráficos de conductividad (κ) y tensión superficial (γ) como la intercepción de las curvas pre y post-CMC o CAC en las regiones de máximo cambio de la pendiente [22-23].

Resultados y discusión

Comportamiento de la tensión superficial en agua, de los surfactantes utilizados en el estudio

Uno de las propiedades esenciales de un surfactante es su habilidad para disminuir significativamente la tensión superficial de las disoluciones acuosas. La tensión superficial disminuye progresivamente con la concentración de surfactante hasta llegar a la CMC, que se corresponde con el punto donde cambia bruscamente la pendiente. En

la figura 3 se muestra la variación de la tensión superficial de los surfactantes estudiados en función de la concentración y con una flecha se señala la CMC.

Según Sarobe [24] el valor de la CMC del Triton que se obtiene por tensiometría puede variar entre $2,2 \times 10^{-4}$ M y $9,0 \times 10^{-4}$ M y lo atribuye a dos posibles factores. Por un lado, está la técnica empleada en la medición y por otro la pureza del reactivo que puede variar según el método de síntesis y purificación. La CMC del Triton X-100 utilizado en el estudio es de $2,3 \times 10^{-4}$ mol/L (figura 3a).

Por su parte, el CTAB, debido al número de átomos de carbono en su cadena apolar se encuentra entre los más hidrófobos de la serie de los halogenuros de n-alquiltrimetilamonio, con un valor de CMC entre 0,75 y 1,1 mmol/L a 30°C. La CMC del CTAB utilizado en el estudio resultó ser de $1,01 \times 10^{-3}$ mmol/L (figura 3b).

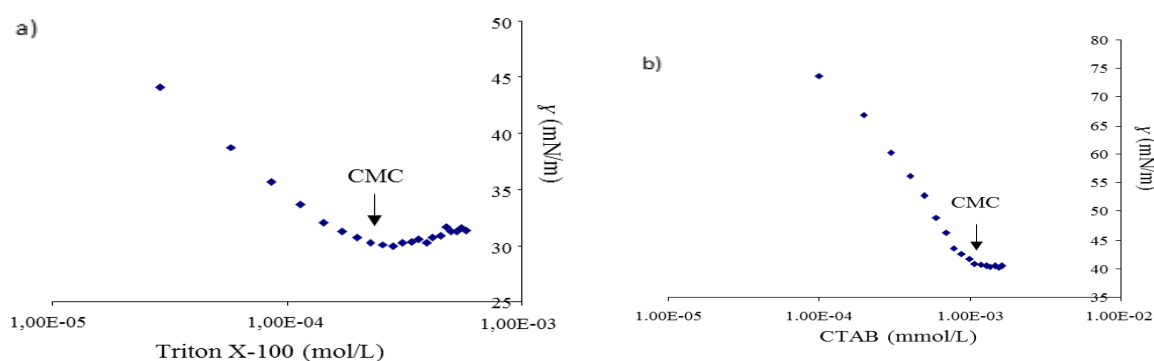


Fig. 3. Variación de la tensión superficial del (a) Triton X-100 y el (b) CTAB en función de la concentración

Determinación de la influencia del alginato de sodio y algunos de sus derivados carboximetilados sobre los procesos de agregación del Triton X-100

La tensión superficial del agua puede variar aproximadamente entre 70 y 75 mN/m. La presencia del alginato de sodio en estudio no cambia estos valores (69 -75 mN/m) por lo que no es superficialmente activo. La presencia de las muestras carboximetiladas; en la que la cantidad de grupos carboxilatos es superior, tampoco muestra alguna influencia sobre la tensión superficial del agua. Igual comportamiento se ha observado con carboximetil celulosa a pH neutro, donde parte de los grupos carboxílicos están en forma disociada. Es por esto, que el uso de la carboximetil celulosa en los detergentes se debe solamente, a su rol de prevenir la deposición de la suciedad después de haber sido removida de los tejidos [25].

Para estudiar la influencia del alginato de sodio en los procesos de agregación del Triton X-100 se obtuvieron las curvas de tensión superficial en función de la concentración de surfactante para diferentes concentraciones del polisacárido 0,1; 0,5 y 1 g/L (figura 4). Como puede apreciarse en las curvas ocurre una primera inflexión que puede atribuirse a una interacción entre el alginato y el Triton X-100, o sea, una CAC que es más marcada para la disolución de concentración de 1 g/L. En este caso, puede observarse una meseta porque el valor de tensión superficial se mantiene más o menos constante por un intervalo mayor de concentración de Triton X-100. Los valores de éstas en orden decreciente de concentración de alginato son de 5×10^{-6} ; 1×10^{-5} y 1×10^{-5} mol/L.

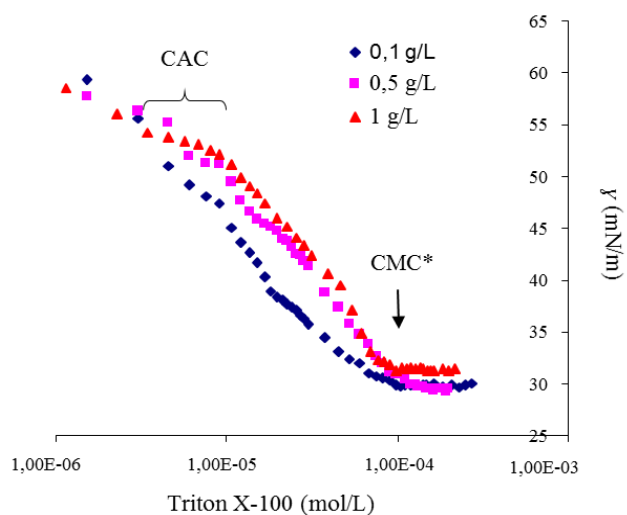


Fig. 4. Variación de la tensión superficial del Triton X-100 con la concentración en presencia de tres disoluciones de diferentes concentraciones de alginato de sodio

La CMC* se ve fuertemente influida por la presencia del alginato y disminuye de $2,3 \times 10^{-4}$ hasta $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L. En este resultado influye un conjunto de fenómenos complejos, entre ellos el efecto salino, en que los polielectrólitos sostienen fuertemente el agua promoviendo la formación de clústeres a su alrededor. El déficit inducido de agua, aumenta las interacciones hidrófobas entre las moléculas del surfactante favoreciendo la formación de micelas. Los valores de CMC* son similares para los tres sistemas, por lo que en este estudio no se aprecia de forma evidente la influencia de la concentración del polímero en la variación de este parámetro, lo cual pone de manifiesto la complejidad del sistema.

En la figura 5 se muestra el comportamiento del Triton X-100 en presencia de disoluciones de alginato de sodio y los derivados G-6; G-21 y G-24 a la concentración de 0,1 g/L. En la curva del G-6 se observó el mismo comportamiento que el alginato en cuanto a una posible CAC. Este efecto, que sugiere una interacción del polisacárido con el surfactante, desaparece en los otros derivados que son más sustituidos y por tanto más hidrófilos. No se observa ninguna variación en cuanto a la CMC.

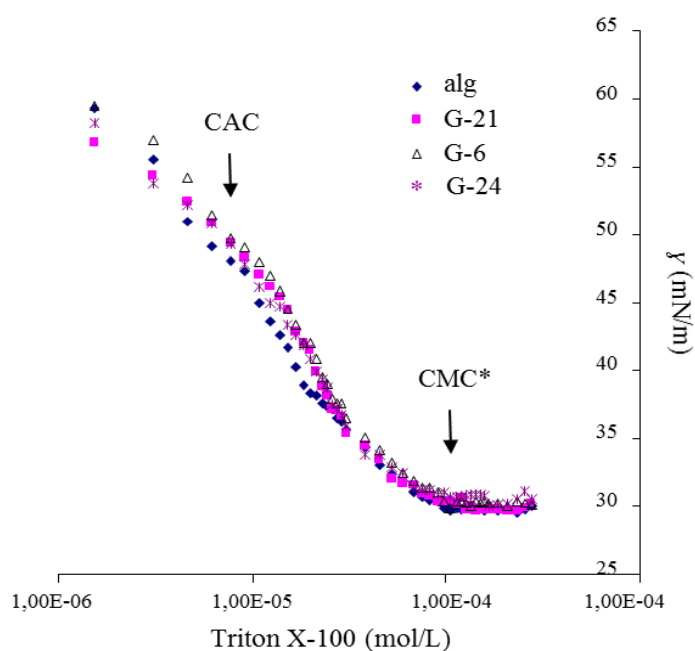


Fig. 5. Variación de la tensión superficial del Triton X-100 con la concentración en presencia del alginato de sodio y tres derivados carboximetilados a 0,1 g/L

Determinación de la influencia del alginato de sodio y algunos de sus derivados carboximetilados sobre los procesos de agregación del CTAB

La figura 6 muestra cómo cambia la tensión superficial de la disolución con la concentración de CTAB. En ella se identifican tres concentraciones críticas de surfactante: la concentración de agregación no cooperativa (CANC), la CAC y la CMC*.

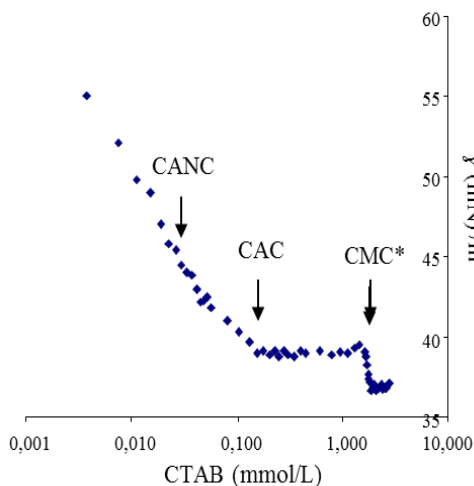


Fig. 6. Variación de la tensión superficial de la disolución de alginato de sodio al 0,5 g/L en función de la concentración de CTAB

La CANC se ha reportado [7, 25] para sistemas constituidos por polímeros aniónicos y surfactantes catiónicos, y específicamente, sistemas compuestos por carboximetil celulosa y CTAB en disoluciones acuosas. La aparición de esta concentración crítica en el perfil de tensión superficial se ha atribuido a la presencia de asociaciones no cooperativas que solo cambian su carácter y se convierten en cooperativas por encima de la CAC. Para el sistema objeto de estudio, el valor de la CANC fue de 0,045 mmol/L de CTAB. Los surfactantes iónicos forman fuertes asociaciones con los poli-electrolitos de carga opuesta producto de las interacciones electrostáticas que se establecen entre ambos, debido a esto la existencia de la CAC es característica.

En la figura 7 se presenta la variación de la conductividad del agua y de una disolución de alginato de sodio 0,1g/L en función de la concentración de CTAB. En el gráfico pueden observarse señaladas con flechas las CMC, CMC*, CAC.

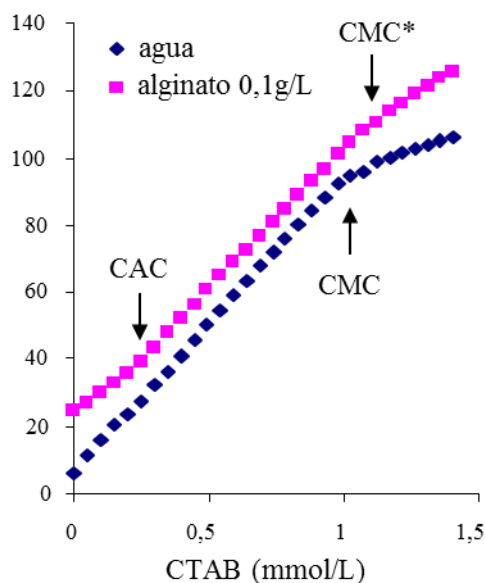


Fig. 7. Variación de la conductividad del agua y de disolución acuosa de alginato 0,1g/L en función de la concentración de CTAB

Además, se verificó la formación de asociaciones electrostáticamente estabilizadas llamadas complejos polielectrolit-surfactante, a través de la observación del aumento de la viscosidad, la formación de agregados y la final gelificación del sistema. Anteriormente Mitamura *et al.* [10] habían confirmado que las fibras protectoras de alginato lograron cubrir apretadamente nano-varillas de oro por la fuerte interacción electrostática del alginato con CTAB.

En la tabla 1 se exponen los valores de CAC y CMC* del CTAB obtenidos en presencia de tres disoluciones de alginato de sodio con concentraciones de 0,1; 0,5 y 1 g/L y una del derivado G-21 de 0,1 g/L por los métodos tensiométrico y conductimétrico. Los valores de CAC y la CMC* determinados por ambos métodos son similares. La CAC, para las diferentes concentraciones de alginato, muestra una ligera tendencia a disminuir. Aunque generalmente la CAC se mantiene constante, en algunos casos disminuye ligeramente con la concentración de polímero [26].

Por su parte, la CMC* aumentó de $1,0 \times 10^{-3}$ en agua a $1,15 \times 10^{-3}$ mol/L en presencia de la disolución más diluida del alginato de sodio y hasta $3,5 \times 10^{-3}$ mol/L para la más concentrada. La CMC* aumenta con el aumento de la concentración debido a que hay una mayor cantidad de polímero que necesita ser saturada. La CMC* en presencia del derivado G-21 es superior a la del alginato de sodio a la misma concentración lo cual indica una mayor cantidad de grupos carboxilatos a neutralizar.

Tabla 1. Valores de cac y cmc* en función de la concentración del CTAB determinados en presencia de alginato de sodio (0,1; 0,5 Y 1 G/L) y G-21 (0,1G/L)

Parámetro	Muestra (Conc.)	Tensiometría	Conductimetría
CAC	Alginato (0,1)	$0,20 \times 10^{-3}$	$0,16 \times 10^{-3}$
	Alginato (0,5)	$0,15 \times 10^{-3}$	$0,15 \times 10^{-3}$
	Alginato (1,0)	$0,08 \times 10^{-3}$	$0,09 \times 10^{-3}$
	G-21 (0,1)	$0,15 \times 10^{-3}$	$0,18 \times 10^{-3}$
CMC*	Alginato (0,1)	$1,17 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-3}$
	Alginato (0,5)	$1,87 \times 10^{-3}$	$2,02 \times 10^{-3}$
	Alginato (1,0)	$3,8 \times 10^{-3}$	$3,57 \times 10^{-3}$
	G-21 (0,1)	$1,32 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$

A partir de alginatos en forma de láminas y con diferente grado de porosidad es posible el desarrollo de una amplia gama de biomateriales tales como: sistema de liberación controlada de principios activos, apósitos, refuerzo para la pared abdominal y membranas inhibidoras de adherencias postquirúrgicas [27-28]. Las películas de alginato pueden ser consideradas en general como rígidas y frágiles. Sin embargo, las procedentes de alginatos con relación M/G > 1 (como es el caso), son más flexibles y resistentes. Relacionado en este caso, con la diferente conformación de los bloques constituyentes. Los surfactantes actúan como plastificantes, contribuyen a disminuir las extensas interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno y mejoran la flexibilidad y procesamiento de los materiales. Por lo tanto, disminuye la resistencia a la tracción y el módulo de Young y aumenta el alargamiento en la rotura de las películas. Las películas son además más suaves y capaces de envolver la zona a proteger. Utilizando la cantidad y tipo de plastificante como variables, se pueden diseñar estrategias para fabricar láminas desde muy homogéneas hasta porosas y además con diferentes grados de espesor [29].

Conclusiones

La CMC del Triton X-100 se ve fuertemente influida por la presencia del alginato de sodio y sus derivados, disminuyendo de $2,3 \times 10^{-4}$ hasta $1,0 \times 10^{-4}$. Se demuestra una débil interacción entre el alginato de sodio y la muestra carboximetilada G-6 con el surfactante, por debajo de la CMC (aproximadamente a $0,1 \times 10^{-4}$ mol/L), que sugiere la existencia de una CAC. Este efecto no se observa con los derivados más hidrófilos.

Se determinó la CAC del CTAB en presencia de las disoluciones de alginato de sodio y una disolución del derivado G-21, por los métodos tensiométrico y conductimétrico y los valores determinados por ambos métodos son similares.

La CMC del CTAB aumenta en presencia de los poli-electrolitos y su aumento depende de la concentración de los mismos o del grado de sustitución en este caso de la cantidad de grupos carboxilatos a neutralizar. Por debajo de la CAC del CTAB se observa una discontinuidad en la curva de tensión superficial que indica la existencia de interacciones atribuidas en este caso, a asociaciones no cooperativas. (CANC).*

Agradecimientos

A Eduardo Aluicio Sarduy, como investigador del Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, colaboró de forma decisiva en este trabajo.

Referencias bibliográficas

1. TAM, K. C.; WYN-JONES, E. "Insights on polymer-surfactant complex structures during the binding of surfactants to polymers as measured by equilibrium and structural techniques", *Chem. Soc. Rev.* 2006, **35**, 693-709. ISSN: 1460-4744.
2. CASTILLO-REYES, F.; GARCÍA-VILLANUEVA, A. P. y GÓMEZ-MARTÍNEZ M. "Comparación de tres métodos para el aislamiento de ADN en girasol", *Revista Agraria- Nueva Época* XVII. 2004, **52** (1), 24-28. ISSN: 0186-8063.
3. PERETZ, S. "Interaction of alginate with metal ions, cationic surfactants and cationic dyes", *Rom. Journal. Phys.* 2004, **49** (9-10), 857-865. ISSN: 1221-146X (print).
4. HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B. and LINDMAN, B. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. Second Edition. New York: John Wiley & Sons Ltd., 2002. Online ISBN:9780470856420.
5. BONINCONTRO, A.; MICHIOTTI, P.; LA MESA, C. "Structure and Dynamics of Polymer-Surfactant complexes: Dielectric Relaxation Studies". *J. Phys. Chem. B.* 2003, **107**, 14164-14170. ISSN: 1520-5207.
6. LA MESA, C. "Polymer-surfactant and protein-surfactant interactions". *Journal of colloid and interface Science.* 2005, **286**, 148-157. ISSN: 00219797.
7. JAIN, N.; TRABELSI, S.; GUILLOT, S.; MCLOUGHLIN, D.; LANGEVIN, D.; LETELLIER, P.; and TURMINE, M. "Critical Aggregation Concentration in

- Mixed Solutions of Anionic Polyelectrolytes and Cationic Surfactants”. *Langmuir*. 2004, **20**, 8496-8503. Web Edition ISSN: 1520-5827.
8. BONINO, C. A.; KREBS, M. D.; SAQUING, C. D.; IN-JEONG S.; SHEARER, K. L.; ALSBERGB, E.; KHAN, S. A. “Electrospinning alginate-based nanofibers: From blends to cross linked low molecular weight alginate-only systems”. *Carbohydrate Polymers*. 2011, **85**, 111–119. ISSN 0144-8617.
 9. ROPERS, M. H.; NOVALES, B.; BOUÉ, F.; AXELOS, M. A. V. “Polysaccharide/Surfactant Complexes at the Air-Water Interface- Effect of the Charge Density on Interfacial and Foaming Behaviors”. *Langmuir*. 2008, **24**, 12849-12857. Web Edition ISSN: 1520-5827.
 10. MITAMURA, K.; IMAE, T.; SAITO, N.; TAKAI O. “Fabrication and Structure of Alginate Gel Incorporating Gold Nanorods”. *J. Phys. Chem. C*. 2008, 112 (2), 416–422. ISBN: 1932-7447.
 11. DRAGET, K. I.; SMIDSRØD, O.; SKJÅK-BRÆK, G. “Alginates from algae”. En: Eds. Steinbüchel & Rhee. *Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry. Properties, production and patents*. WILEY-Blackwell. 2005, 22, ISBN: 978-3-527-31345-7.
 12. HERNÁNDEZ-ESCALONA M. *Obtención de derivados carboximetilados de alginato y evaluación de algunas de sus propiedades súper absorbentes*. Tesis presentada en opción al Título Académico de Master en Ciencia y Tecnología de los Materiales, IMRE-UH, La Habana. 2008. Disponible en: <http://www.biomat.uh.cu/>
 13. HERNÁNDEZ-ESCALONA M.; LÓPEZ-RUBIO G.Y.; GARCÍA-PADILLA A. “Evaluación de derivados carboximetilados del alginato de sodio como súper absorbente”. *Rev. Cubana. Quím.* 2005, **17** (3), 239-240. ISSN: 2224-5421.
 14. ROSEN, M. J.; KUNJAPPU J. T. *Surfactants and interfacial phenomena*. Fourth Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2012. ISBN 978-0-470-54194-4.
 15. PENFOLD, J.; TAYLOR, D. J. F.; THOMAS, R. K.; TUCKER, I.; THOMPSON, L. J. “Adsorption of polymer/surfactant mixtures at the air-water interface: ethoxylated poly-(ethyleneimine) and sodium dodecyl sulfate”. *Langmuir*. 2003, **19**, 7740-7745. Web Edition ISSN: 1520-5827.

16. ZHANG, J.; THOMAS, R. K.; PENFOLD, J. "Interaction of oppositely charged polyelectrolyte-ionic surfactant mixtures: adsorption of sodium poly-(acrylic acid)-dodecyltrimethyl ammonium bromide at the air-water interface". *Soft Matter*. 2005, **1**, 310-318. ISSN: 1744-6848.
17. KATIME, I.; QUINTANA, J. R.; VILLACAMPA, M. "Micelas". *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2003, **4**(2), 123-151. ISSN-e: 0121-6651.
18. HERRÁEZ-DOMÍNGUEZ, J.V.; DELEGIDO-GÓMEZ, J. *Elementos de física aplicada y biofísica*. Primera Edición, Universitat de ValènciaValencia, 2010. ISBN: 978-84-370-8585-2.
19. BOON-BENG, L.; ENG-SENG, C.; POGAKU, R.; TANVEER-AHMAD, K. "Surface tension of viscous biopolymer solutions measured using the du Nouy ring method and the drop weight methods". *Polym. Bull.* 2012, **69**, 471-489. ISSN 1436-2449.
20. DELAHAY, P. Surface and interfacial tension: Measurement, theory and applications. Surfactant Science Series, **119**. Edición por Stanley Hartland. 2004. ISBN: 0-8247-5034-9.
21. ALPIZAR J.; ALBERTUS F.; LLERENA A. *Fundamentos de los métodos electroquímicos de análisis*. Primera Edición. La Habana: Ediciones ENSPES. 1980.
22. CHATTERJEE, A.; MOULIK, S. P.; SANYAL, S. K.; MISHRA, B. K.; PURI, P. M. "Thermodynamics of Micelle Formation of Ionic Surfactants: A Critical Assessment for Sodium Dodecyl Sulfate, Cetyl Pyridinium Chloride and Dioctyl Sulfosuccinate (Na Salt) by Microcalorimetric, Conductimetric, and Tensiometric Measurements". *J. Phys. Chem. B*. 2001, **105**, 51, 12823. ISSN: 1520-5207
23. GHOSH, S.; BANERJEE, A. "A multitechnique approach in protein/surfactant interaction study: physicochemical aspects of sodium dodecyl sulfate in the presence of trypsin in aqueous medium. *Biomacromolecules*. 2002, **3**, 1, 9-16. ISSN 1526-4602 (web)
24. SAROBE, J. *Síntesis y caracterización de partículas de látex con grupos funcionales superficiales utilizables como inmunosensores*. Memoria para acceder al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias

- Químicas, Universidad del País Vasco, Gipuzkoa. 2000. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/institucion/366/buscar/tesis>
25. NAVES, A. F.; DENISE F. G. "The effect of molecular weight and degree of substitution on the interactions between carboxymethyl cellulose and cetyltrimethylammonium bromide". *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2005, 254, 2007-214. ISSN 0927-7757
26. GODDARD, E.D. "Polymer-Surfactant Interactions Part I. Uncharged water-soluble polymers and charged surfactants". *Colloids Surf.* 1986, **19**, 287-288. ISSN 0927-7757
27. HERNÁNDEZ ESCALONA, M., AVELAR MENDES A. L, QUITÉRIO VIANA T. F., DA SILVA BISCAIA S. I.. "Láminas libres de alginato de sodio de *Laminaria hyperborea* y *Macrocystis pyrifera*: estudio morfológico". *Rev. Iberoam. Polim.*, 2011, **12**, 1, 1-12. ISSN-e: 0121-6651.
28. KARKI, S.H. KIM, S. J. Na, SHIN D., K. LEE Jo, J. "Thin films as an emerging platform for drug delivery". *Asian J. Pharm. Sci.*, 2016, **11**, 559-574. ISSN: 1818-0876
29. ALEJO CUESTA M. T. *Películas delgadas de quantum dots, tensioactivos y polímeros autoensamblados*. 2014. Memoria que para optar al grado de Doctor por la Universidad de Salamanca.