



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
INSTITUTO DE FÍSICA
"Manuel Sandoval Vallarta"

Tesis

MONOCAPAS DE LANGMUIR DE UNA FAMILIA
DE ESTERES DE CADENA LARGA:
DIAGRAMAS DE FASE Y TEXTURAS

que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias
(Física)

presenta:

Donato Valdez Pérez

Instituto de Física

Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Enero de 1997



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI
POSGRADO EN FISICA

TESIS DE MAESTRIA

TITULO: *Monocapas de Langmuir de una Familia de Esteres de Cadena Larga: Diagramas de Fase y Texturas*

NOMBRE DEL ESTUDIANTE: *Fís. Donato Valdez Pérez*

JURADO QUE ACEPTA LA TESIS:

NOMBRE

FIRMA

Dr. Jaime Ruiz García (Asesor)

Jaime Ruiz García

Dr. Pedro Villaseñor González

Pedro Villaseñor González

Dr. Magdaleno Medina Noyola

M. Medina

Dr. Gonzalo Hernández Jiménez

Gonzalo Hernández Jiménez

Dr. Rolando Castillo Caballero
(Instituto de Física de la UNAM.)

Rolando Castillo Caballero

Donato Valdez Pérez

Coordinador del Posgrado en Física

FECHA: 20 de enero de 1997.

Acta No 57

Examen de Grado
Maestría en
Ciencias (Física)Fecha:
20 de enero
1997Nombre
Donato Valdez
Pérez.FACULTAD DE CIENCIAS
SECRETARIA

En la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., a los veinte días del mes de enero de mil novecientos noventa y siete, se reunieron en el Instituto de Física ante el Secretario General de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, los doctores Jaime Ruiz García (Asesor), Pedro Villaseñor González, Magdaleno Medina Noyola, Gonzalo Hernández Jiménez y como examinador externo el Dr. Rolando Castillo Caballero del Instituto de Física de la UNAM., todos ellos con el carácter de Jurado Calificador y con el propósito de celebrar el examen de grado que para la Maestría en Ciencias (Física), sustentó el Fis. Donato Valdez Pérez, con la presentación de la tesis: « Monocapas de Langmuir de una Familia de Esteres de Cadena Larga: Diagramas de Fase y Texturas », de acuerdo y de conformidad a la disposición dictada por el Señor Rector de la Universidad, y en atención a que el sustentante comprobó legalmente haber realizado todas las estudios que para obtener dicho grado exigió el Plan de Estudios vigente en la época en que el sustentante estudió.

El examen de grado comenzó a las 17:00 hrs. del día y Fecha antes mencionadas y terminó a las 19:00 hrs. De conformidad con la votación que por escrutinio secreto hizo el H. Jurado Calificador resultó el sustentante:

— APROBADO POR UNANIMIDAD —

Para constancia se levantó la presente acta que firmaron los señores doctores miembros del Jurado ante el Secretario de la Universidad que autoriza.

Doct. Fe.

Agradecimientos

Expreso mi agradecimiento al Dr. Jaime Ruíz García por haber dirigido esta tesis y por su constante interés en la conclusión de la misma. Por el apoyo y la amistad que me ha brindado.

A los Drs. Martín Hernández Contreras y Facundo Ruíz, a los M. en C. José Luis Ricardo Chavez y Rogelio Gámez Corrales por sus comentarios.

A mis profesores y compañeros del Instituto de Física, el apoyo que de una u otra forma todos ellos me brindan representa una fuente de comprensión hacia mi persona. Quiero expresarles mi más sincero agradecimiento. Mencionare algunos de ellos obviamente con el riesgo de olvidar a alguien: Román López S., Francisco Castro R., Gonzalo Viramontes G., Florentino López U., Emilio Muñoz S., Raymundo Rodríguez A., J. Helím Aranda E., Ricardo Alberto Guirado L. y esposa, Sergio J. Megia R., Ricardo López F., Alejandro Díaz O., Martín Chavez P., J. Angel de la Cruz M., Salvador Meza A., Gildardo Cruz de L., Mauricio Carbajal T. y esposa, Heriberto Acuña C., Laura Yeomans R., Miguel A. Alvarado A., Eduardo López S., Luis Fernando Rojas O., Ildelfonso León M., Miguel A. Ojeda L., Manuel Saucedo S., Efraín Urrutia B., Hector M. Garnaca G., Ismael Padilla O., Filiberto Salcido A., Hector Amaro Díaz de L. y a los Químicos Leticia Larios L. y Javier Gudino R., y muy especialmente a los Doctores Pedro Villaseñor G., Jesús Dorantes D., Magdalena Medina N., José Luis Arauz L., J. Faustino Aquilera G., J. Martín Montejano C. y Felipe de J. Rabago B. por sus constantes muestras de amistad.

Al Fondo de Apoyo a la Investigación de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (FAI) y Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme brindado el apoyo económico.

Dedicatorias

Dedico esta tesis:

A mis Padres.

A Dolores Gabriela, por su amistad y cariño.

*A mi hermano Teodoro y a mis hermanas: Juana, Antelma, –
Marisela, Leonor y M^{te} de los Angeles.*

Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio sistemático de monocapas de Langmuir formadas por methyl, ethyl, propyl y butyl octadecanoato. Estas moléculas son esterés, las cuales tienen 18 carbonos en la cadena principal, o cola, lo que hace que éstas sean prácticamente insolubles en agua. Sin embargo, las moléculas tienen un carácter anfifílico, ya que siendo del grupo éster o grupo de la cabeza tienden a estar en contacto con el agua (hidrofílicas). Esto permite que las moléculas permanezcan en la interfase *aire/agua* formando una capa molecular. Durante los últimos años, se ha encontrado que estos sistemas bidimensionales presentan una rica variedad de fases y texturas. Así que el objetivo principal de ésta tesis es obtener los diagramas de fases de las moléculas mencionadas anteriormente, y determinar el efecto en el diagrama de fases de la variación del tamaño de la cabeza polar manteniendo fija la longitud de la cadena hidrofóbica.

Para obtener los diagramas de fases, primero se obtuvo una serie de isothermas –presión superficial *vs* área (de $3.0^{\circ}C$ a $47.5^{\circ}C$)– para cada uno de los compuestos. Las isothermas se obtuvieron utilizando una *balanza de Langmuir-Blodgett*. Una vez obtenidas las isothermas, éstas se analizaron cuidadosamente para determinar la tensión superficial a la cual ocurren las transiciones de fase. De ahí se procedió a la construcción de los diagramas de fases en la proyección presión superficial *vs* temperatura.

Nuestros resultados muestran que conforme el tamaño de la cabeza polar aumenta, las isothermas se corren a áreas más grandes, lo cual en cierto modo era de esperarse ya que la sección transversal de las moléculas aumenta también. Sin embargo, los diagramas de fase se reducen en tamaño, esto es, se corren a temperaturas y presiones más bajas, lo cual no se esperaba, ya que normalmente, conforme aumenta el peso molecular, tienden a correrse a temperaturas y presiones superficiales más altas.

Por otro lado, también se obtuvieron imágenes de algunas de las fases. Estas imágenes se obtuvieron por medio de microscopía de fluorescencia y de luz polarizada. Estas imágenes corroboran algunas de las transiciones determinadas a partir de las isotermas.

Índice General

Resumen	1
Introducción	5
1 Historia	7
1.1 ¿Que es una Monocapa de Langmuir?	7
1.2 Principales contribuidores al estudio de <i>monocapas</i>	8
1.3 Métodos para medir Π	11
1.3.1 Tensión Superficial e Interfacial, Π	11
1.3.2 Métodos para determinar Π	13
1.4 Extensión de un líquido sobre otro	20
2 Teoría	23
2.1 Transiciones de Fases	23
2.2 Interpretación de Isotermas	26
2.3 Diagrama de fases genérico y arreglo molecular	29
3 Desarrollo Experimental	33
3.1 Preparación del Sistema	33
3.1.1 Limpieza de los materiales	33
3.1.2 Preparación de la muestra	34
3.1.3 La muestra es depositada en la subfase	36
3.2 Balanza de Langmuir-Blodgett	36
3.3 Microscopía de Fluorescencia	39
3.4 Análisis de las isotermas	40
4 Resultados Experimentales	43
4.1 Isotermas	43

4.1.1	Methyl Octadecanoato (18MO)	43
4.1.2	Ethyl Octadecanoato (18EO)	47
4.1.3	Propyl Octadecanoato (18PO)	50
4.1.4	Butyl Octadecanoato (18BO)	53
4.2	Comparación de isotermas de las moléculas estudiadas	56
4.3	Diagramas de Fases	59
4.3.1	Methyl Octadecanoato	59
4.3.2	Ethyl Octadecanoato	64
4.3.3	Propyl Octadecanoato	68
4.3.4	Butyl Octadecanoato	70
4.4	Texturas de Monocapas de Langmuir de Esteres, en la Interfase <i>aire/agua</i>	72
5	Conclusiones y Perspectivas	76
A	Isotermas 18MO	78
B	Isotermas 18EO	86
C	Isotermas 18PO	92
D	Isotermas 18BO	99
	Bibliografía	106

Introducción

Hoy en día los sistemas complejos juegan un papel muy importante dentro de la tecnología y del campo de la investigación de la biofísica, biotecnología y ciencia de materiales. Ejemplos de estos sistemas son, las suspensiones coloidales, las soluciones micelares, poliméricas los cristales líquidos, etc. Estos sistemas se caracterizan por tener propiedades reológicas o de transporte, muy diferentes a los fluidos simples, pero algunas de sus propiedades pueden ser obtenidas aplicando teorías de líquidos simples teniendo en cuenta la escala supramolecular de estos sistemas.

Las moléculas anfifílicas han jugado un papel muy importante en la formación de sistemas micelares, pues debido a su dualidad hidrofóbica e hidrofílica pueden formar micelas esféricas normales ó invertidas dependiendo si el medio es acuoso o hidrocarbonado. Aún más, si la concentración de las moléculas anfifílicas aumenta, se pueden llegar a formar estructuras mucho más complejas, desde micelas alargadas hasta estructuras tipo esponja.

Por otro lado, si las moléculas anfifílicas no son solubles en agua, estas pueden mantenerse sobre la superficie del agua, formando membranas de una molécula de espesor. Si se aumenta la concentración de moléculas anfifílicas no solubles en agua, y agitamos el sistema mecánicamente por ejemplo, sonicamos, podemos inducir la formación de un sistema más complejo, como son las vesículas. Tanto las membranas como las vesículas formadas de esta manera son sistemas modelos, los cuales han sido sujetos de una intensa investigación dentro de la física en los últimos años. En el caso de estas membranas modelo conocidas también como monocapas de Langmuir, formadas en la superficie del agua, mucho del interés se ha enfocado en determinar las fases sólidas que forman y su posible arreglo molecular. La mayor parte de la información a nivel molecular se ha obtenido de experimentos de rayos X a ángulos rasantes. Sin embargo, no todas las fases de una sola molécula anfifílica han sido caracterizadas en su totalidad, y de hecho, en los últimos años se han descubierto nuevas fases formadas por este tipo de sistemas. Hasta la fecha se conocen 17 fases en este tipo de sistemas, de las cuales

la mayoría son mesofases análogas a las conocidas en los cristales líquidos esmécticos. Estas mesofases tienen la característica de que el parámetro de orden posicional es de corto alcance, mientras que el orientacional de enlace es de cuasilargo alcance, y en el caso de que las moléculas estén inclinadas, este último se puede acoplar con el parámetro de orden de inclinación azimutal. Estas características, proporcionan a estas monocapas características líquidas cristalinas en dos dimensiones.

En el presente trabajo nos hemos enfocado en la determinación de los diagramas de fases, de un grupo de moléculas de ésteres con 18 carbonos en la cadena larga, mientras que la cadena corta que se encuentra en la cabeza polar varía de tamaño, al aumentar el número de grupos metilo desde uno hasta cuatro. De esta manera, nos enfocaremos al efecto que tiene sobre los diagramas de fases la variación del tamaño de la cabeza polar.

La tesis se ha organizado de la siguiente manera. En el primer capítulo se hace una breve historia de los principales contribuidores al estudio de las monocapas de Langmuir. En el capítulo dos se consideran algunos aspectos teóricos de estos sistemas. En el capítulo tres se describe el desarrollo experimental y en el capítulo cuatro se presentan los resultados y la discusión de los mismos. Por último en el capítulo cinco se presentan las conclusiones del trabajo y algunas perspectivas de trabajo a futuro.

Capítulo 1

Historia

En el presente capítulo se hace una breve semblanza histórica de cómo fue evolucionando el estudio de lo que hoy en día se conoce como *Monocapas de Langmuir*, su definición, y los métodos utilizados para su estudio.

1.1 ¿Que es una Monocapa de Langmuir?

Una *Monocapa de Langmuir* es una película monomolecular formada por moléculas insolubles en agua, las cuales son atrapadas en la interfase *aire/agua*. Esta monocapa es formada normalmente por moléculas anfifílicas después de haberse depositado mediante un solvente volátil sobre la superficie del agua (subfase). La solución es depositada gota a gota utilizando una microjeringa sobre toda la superficie que conforma la subfase. Las moléculas de interés son disueltas en un solvente volátil como el cloroformo, el cual tiene buenas propiedades para esparcirse en la superficie del agua y a la vez baja temperatura de ebullición, así que después de transcurridos unos minutos, éste se evapora, dejando sobre la subfase una película de una molécula de espesor [1].

Las moléculas anfifílicas están formadas por una o más cadenas hidrocarbonadas (no polar) hidrofóbicas, y por una cabeza polar hidrofílica la cual tiene una gran afinidad por el agua.

Las moléculas anfifílicas que normalmente forman monocapas de Langmuir, juegan un papel primordial para el estudio de sistemas como células, membranas, vesículas, etc., ya que estas moléculas se encuentran constituyendo tejidos y membranas celulares en seres vivos.

Una de las funciones más importantes y probablemente más estudiadas en

las membranas biológicas es la del transporte de distintos tipos de sustancias. De aquí la importancia de entender la fisicoquímica de las monocapas de Langmuir, ya que sirven como membranas modelo.

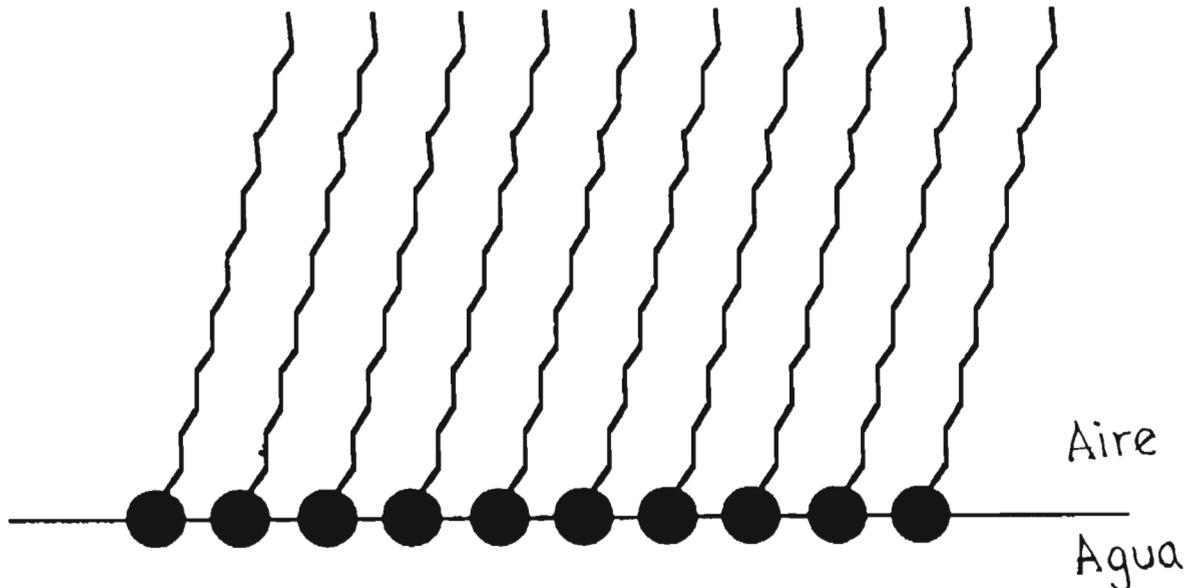


Figura 1.1: Arreglo esquemático de una monocapa de Langmuir en la interfase *aire/agua*, formada por moléculas anfifílicas (Adaptada de la ref. [2]).

1.2 Principales contribuidores al estudio de *monocapas*

En esta sección presentamos una reseña histórica del desarrollo de las monocapas señalando los principales contribuidores [3].

1. Benjamin Franklin (1706-1790)

El primer intento de explicar a las monocapas sobre una base científica fue hecho por Benjamin Franklin en el siglo XVIII, durante sus frecuentes visitas a Europa como el principal representante de los EE.UU, y entre sus críticas discusiones sobre soberanía con Francia e Inglaterra, él empezó sus experimentos sobre la dispersión del aceite sobre el agua.

El reporte de Franklin a la Sociedad Real fue usado muchas veces en el siglo XIX como base de investigación. Este reporte decía:

En 1757, estando en el mar, observé que la estela de dos de los barcos era demasiado suave mientras que todas las otras eran "arrugadas" por

el viento. Impresionado por esa diferencia le pregunté al capitán el significado de esas diferencias, y él me contestó “los cocineros han, supongo, arrojado agua grasosa hacia los imbornales, lo cual ha engrasado los lados del casco de esos dos barcos”, y esto fué lo que me motivó a hacer experimentos sobre los efectos del aceite sobre el agua.

En estos experimentos, una circunstancia me sorprendió particularmente. Si una gota de aceite era depositada en una superficie sólida horizontal, la gota permanecía en su lugar esparciéndose muy poco, pero cuando era colocada sobre el agua, ésta se esparcía instantáneamente varios pies, haciéndose tan delgada que producía el espectro de colores en un espacio considerable. Parecía ser que una repulsión mutua entre las partículas del agua y del aceite tenía lugar tan pronto como se ponían en contacto, y era una repulsión tan fuerte que actuaba sobre otros cuerpos que se encontraban sobre la superficie. La razón de esta fuerza y la distancia a la que opera es algo que no he entendido pero considero de que es algo curioso y deseo entender por qué surge.

Aparentemente no fué hasta 1762 que Franklin recordó sus observaciones y las desarrolló en esta publicación, la cual tuvo muchas repercusiones posteriores. En ese año regresó a Philadelphia y en el viaje notó algunos efectos curiosos de vibraciones en la interfase *agua/aceite* de una lámpara que colgaba en su camarote; después escribió sobre esto en una carta enviada a un amigo científico. Franklin realizó sus experimentos en Clapham Pond probablemente entre 1770 y 1771, donde notó que con una cuchara de aceite, se cubría una gran parte de un pequeño lago.

2. Agnes Pockels (1862-1935)

Agnes Pockels efectuó sus primeros experimentos sobre películas de aceite sobre agua en 1882.

Giles y Forrester [4] han descrito cómo ella trabajó sobre el problema por cerca de diez años, desde los dieciocho años, literalmente sobre una tabla de cocina. Sin embargo, en su carta de 1891 a Rayleigh, Pockels describió un simple aparato que sigue siendo esencial hasta nuestros días en la investigación de monocapas, y que se convirtió más tarde en el modelo de lo que ahora es conocido como Balanza de Langmuir.

Ella describió el uso de una balanza rectangular, 70cmX5cmX2cm, llena con agua hasta el borde, y con una tira de hojalata de 1.5 cm de ancho colocada perpendicular a la balanza y apenas en contacto con el agua, de manera que, moviendo la tira, podía variar el área y también limpiar completamente la superficie del agua. Usando esto, examinaba variaciones en la tensión superficial de una superficie de agua contaminada con aceite; usando una balanza que medía la fuerza requerida para levantar un pequeño disco (un botón!). Ella encontró también que era esencial limpiar primero la superficie del agua barriéndola con la tira. Esta fué una técnica crítica sobre la cual todo el trabajo subsecuente se ha basado.

Al leer su carta, Rayleigh inmediatamente se dio cuenta de la importancia del aparato y del método que ella describía.

Las primeras isotermas de presión superficial *vs* área, tan familiares en nuestros días en la investigación de monocapas, fueron publicadas por Pockels.

3. Irving Langmuir (1881-1957)

Alrededor de 1917, Irving Langmuir da inicio a sus investigaciones sobre los conceptos fundamentales acerca de películas moleculares sobre superficies líquidas como la que presenta el agua. Películas moleculares de materiales orgánicos en la interfase *aire/agua* son hoy en día conocidas como *monocapas de Langmuir*

La propuesta de Rayleigh de que era posible experimentar con películas de una sola molécula de grosor incrementó la actividad en este campo, aún cuando muchos estaban renuentes a aceptar su punto de vista. Por ejemplo, Devaux, usando métodos adicionales, midió el grosor de varias películas y mostró que representaban diámetros moleculares, y al mismo tiempo fue uno de los iniciadores en experimentar con polímeros como películas usando proteínas y celulosa.

Un poco más tarde, Hardy descubrió que aceites que no contienen grupos polares funcionales no pueden ser esparcidos sobre agua en la misma manera que los aceites animales y vegetales. Fue el primero en postular la orientación de moléculas polares sobre superficies y en considerar su función en el campo de la lubricación. Por otro lado, estaba equivocado

en su suposición de que las fuerzas cohesivas entre moléculas eran de largo alcance. Fue Langmuir quien apreció correctamente que las fuerzas eran de corto alcance y que actuaban sólo entre moléculas en contacto. Estimulado por el trabajo experimental de Marcelin y otros antes mencionados, él fue el responsable de sentar las bases científicas de las películas monomoleculares.

Langmuir fue el primero en explicar la aparente discontinuidad en la región plana (de las isotermas) de la presión superficial *vs* área como una transición de fase. Langmuir es con justicia considerado como la figura paterna de este campo por sus brillantes contribuciones a la ciencia de superficies.

4. Katharine Blodgett (1898-1979)

Katharine Burr Blodgett fue la primera mujer en obtener un doctorado en el Laboratorio Cavendish en Cambridge, Inglaterra. Blodgett entra en escena con técnicas que son de utilidad para la deposición de materiales orgánicos sobre sustratos sólidos. Su técnica consiste en hacer pasar un sustrato sólido por la interfase *aire/agua*; cada vez que el sustrato pasa por la interfase se le adhiere una monocapa. Esta técnica es muy útil para preparar películas con espesores moleculares específicos. Las películas transferidas a sustratos sólidos se conocen como *películas de Langmuir-Blodgett*. Las *Películas de Langmuir-Blodgett* depositadas sobre sustratos sólidos desde la superficie de el agua tienen aplicaciones potenciales en tecnología alrededor de la electrónica molecular, microelectrónica, óptica integrada y microlitografía.

1.3 Métodos para medir Π

En la presente sección se presentan algunos de los conceptos básicos para la medición de la presión superficial; esto nos servirá de base para una mejor interpretación de los sistemas a estudiar [5, 6, 7].

1.3.1 Tensión Superficial e Interfacial, Π

Es bien conocido que existen fuerzas atractivas de Van der Waals de corto alcance entre las moléculas y que éstas son las responsables de la existencia

del estado líquido. Los fenómenos de tensión superficial ó interfacial pueden explicarse fácilmente en función de este tipo de fuerzas.

Las moléculas que están inmersas en el bulto de un líquido están sometidas a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones, mientras que las que están situadas, por ejemplo, en la interfase líquido/gas (agua/aire, como en nuestro caso) experimentan fuerzas atractivas no equilibradas con un empuje hacia el interior. Tantas moléculas como sea posible abandonarán la superficie para pasar al bulto, con lo que la superficie tenderá a contraerse espontáneamente. Esta es una de las razones por la cual las gotas del líquido y las burbujas de gas tienden a tomar una forma esférica.

La tensión superficial Π_0 de un líquido se define como la fuerza en dinas (ó mN) que actúa perpendicularmente a cualquier línea de 1 cm (ó 1 m) de longitud en la superficie del líquido y tiene las unidades de dinas/cm (ó mN/m). La energía libre superficial de un líquido se define como el trabajo en ergs (ó joules) necesario para aumentar en 1 cm² (ó 1 m²) la superficie de un líquido y tiene las unidades equivalentes dimensionalmente a ergs/cm² (ó joules/m²). La tensión y la energía libre superficial son numéricamente iguales, siempre y cuando la viscosidad del líquido no sea demasiado grande.

Las mismas consideraciones son válidas para las interfases entre dos líquidos no inmiscibles. En este caso hay de nueva cuenta un desequilibrio de fuerzas intermoleculares, pero de magnitud inferior al caso de la interfase *aire/agua*. Las tensiones interfaciales normalmente tienen valores situados entre los de las tensiones superficiales de los dos líquidos en cuestión.

Lo discutido hasta el momento presupone una situación estática. Sin embargo, una superficie aparentemente tranquila se encuentra en un estado de extraordinaria turbulencia a escala molecular, como consecuencia del intercambio molecular en dos dimensiones entre el bulto del líquido (agua) y la superficie, y entre la superficie y la fase vapor (aire). El promedio de la vida media de una molécula en la superficie de un líquido es alrededor de 10⁻⁶ seg., para el caso de moléculas no anfífilas o películas de cadena corta cuya solubilidad en agua sea considerable.

La presión superficial de una monocapa es igual a la disminución de la tensión superficial debido a la monocapa, es decir, es la presión de expansión que ejerce la monocapa en oposición a la tensión de contracción de la interfase limpia:

$$\Pi = \Pi_o - \Pi^* , \quad (1.1)$$

donde Π_o es la tensión de la superficie limpia y Π^* es la tensión de la interfase con la monocapa. El área (A) normalmente la expresamos en $\text{Å}^2/\text{molécula}$ para las monocapas de Langmuir. Las curvas Π -A pueden considerarse como equivalentes en dos dimensiones a las curvas P-V para los sistemas tridimensionales. Para una monocapa con un espesor de 10^{-7} cm, una presión superficial de 1 dina/cm equivale a una presión en tres dimensiones de 10^7 dina/cm², o aproximadamente 10 atm.

1.3.2 Métodos para determinar Π

A continuación haremos una revisión de una manera muy somera sobre los métodos más usuales para la determinación de la tensión superficial e interfasial (Π). La mayoría de estas técnicas implican observaciones ópticas de línea de contacto; aquí presentamos las más usuales [5, 6, 7, 8].

1. Ascensión Capilar

Este método es uno de los más exactos del que se dispone para la medida de tensiones superficiales, siempre y cuando se emplee correctamente. Como podemos observar en la Figura 1.2, tenemos un capilar de radio r , el líquido asciende una altura h , y se mide el ángulo θ . La elevación de un líquido por un capilar estrecho viene dado por

$$\Pi = \frac{r h g \Delta \rho}{2 \cos \theta} , \quad (1.2)$$

h se mide desde el nivel del agua hasta cierta altura del capilar, g es la aceleración de la gravedad, $\Delta \rho$ es la densidad del líquido menos la del vapor, y θ es el ángulo de contacto.

Para un ángulo de contacto igual a cero, Π se reduce a

$$\Pi = \frac{1}{2} r h \Delta \rho g . \quad (1.3)$$

Para hacer medidas precisas es necesario hacer una corrección debida al menisco. En un capilar estrecho el menisco es aproximadamente hemisférico y, por tanto

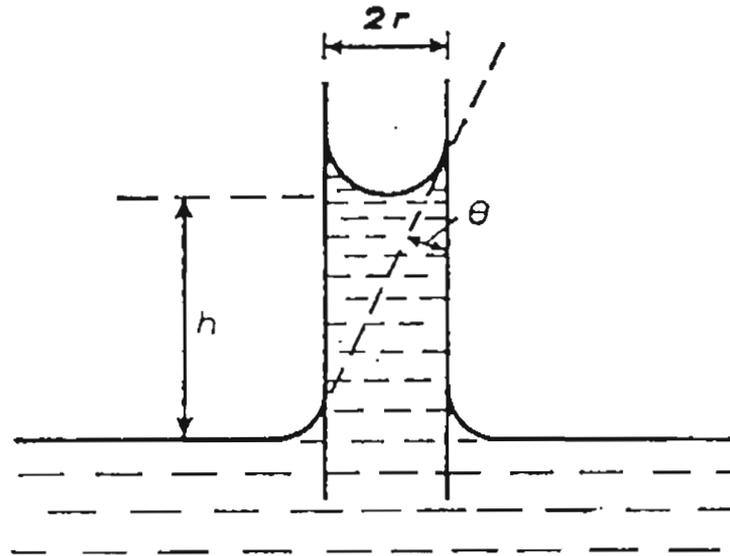


Figura 1.2: Elevación capilar (Adaptada de la ref. [7]).

$$\Pi = \frac{1}{2}r(h + r/3)g\Delta\rho. \quad (1.4)$$

En el caso de capilares más anchos, hay que tener en cuenta que el menisco ya no tiene exactamente la forma hemisférica.

En la práctica, el método de elevación capilar sólo se utiliza cuando el ángulo de contacto es cero, debido a la incertidumbre en la medida correcta de ángulos de contacto. Se puede comprobar si el ángulo es cero haciendo que el menisco alcance la posición de equilibrio sucesivamente desde arriba y desde abajo. Con un ángulo de contacto finito se aprecian diferentes posiciones de equilibrio, debido a las diferencias entre ángulos de contacto que avanzan o retroceden. Normalmente se pueden obtener ángulos de contacto nulos con agua y con la mayoría de los líquidos, utilizando sencillamente capilares de vidrio bien limpios. En todos los experimentos de química de superficies es necesario una limpieza extrema.

Una dificultad que presenta el método es la de obtener tubos capilares de diámetro interior uniforme, aunque una ligera elipticidad no es importante. Otro procedimiento consiste en ajustar el nivel del líquido del depósito para que el menisco esté situado en una determinada zona del

capilar en la que se conozca la sección con precisión.

2. Una variación del método anterior

Una variación útil del método de ascenso capilar es medir la diferencia de ese ascenso en capilares de diferente diámetro. Observemos cuidadosamente la figura 1.3, en la que se elimina la referencia a la superficie plana del depósito del líquido, por lo que

$$\Pi = \frac{r_1 h_1 g \Delta \rho}{2} \Leftrightarrow \Pi = \frac{r_2 h_2 g \Delta \rho}{2}, \quad (1.5)$$

tenemos

$$\Pi = \frac{\Delta \rho g r_1 r_2 \Delta h}{2(r_1 - r_2)}. \quad (1.6)$$

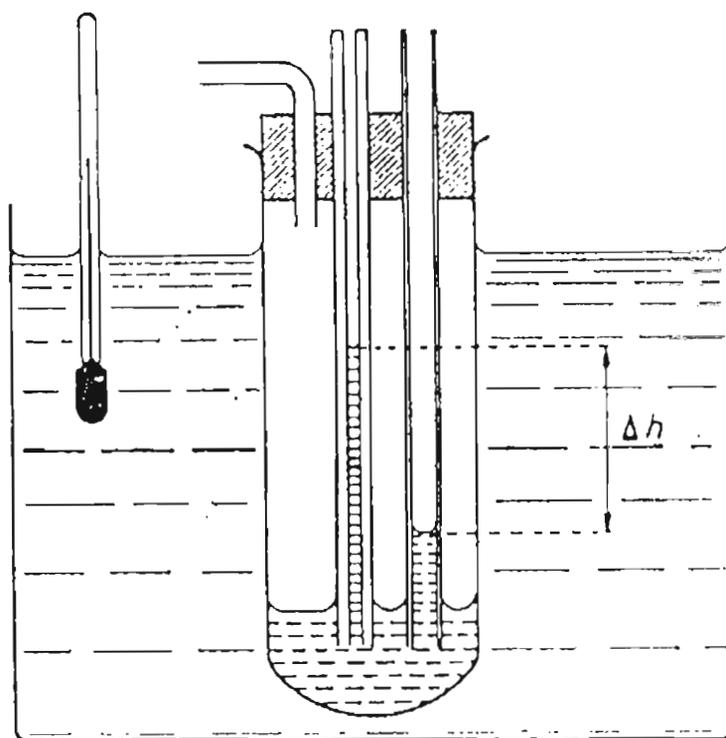


Figura 1.3: Aparato de elevación capilar diferencial (Adaptada de la ref. [7]).

3. Método de la Placa de Wilhelmy [9]

En la descripción que a continuación se expone, se utiliza una *placa de Wilhelmy*, y se considera una lámina (cartoncillo) suspendida en la interfase líquido/gas (agua/aire), como se muestra en la siguiente figura:

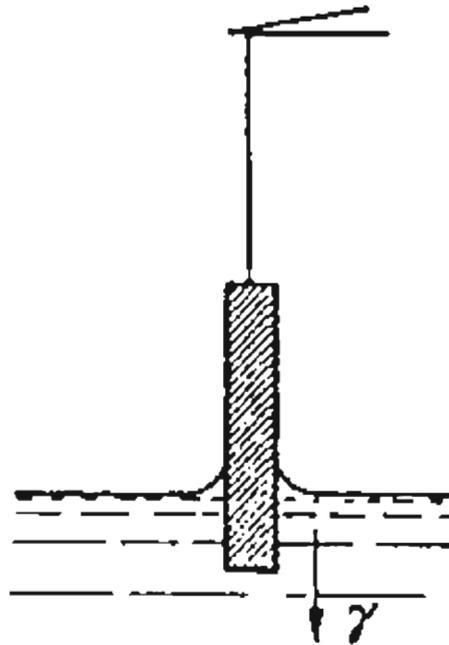


Figura 1.4: Método estático, para la medida de cambios de tensión superficial. Se mide la variación de la fuerza necesaria para mantener la placa a un nivel de inmersión determinado al cambiar la tensión superficial (Adaptada de las refs. [7, 9]).

Las fuerzas que actúan sobre la lámina son el peso de la placa, el empuje hacia arriba sobre la parte sumergida, y la tensión superficial del líquido sobre la placa. Si consideramos que las dimensiones de la placa son: l (longitud) \times w (ancho) \times t_p (espesor), y una parte se encuentra sumergida a una altura h , entonces la fuerza actuando sobre la placa se expresa como

$$F = (\rho_p l w t_p) g - (\rho_L h w t_p) g + 2(w + t_p) \Pi \cos \theta \quad (1.7)$$

(Fuerza = peso - empuje hacia arriba + tensión superficial)

donde ρ_p es la densidad de la placa, ρ_L es la densidad del líquido, Π la tensión superficial de el líquido, θ es el ángulo de contacto de el liquido, y g es la aceleración debida a la gravedad.

En los instrumentos modernos de medición, normalmente el peso de la placa es compensado y la unidad de control es calibrada a cero (tara); con este hecho eliminamos el término del peso, de la ecuación (1.7). Tenemos pues, la expresión de la siguiente manera

$$F = -(\rho_L h w t_P)g + 2(w + t_P)\Pi \cos\theta \quad (1.8)$$

Cuando la placa es jalada hacia la superficie del líquido, originando que baje el nivel de la orilla con la superficie del fluido. Esto elimina el empuje hacia arriba, y consecuentemente nos lleva a reducir la ecuación (1.8) a la siguiente expresión

$$F = 2(w + t_P)(\Pi) \cos\theta \quad (1.9)$$

Finalmente, si el ángulo de contacto del líquido con respecto de la placa es 0° , entonces la nueva expresión se reduce a

$$F = 2(w + t_P)\Pi \quad (1.10)$$

por lo cual queda que la tensión superficial sobre una placa es expresada como

$$\Pi_{\text{placa}} = F/2(\text{ancho} + \text{espesor}) \quad (1.11)$$

Generalmente la tensión superficial está dado como

$$\Pi = F/\text{perimetro} \quad (1.12)$$

Tenemos que para un alambre, la tensión superficial es

$$\Pi_{\text{alambre}} = F/(\Pi d + \Pi(d - 2t_a)) \quad (1.13)$$

donde d es el diámetro del "alambre", y t_a es el espesor del alambre en metros. La tensión superficial está dada en mN/m y la fuerza en mN.

4. Método del Anillo

Este método determina la fuerza necesaria para separar un anillo de una superficie; se mide suspendiendo el anillo del brazo de una balanza o usando un sistema de hilo de torsión (este es el principio que se usa en el tensímetro de duNouy). La fuerza para despegarlo está relacionado con la tensión superficial por la expresión

$$\Pi = \frac{\beta f}{4\pi R} \quad (1.14)$$

donde f = fuerza (jalón) en el anillo (o empuje aplicado al anillo), R = radio medio del anillo, β = factor de corrección.

El término de corrección se usa debido a que las fuerzas de tensión tienen una dirección no vertical en este arreglo, y a la complicada forma del líquido que pende del anillo en el momento de despegarse; por consiguiente, depende de las dimensiones del anillo (para considerar un ángulo de contacto cero tal que sea constante, se deben utilizar anillos de platino tratados con ácidos fuertes) y de la naturaleza de la interfase.

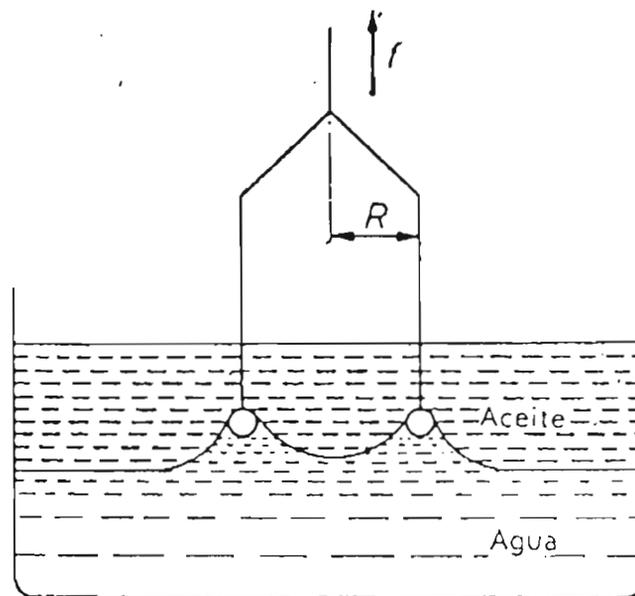


Figura 1.5: Medida de la tensión interfacial por el método del anillo (Adaptada de las refs. [6, 7]).

5. Método de la Gota

Este método consiste en medir el peso o el volumen de las gotas de un líquido que se desprenden lentamente de un capilar. Justamente en el momento del desprendimiento de la gota tenemos

$$\Pi = \frac{\theta mg}{2\pi r} \quad (1.15)$$

mediante un cambio de variable en una de las expresiones, tenemos

$$\Pi = \frac{\theta v \rho g}{2\pi r} \quad (1.16)$$

donde m = masa de la gota, v = volumen, r = radio de la gota (o del capilar), θ = factor de corrección en el cual son preferibles valores de $\theta(\frac{r}{v^{1/3}})$ comprendidos entre [0.6 y 1.2] del término independiente y ρ = densidad del líquido.

Este método presenta mejores resultados si se fotografía la gota pendiente y se proyecta su imagen (sobre papel milimétrico). A partir de la variación de las dimensiones de la gota se puede calcular la tensión superficial.

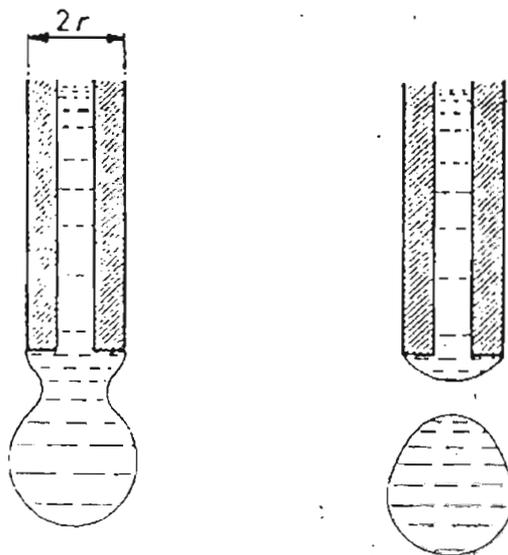


Figura 1.6: Separación de una gota desde la punta de un tubo (capilar) estrecho (Adaptada de las refs. [7, 8]).

1.4 Extensión de un líquido sobre otro

Cuando se coloca una gota de aceite insoluble sobre una superficie líquida de agua, puede comportarse de tres maneras:

1. Permanecer como una lente, como se muestra en la figura 1.7; no hay extensión.
2. Extenderse en forma de una película delgada, que puede formar colores de interferencia, hasta que se distribuye uniformemente sobre la superficie en forma de *película dúplex*. Una película dúplex es la que tiene un espesor suficiente para que las dos interfases, es decir, líquido-película y película-aire, sean independientes y tengan tensiones interfasiales características.
3. Se extiende en forma de monocapa, dejando el exceso de aceite como gotas en forma de lentes en equilibrio con la monocapa.

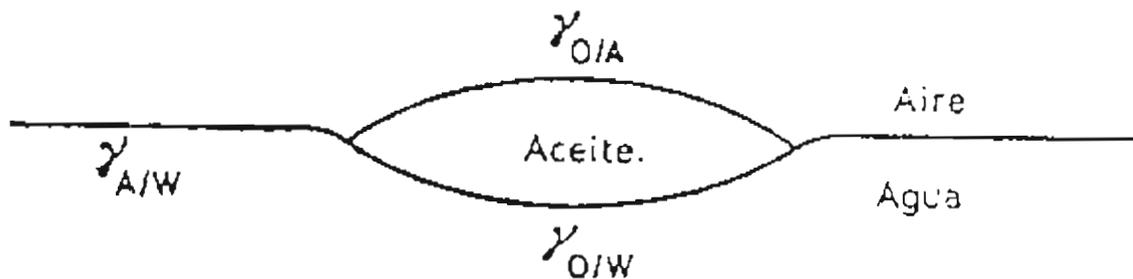


Figura 1.7: Una gota de aceite que no se extiende en una superficie de agua (Adaptada de la ref. [7]).

Si el área ocupada por la gota de aceite en la figura 1.7 aumenta un dA , el cambio en la energía libre superficial del sistema será aproximadamente $(\Pi_{O/A} + \Pi_{O/W} - \Pi_{W/A})dA$. Si esta cantidad es negativa, tiene lugar el proceso de extensión de modo espontáneo.

Harkins [10] definió un coeficiente de extensión inicial, S , (para el caso del aceite en agua) como

$$S = \Pi_{W/A} - (\Pi_{O/A} + \Pi_{O/W}) \quad (1.17)$$

donde las distintas tensiones se miden antes de que tenga lugar la saturación mutua entre líquidos. La condición para que haya extensión inicial será, por

lo tanto, que S sea positivo o cero. Combinando con la forma apropiada de la ecuación de Dupré (es decir, $W_{S/A} = \Pi_{S/A} + \Pi_{L/A} - \Pi_{S/L}$, que describe el trabajo necesario para separar 1 cm^2 de la interfase líquido-líquido y formar dos interfases líquido-aire separadas) tenemos pues, que con la ecuación de Dupré se puede relacionar el coeficiente de extensión con el trabajo de cohesión y adhesión

$$S = W_{O/W} - 2\Pi_{O/A} = W_{O/W} - W_{\text{aceite}} \quad (1.18)$$

es decir, habrá extensión cuando la adhesión del aceite al agua sea más fuerte que la cohesión por sí misma.

Las impurezas en el aceite pueden reducir $\Pi_{O/W}$ lo suficiente para hacer que S sea positivo. Las impurezas en la fase acuosa normalmente reducen S , puesto que $\Pi_{W/A}$ disminuye más que $\Pi_{O/W}$ por las impurezas, especialmente si $\Pi_{O/W}$ ya es bajo.

Consideremos fenómenos como remover grasas adheridas en superficies, los cuales se explican en términos de cambios de las tensiones superficiales. La detergencia puede definirse como la teoría y práctica de remover material extraño de superficies sólidas por métodos de la química de superficies (excluye la limpieza por medios mecánicos ó abrasivos, y sólo considera medios puramente químicos para disolver las impurezas).

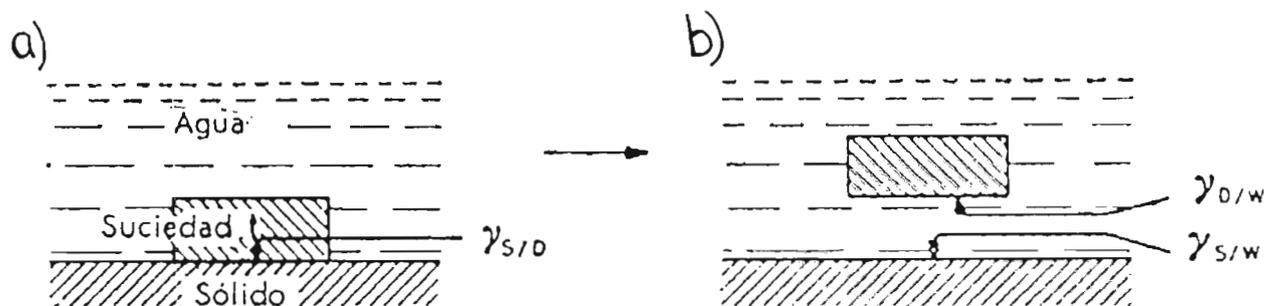


Figura 1.8: Fenómenos como remover grasas en superficies, se explican en términos de cambios de las tensiones interfaciales, como podemos observar en el esquema (Adaptada de las refs. [7, 8]).

El jabón común (casero) es el detergente más conocido. Su acción puede explicarse esquemáticamente por la Figura 1.8. Inicialmente tenemos un sólido adherido a otro por las fuerzas de tensión superficial Π (tensión entre el sólido y el objeto) –Figura 1.8a–. Al aplicarse el detergente se modifican las fuerzas

de tensión superficial –Figura 1.8b–, y el cambio en energía libre superficial para que la partícula se desprenda es

$$\Delta G = \Pi_{ao} + \Pi_{sa} - \Pi_{so} \quad (1.19)$$

donde Π_{ao} = tensión entre el agua y el objeto, Π_{sa} = tensión entre el sólido y el agua, Π_{so} = tensión entre el sólido y el objeto.

Las sustancias que pueden reducir la fuerza de tensión superficial son los llamados *agentes tensoactivos*. Los tensoactivos abaten la tensión superficial (o interfasial) de las diferentes sustancias. Si p es la presión de expansión (presión superficial) de una capa de surfactante absorbido, entonces la tensión superficial (o interfasial) se substituye por la siguiente expresión:

$$\Pi = \Pi_o - \Pi^{**}, \quad (1.20)$$

donde Π_o se refiere a la superficie en ausencia de tensoactivo y Π^{**} cuando la superficie tiene tensoactivo.

Capítulo 2

Teoría

En el presente capítulo se presentan los aspectos teóricos que caracterizan a nuestro sistema y los métodos utilizados para el análisis de los resultados experimentales.

2.1 Transiciones de Fases

En esta sección hacemos un breve análisis de la parte teórica de las Transiciones de Fases [11, 12, 13, 14]; esto nos ayudará para la interpretación y el análisis de los resultados experimentales.

Los sistemas a estudiar en este trabajo, como mencionamos anteriormente, son monocapas de Langmuir, y por las características del experimento se nos permite definir dos grados de libertad, estos son la tensión superficial (Π) y el área (A). Por lo tanto las variables termodinámicas que caracterizan al sistema son Π , A y T . Ahora bien, el potencial termodinámico que describe el comportamiento de la termodinámica del sistema es la *función de Gibbs* (llamada también *energía libre de Gibbs*), como a continuación se enuncia:

$$G = U + \Pi A - ST. \quad (2.1)$$

Para un cambio infinitesimal de G , tendremos

$$dG = dU + \Pi dA + Ad\Pi - SdT - TdS. \quad (2.2)$$

De la 1^{era} ley de la termodinámica sabemos que

$$U = Q + W. \quad (2.3)$$

donde

$$dW = -\Pi dA. \quad (2.4)$$

Imaginemos ahora un sistema hidrostático que experimenta un proceso reversible infinitesimal desde un estado de equilibrio a otro, por lo que la energía interna varía en la cantidad

$$dU = \delta Q - \Pi dA. \quad (2.5)$$

También sabemos que la diferencial de la entropía para un proceso reversible se define como

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \longrightarrow TdS = \delta Q; \quad (2.6)$$

así para un sistema bidimensional tendríamos la siguiente expresión:

$$dU = TdS - \Pi dA, \quad (2.7)$$

donde U es función de S y A.

Ahora, sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación de Gibbs ya diferenciada, obtendremos

$$dG = Ad\Pi - SdT. \quad (2.8)$$

dividiendo toda la expresión entre $d\Pi$ y a $T=\text{constante}$, obtenemos la expresión, que es una ecuación que define una transición de fase de 1^{er} orden:

$$\left(\frac{dG}{d\Pi}\right)_{p,T} = A. \quad (2.9)$$

Generalmente las transiciones de fase que sufren las monocapas son ordinariamente de 1^{er} y 2^{do} orden. Los valores de los parámetros donde sucede la transición de primer orden se determina por una discontinuidad en el área molecular, A. Las transiciones de segundo orden se caracterizan por una divergencia en la compresibilidad K de la monocapa. En isotermas presión-área, las transiciones de 1^{er} orden son conocidas como regiones de presión constante o plana, y las transiciones de 2^{do} orden pueden ser reconocidas por cambios fuertes en la pendiente de la isoterma.

Un cambio en la compresibilidad sin alguna discontinuidad en el área corresponde a una discontinuidad de la segunda derivada parcial de G , como vemos a continuación:

$$\left(\frac{d^2G}{d\Pi^2}\right)_{p,T} = \frac{dA}{d\Pi}; \quad (2.10)$$

$$K = -\frac{1}{A}\left(\frac{dA}{d\Pi}\right). \quad (2.11)$$

En transiciones de fase de 2^{do} orden o transiciones continuas, el rearrreglo de las moléculas toma lugar sucesivamente durante la compresión. Esto es, como en el caso de sistemas de bulto, ordinariamente un punto de transformación de 2^{do} orden corresponde al término de la transición de fase. Las moléculas en una monocapa pueden existir sólo en un número finito estable de estados en equilibrio en el cual correlacionan con unas series discontinuas de estados de energías discretas y corresponden al área molecular discreta. Estas áreas corresponden precisamente a los puntos de transición de diferentes ordenes.

2.2 Interpretación de Isotermas

A continuación describimos la manera en que se interpretan las isotermas. Este análisis es importante para obtener los respectivos diagramas de fases para cada uno de los compuestos orgánicos que se estudiaron [2, 11, 12, 15].

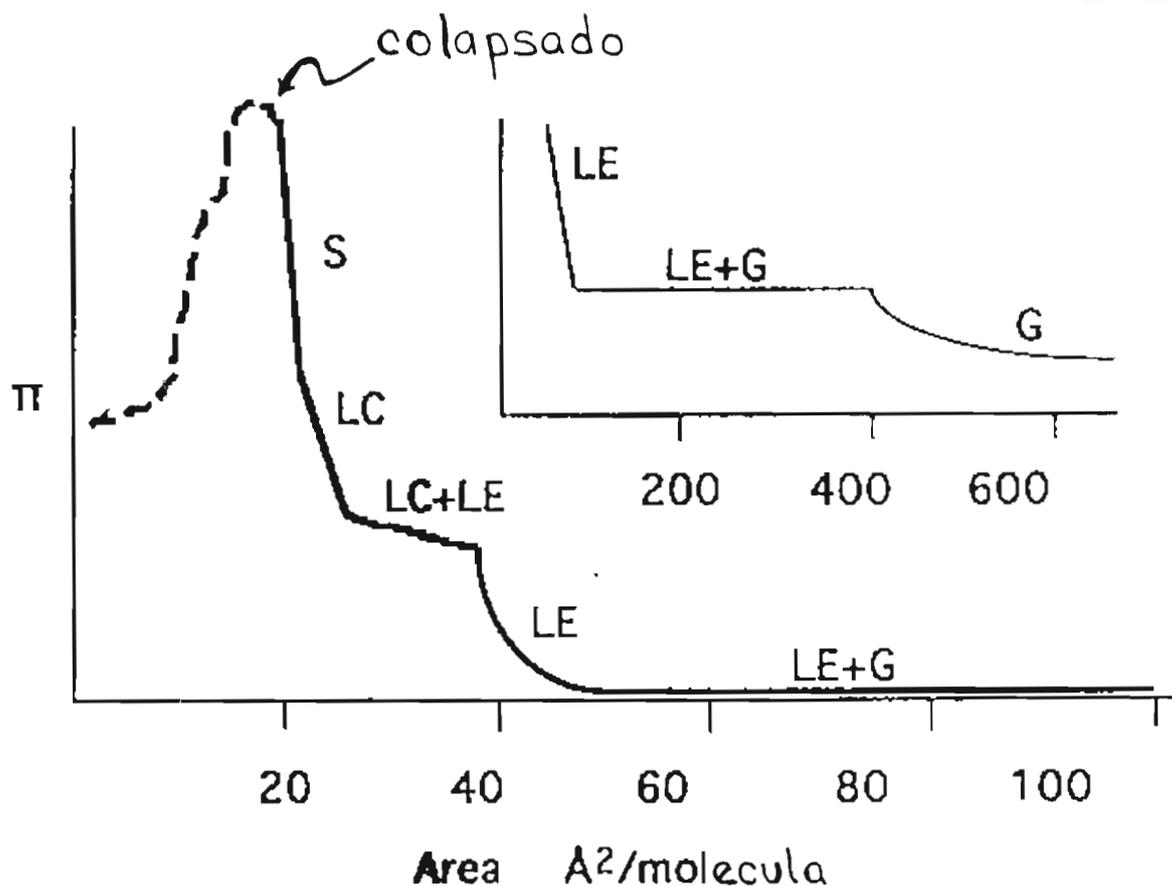


Figura 2.1: Representación esquemática Π -A de la isoterma de una monocapa de Langmuir, en sus diferentes regiones de fases (Adaptada de la ref. [2]).

La Figura 2.1, muestra una isoterma típica. A grandes áreas por molécula, es decir a bajas densidades superficiales, se asume que las moléculas anfífilas están lejos unas de otras sobre la superficie del agua, y la monocapa es altamente compresible; ésta es la *fase gaseosa* (G). Al comprimir la monocapa ocurre un cambio repentino al inicio de una meseta o una región plana, este cambio ha sido interpretado como la condensación a la fase líquido expandido (LE). Otra meseta extendida ocurre al comprimir aún más, y se entiende como la transición a la fase líquido condensado (LC). A compresiones aún más

altas frecuentemente ocurre un cambio abrupto en la isoterma: una transición a la fase sólida (S). Un colapsado (punto máximo en la isoterma) puede ocurrir con una compresión adicional; después del colapsado se forman multicapas, lo cual se identifica por un descenso en Π . Las mesetas están asociadas con fases en coexistencia y por lo tanto son transiciones de primer orden. Las transiciones de segundo orden son indicadas por un abrupto cambio de pendiente sin ninguna meseta o plano durante los cambios de pendiente. Las fases G, LE y S son los análogos dimensionales de las fases *gaseosa*, *líquida* y *sólida* tridimensionales. La fase LC, la cual aparece entre las fases LE y S, fue centro de controversia por un largo tiempo. Por ejemplo, debido a la falta de la porción de coexistencia horizontal de la isoterma, existía incertidumbre sobre si la transición LE+LC era de primer orden, tal que la existencia de la fase LC era cuestionada por algunos. A sido demostrado que la falta de horizontalidad es resultado de contaminación. De hecho, como haremos notar más adelante, el término fase LC se utilizará como un nombre genérico, ya que se ha demostrado que existen varias fases donde se pensaba que sólo existía esta fase.

La Figura 2.1, es una descripción muy general de una isoterma. Sin embargo, la forma de las isotermas que se obtienen en los experimentos dependen mucho de la temperatura, por lo cual no todas las isotermas presentan las mismas transiciones descritas arriba.

Para el análisis de las isotermas, consideramos únicamente los cambios de pendiente repentinos que ocurren, los cuales se han interpretado como transiciones de fase; las transiciones de fase de 1^{er} orden se presentan a tensión superficial constante, tal que además presentan una discontinuidad en el área. Aquí consideramos únicamente los puntos en los cuales la isoterma presenta algún cambio repentino de pendiente; estos puntos posteriormente son mapeados a un diagrama Π -T, para así más tarde formar un diagrama de fases en esta proyección.

En la Figura 2.2, se muestra esquemáticamente el comportamiento molecular que toma lugar en una monocapa en sus diferentes fases. En ella podemos ver los diferentes cambios moleculares que se van dando en cada una de las fases; obviamente es importante el arreglo y empaquetamiento molecular, lo cual se discutirá más adelante. En las distintas fases de la monocapa se presentan distintos comportamientos de las moléculas, y esto sucede en cada región de área ($\text{Å}^2/\text{molécula}$) definidos para cada material orgánico.

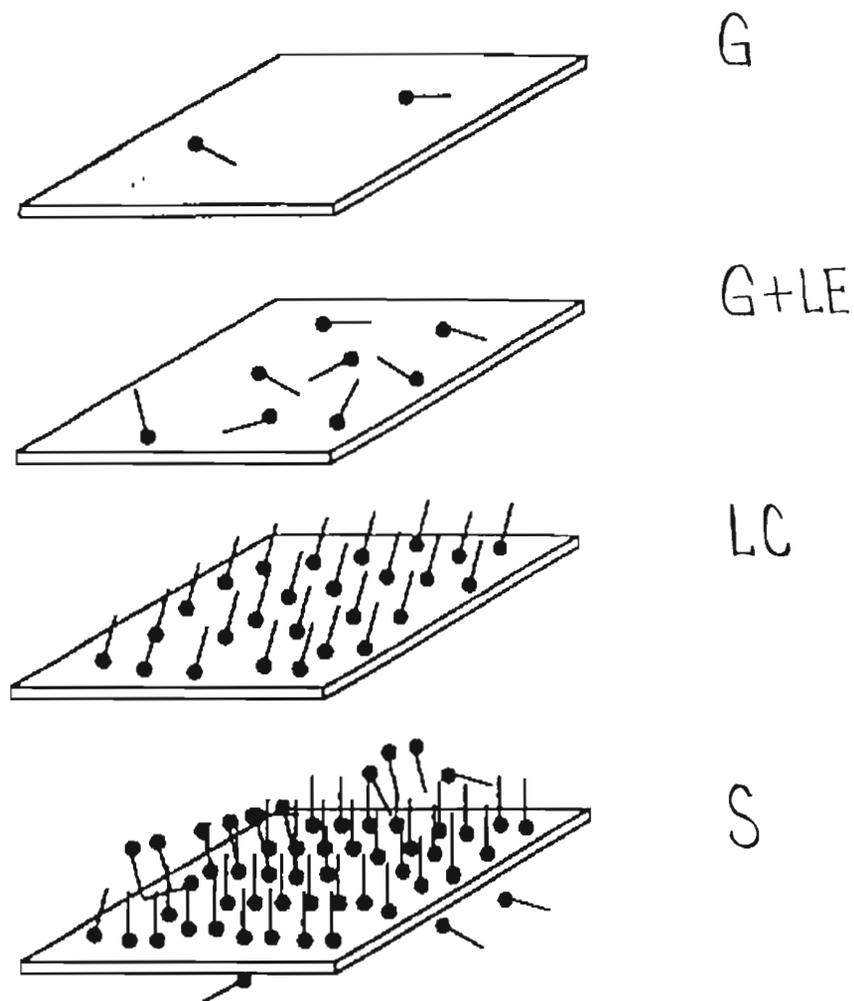


Figura 2.2: Arreglo molecular esquemático en diferentes fases de monocapas de Langmuir (Adaptada de la ref. [2]).

De los cuatro cuadros esquemáticos que se muestran de arriba a abajo en la Figura 2.2, notemos que el primero de ellos nos muestra la manera en que se presentaría la fase G; en el segundo cuadro vemos como se comportarían la moléculas en la fase LE+G; en el tercer cuadro tendremos la fase LC; y en el último sería la fase S, casi a punto de entrar al Colapsado.

2.3 Diagrama de fases genérico y arreglo molecular

La Figura 2.3, corresponde a la de un diagrama de fases genérico mostrando todas las fases que podrían presentarse en una monocapa. Este diagrama es genérico [16, 17] debido a que no se obtuvo experimentalmente de un solo compuesto, sino que se obtuvo a partir de una recopilación bibliográfica de los resultados reportados para moléculas anfifílicas que tienen una sola cadena hidrocarbonada, como son los ácidos grasos, esteroides, acetatos y alcoholes de cadena larga.

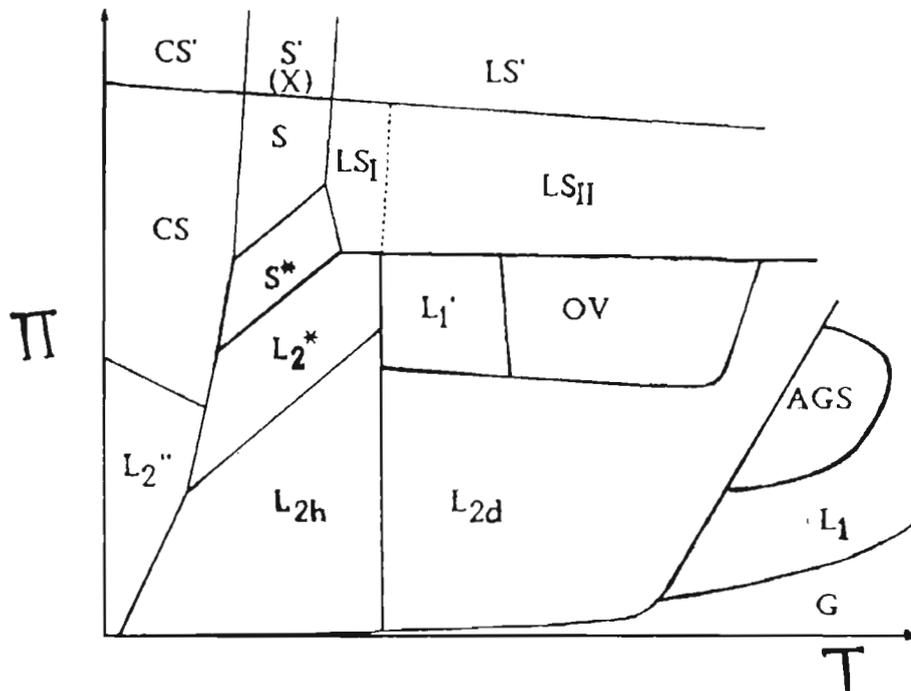


Figura 2 3: Diagrama de fases genérico, Π -T, para ácidos grasos, esteroides, acetatos y alcoholes de cadena larga (Adaptada de la ref. [17]).

Las fases que se observan a baja tensión superficial, consideradas dentro del intervalo que corresponde a la fase líquido condensado, son fases que han sido difícilmente observadas (L_2^* , L_1' , OV, AGS y L_{2h} y L_{2d}) experimentalmente, estas fases para ciertos compuestos orgánicos existe escasa evidencia en la literatura.

En este diagrama de fases genérico, se propone que las monocapas pueden formar 17 fases distintas. Todo este polimorfismo genera un problema: como explicar el arreglo molecular de cada una de las fases. Es posible esto en términos del empaquetamiento local de las cadenas. Esto se puede obtener a partir de experimentos de rayos X a ángulos razantes. Sin embargo, no todas

las fases han sido caracterizadas molecularmente hasta la fecha. Por ejemplo, existe un consenso en clasificar las fases G y L_1 (LE) como fases gaseosas y líquida, respectivamente, en dos dimensiones, mientras el resto de las fases son sólidas. En estas fases sólidas existen diferentes parámetros de orden que nos ayudan a clasificarlas: estos son el traslacional, orientacional de enlace, el de inclinación azimutal y el de simetría axial rota (ó herringbone).

A partir de los resultados experimentales, tanto de rayos X como de microscopía de fluorescencia y de ángulo de Brewster, se ha encontrado que la mayoría de estas fases son análogas bidimensionales de las fases esmécticas encontradas en los sistemas conocidos como *Cristales Líquidos*.

Debido a que las moléculas anfifílicas son alargadas (rodillos), pueden existir formas discretas de arreglos moleculares, es decir, las moléculas pueden estar empaquetadas de tal manera que estén perpendiculares a la superficie del agua o estén inclinadas un cierto ángulo con respecto a la normal de la superficie. En el caso de que estén inclinadas, esta inclinación puede darse dentro de una celda unitaria hacia las moléculas vecinas más cercanas (NN), hacia las moléculas vecinas siguientes (NNN), o hacia un punto intermedio (I) entre estos dos casos.

En la Figura 2.4, se presentan las fases de líquido cristalino más conocidas en tres dimensiones. En la representación izquierda se presenta la vista lateral y en la derecha se presenta la vista superior de la fase. Aquí se puede observar claramente que la fase esméctica A no tiene orden en su vista superior, por lo cual en dos dimensiones, su análogo sería la fase L_1 (LE). Los datos de rayos X de las fases CS, S, $S'(X)$ y LS, muestran que las moléculas se encuentran perpendiculares a la superficie del agua. Las fases L^*_2 , S^* , Ov, son fases donde las moléculas están inclinadas hacia los próximos vecinos siguientes (NNN), mientras que las fases L''_2 , L_{2d} y L_{2h} son fases donde las moléculas están inclinadas hacia sus vecinos cercanos (NN), y en la fase L'_1 las moléculas están inclinadas en un punto intermedio entre NN y NNN. El resto de las fases no han sido caracterizadas microscópicamente.

En la Tabla 2.1, se resumen las fases conocidas en monocapas de Langmuir y su relación con las fases de cristales líquidos esmécticos.

Tabla 2.1 Correspondencia propuesta entre las Fases de las Monocapas de Langmuir y las Fases Líquidas Esmécticas.

Fase de la Monocapa de Langmuir	Inclinación	Estado	Categoría esméctica
G	-	Gas en 2-D	-
L_1	-	Líquido isotrópico en 2-D	S_A
L'_1	I	Mesofase	S_L
L_{2h}	NN	Mesofase	
L_{2d}	NN	Mesofase	
L^*_2	NNN	Mesofase	S_F
S^*	NNN		
L''_2	NN	Indefinido	S_K
S	U	Mesofase	S_E
CS	U	Verdadero Cristal en 2-D	-
LS_I	U		
LS_{II}	U		
CS'			
$S'(X)$	U		
LS'			
AGS			
O_V	NNN	Mesofase	

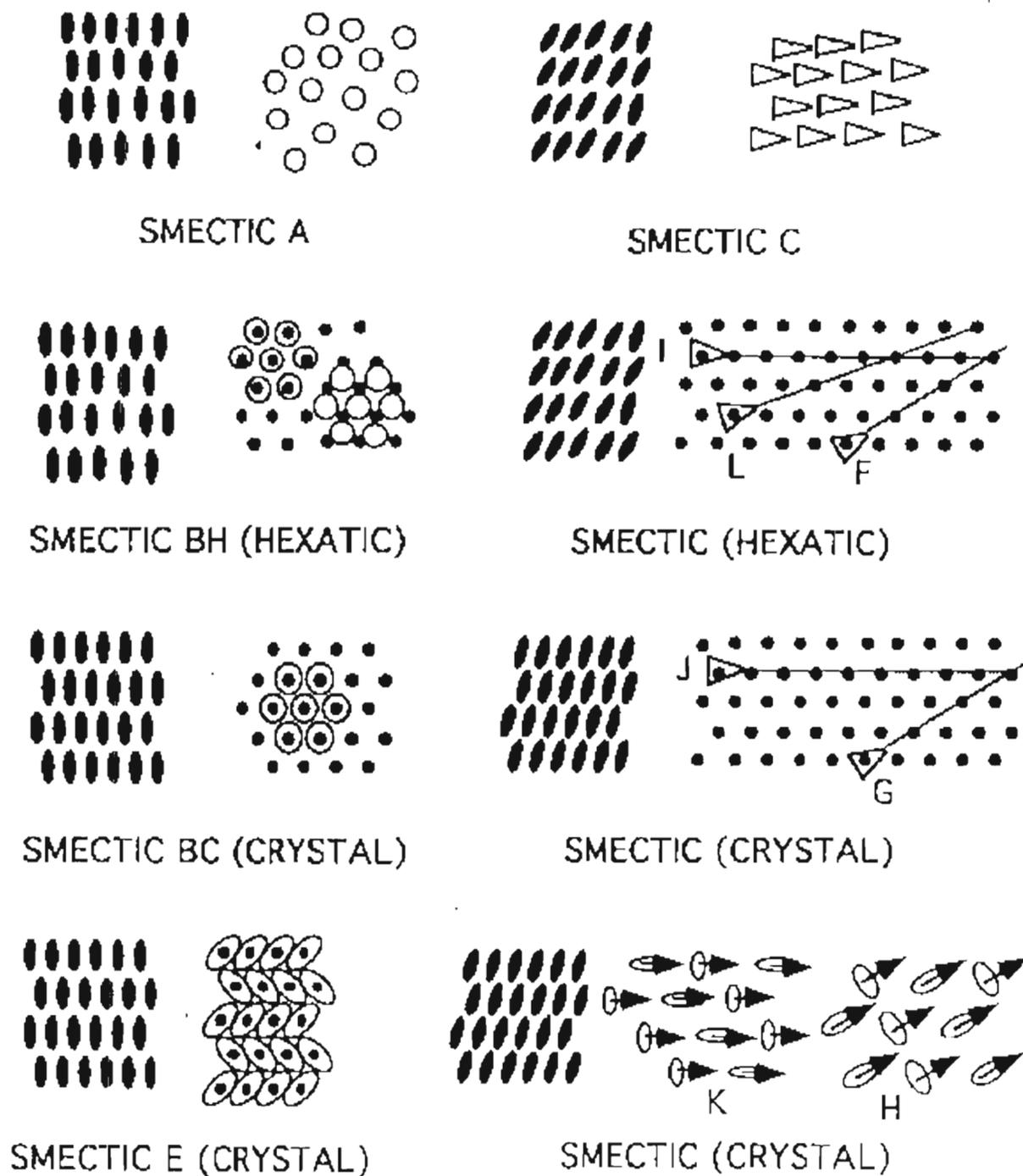


Figura 2.4: Diferentes tipos de fases de cristales líquidos esmécticos y sus estructuras de empaquetamiento (Adaptada de las refs. [16, 18]).

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

En el presente capítulo explicaremos las técnicas que se utilizaron para el desarrollo de los experimentos. Se describen además las características de los materiales empleados y se expone la forma en que se realizó el arreglo experimental y la toma de datos correspondientes.

3.1 Preparación del Sistema

3.1.1 Limpieza de los materiales

Una de las partes primordiales para el buen desarrollo de cualquier experimento es sin duda alguna la limpieza de los materiales que se utilizan, para de esta manera obtener resultados confiables de los experimentos.

La balanza de Langmuir-Blodgett ("Nima Technology", Modelo:662, Serial No:017) [19], fue sometida a una limpieza bastante rigurosa con la finalidad de remover cualquier agente contaminante, como son partículas, polvos, grasas, etc., presentes sobre la superficie del contenedor de teflón (trough). La limpieza consistió en lavar varias veces el trough, primeramente con agua desionizada (Tipo I, $18.3M\Omega$ -cm de resistividad para bioinvestigación). Esta resistividad equivale a tener una pureza de menos de 20 ppb (partículas por billón) en contaminantes orgánicos y menos de 10 ppb en partículas inorgánicas. Posteriormente se le sometió a una limpieza, primero varias veces con cloroformo [20] y después con ethanol [21], aplicándolos con algodón sobre toda la superficie del trough. El agua utilizada en esta serie de experimentos fué purificada utilizando un sistema de ósmosis inversa ROpure ST y un NANOpure Modelo D4700 [22]. Inmediatamente después se le agregó

al trough agua desionizada hasta el "tope", tal que los meniscos alrededor del trough fuesen bastante notables. Inicialmente se dejaba el agua por unas horas, para que los contaminantes activos en la superficie difundieran hacia ella para después limpiarla, y posteriormente durante los experimentos se le dejaba menos tiempo. Para limpiar la superficie del agua o remover el agua del trough se le hace succión mediante una pipeta de *Pasteur* conectada a una bomba de vacío [23]. Esto se realizó ~ 5 veces después de cada experimento; una vez corrido el experimento (obtenido una isoterma), la muestra se succiona, aspirando toda la superficie de la subfase (agua), ya que las moléculas son insolubles en agua y por lo tanto únicamente se encuentran localizadas en la superficie y no en el bulto.

Esta limpieza de la superficie de la subfase se hace inmediatamente después de haberse corrido un experimento, esto es, al final de cada experimento teníamos un área mínima con las barreras cerradas, y entonces aprovechábamos para succionar la muestra; después se expanden las barreras teniéndose una área máxima y se pone a cero la lectura del sensor de tensión superficial e inmediatamente se comprime acercando las barreras; con la disminución del área del sistema la tensión superficial tiende a aumentar, así que, si existe muestra del experimento anterior después de tener nuevamente un área mínima y $\Pi \neq 0$ mN/m se vuelve a succionar para limpiar la superficie, hasta que $\Pi \sim 0$ mN/m, con las barreras completamente cerradas ó expandidas, para después depositar una nueva muestra.

Para mantener la temperatura constante, se utilizó un recirculador de agua [24], el cual es conectado al trough de dos de los costados (ver Figura 3.1). Sin embargo, entre la temperatura del agua del recirculador y la temperatura de la subfase se encontró una diferencia de varios grados, por lo que la temperatura de la subfase se monitoreó de manera independiente con un termopar cubierto con teflón; la lectura se tomó al inicio y al final de cada experimento. La temperatura experimental se controló con una precisión de ± 0.1 K.

3.1.2 Preparación de la muestra

Las moléculas (Nu Chek Prep, Minnesota, USA) [25] que se estudiaron fueron: methyl (18MO), ethyl (18EO), propyl (18PO), y butyl (18BO) octadecanoato. Estos productos orgánicos vienen cerrados al vacío en una ampolleta de

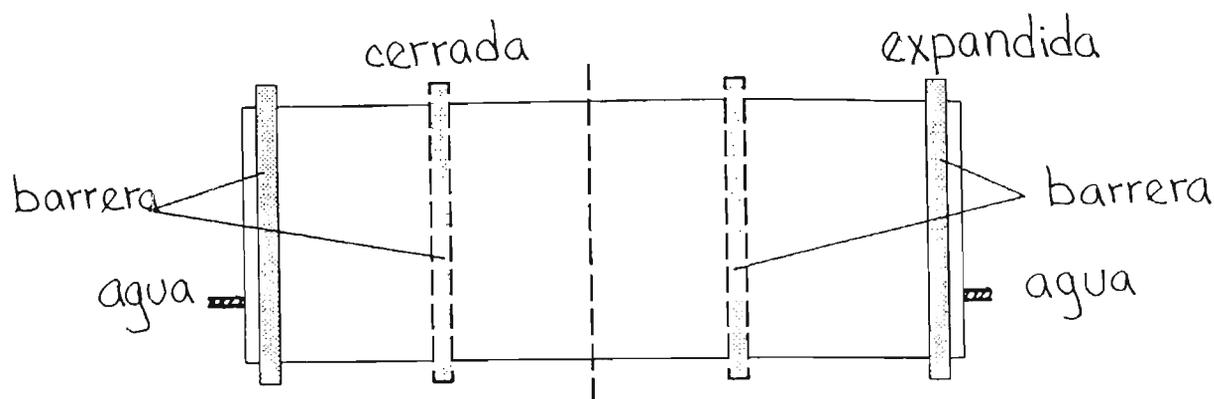


Figura 3.1: Diagrama esquemático del modelo del trough (Balanza de Langmuir) utilizado como sistema experimental. Se muestra en los costados dónde fue conectado el recirculador (baño térmico); también señalamos las barreras utilizadas para barrer la monocapa (Adaptada de la ref. [19]).

vidrio, tal que para el preparado de la muestra, primero tuvo que romperse de una de las partes del recipiente con una lima. Debido que, a temperatura ambiente estos compuestos son sólidos, se les sometió a un calentamiento para fundirlos. Esto se realizó a una temperatura entre $80-95^{\circ}\text{C}$, sumergiéndolos parcialmente en un recipiente de cristal con agua ultrapurificada. Cuando la muestra tomó un estado líquido se pasó a un recipiente de mayor tamaño, para una mejor manipulación de la misma. Después de lo anterior, se pesó la muestra en una microbalanza de precisión [26].

La muestra se tomó desde el interior del recipiente que lo contenía con una espátula alargada, y se colocó sobre un cubreobjetos de vidrio para ser pesada. Después la muestra se disolvió en 100 mL de cloroformo. Se esperó algunas horas para asegurarse de que toda la muestra se disolviera. Enseguida se separó en 2 porciones de aproximadamente 50 mL cada uno, con la finalidad de tener una solución de trabajo y la otra como respaldo.

En la Tabla 3.1 se muestra la concentración de las muestras que se prepararon.

Tabla 3.1 Concentración de las muestras.

Compuesto	Concentración
18MO	0.247831 mg/mL
18EO	0.259477 mg/mL
18PO	0.271122 mg/mL
18BO	0.282768 mg/mL

3.1.3 La muestra es depositada en la subfase

El depósito se hace con una *microjeringa* [27] de 100 μL , depositando gota a gota, desde una altura de aproximadamente 2.0 cm entre la parte final de la aguja de la jeringa y la subfase. El solvente se evapora y queda una monocapa extendida de modo uniforme.

El cloroformo se utiliza con frecuencia como solvente para extensión, debido a su rápida evaporación, ya que permanece poco tiempo en la interfase. Después de depositar la muestra se esperó un tiempo de alrededor de 12 minutos antes de iniciar cada experimento; este tiempo de espera se aplicó a temperatura ambiente y a bajas temperaturas. Conforme se fué aumentando la temperatura de la subfase, el tiempo de espera para iniciar el experimento fue disminuyendo, tal que alrededor de $\sim 40^\circ\text{C}$ el tiempo era de ~ 5 minutos.

3.2 Balanza de Langmuir-Blodgett

La medición experimental de las isothermas se llevó a cabo utilizando una *Balanza de Langmuir-Blodgett* [19]. El montaje experimental está compuesto y organizado como a continuación se expone: la *Balanza Langmuir-Blodgett* está controlada por una PC [28] vía una interfase. Mediante el software (*Nima Technology*) es llevado a cabo el manipuleo del sensor de tensión superficial y las barreras (compresión o expansión del área). Aquí la presión superficial, Π , y el área por molécula, A , son las variables termodinámicas del sistema a monitorear ya que al correr un experimento éstas nos dan la información acerca del comportamiento termodinámico de la monocapa, a través de las isothermas (Π - A), con los cuales podemos obtener los diagramas de fase. La balanza tiene una rutina de calibración tanto para el sensor de presión superficial como para las barreras, la cual se corrió antes de iniciar los experimentos.

La monocapa está contenida entre las dos barreras móviles y el montaje de una placa de Wilhelmy que está unida a un hilo de torsión, el cual es controlado mediante un sistema óptico interno del sensor de tensión superficial. La tensión superficial de la interfase se mide directamente en forma de la fuerza “horizontal” que ésta ejerce sobre la placa de Wilhelmy adherido al hilo de torsión, mientras que el área de la monocapa se hace variar por medio de la barreras móviles. La monocapa ha de estar completamente entre las dos

barreras, sin que se presente ninguna fuga. Para lograr esto, el nivel del agua (subfase) ha de estar ligeramente por encima del borde del trough, como se mencionó anteriormente, y las barreras deben hacer buen contacto con las orillas del trough. Además, el buen funcionamiento de equipo se revisó mediante la obtención de isothermas de *ácido esteárico* a distintas temperaturas, ya que este compuesto se utiliza precisamente como estándar de calibración. En la Figura 3.2, se presenta la isoterma de ácido esteárico, la cual se comparó con isothermas reportadas en la literatura enfocando nuestra atención en el área limitante a la cual la isoterma se levanta, $\sim 25 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, y la presión superficial a la cual ocurre un cambio de pendiente notable, $\Pi \sim 26 \text{ mN/m}$, no encontrándose diferencias, por lo que se consideró que el equipo estaba bien calibrado.

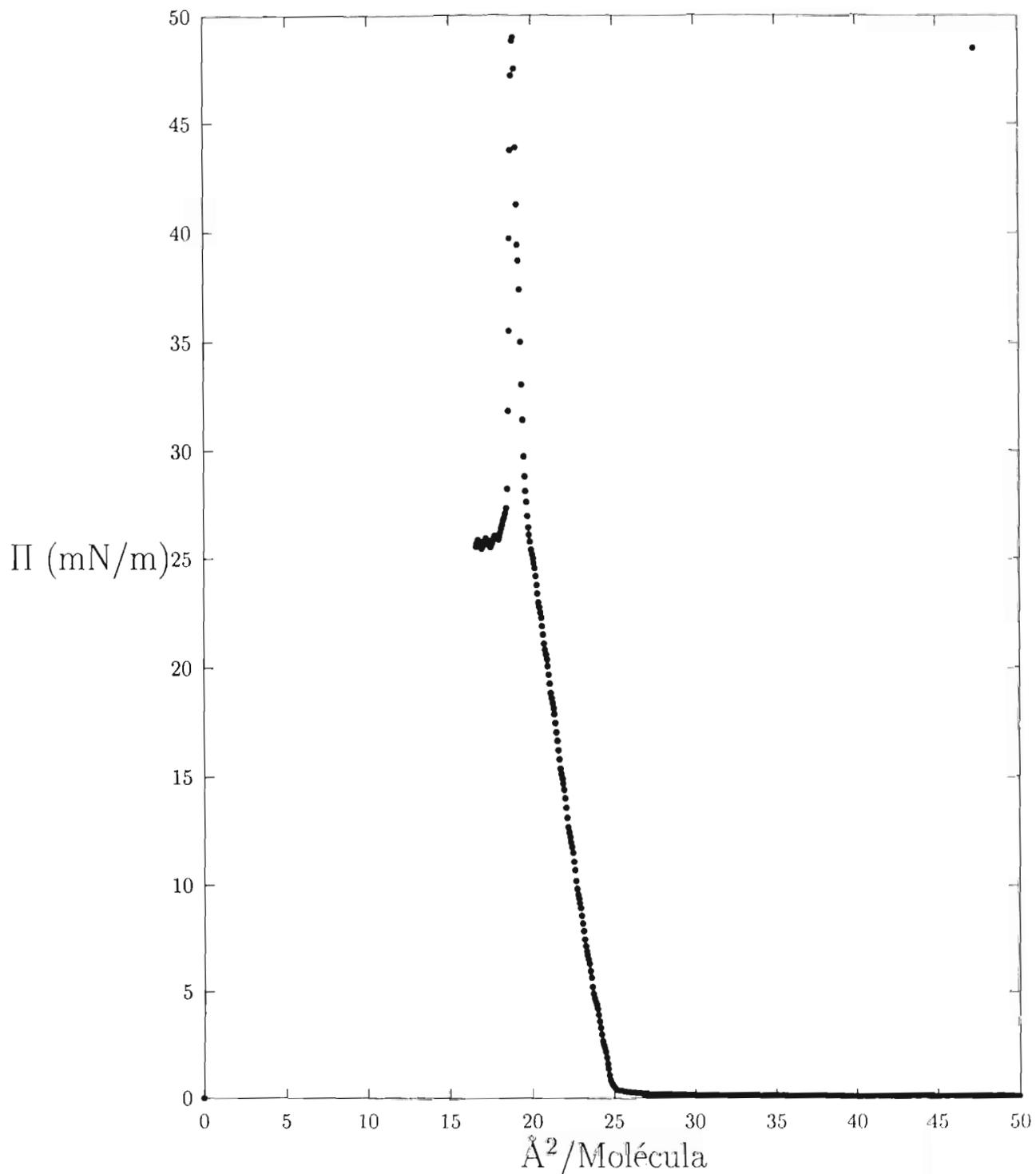


Figura 3.2: Isoterma, presión superficial-área, (Π -A), de una monocapa de Acido Esteárico, a una temperatura de 25.0°C. Las isotermas se utilizaron como una calibración secundaria del equipo.

3.3 Microscopía de Fluorescencia

En lo que corresponde a esta técnica, se utilizó un microscopio óptico marca NIKON modelo OPTIPHOT-2 con un sistema de epi-fluorescencia. La luz de excitación proveniente de una lámpara de mercurio es enfocada sobre la muestra a través de un objetivo (20X) de largo alcance de trabajo. El diagrama esquemático del arreglo de esta técnica experimental, se muestra a continuación:

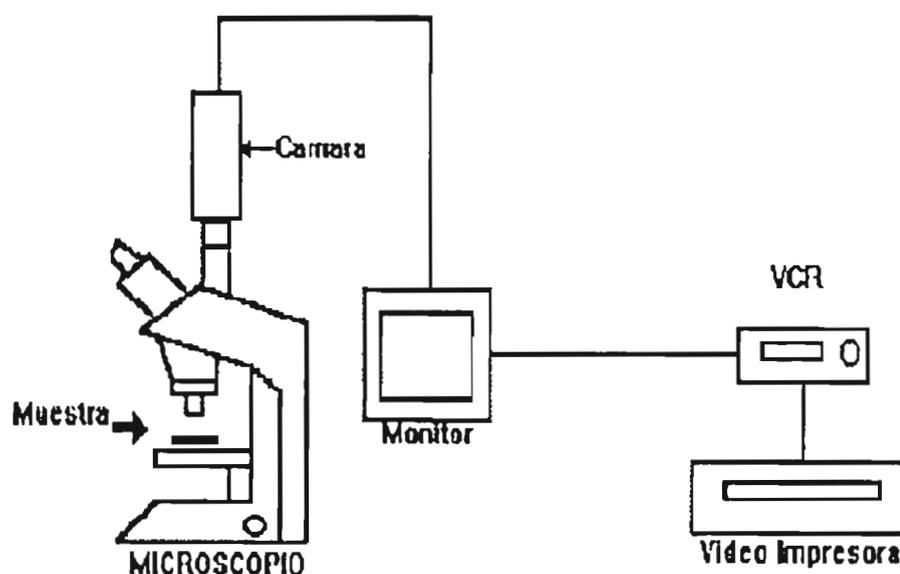


Figura 3.3: Diagrama esquemático experimental de la técnica de microscopía de fluorescencia (Adaptada de la ref. [29]).

La luz de la lámpara de mercurio pasa a través de un espejo dicróico (dichroic mirror UV-2B) dentro de la óptica del microscopio, el cual sólo permite pasar la luz azul de excitación. Esta radiación de excitación pasa a través del objetivo y es enfocada sobre la monocapa, la cual fue preparada en un trough pequeño (61.2 cm^2) que es montado sobre el soporte de muestras del microscopio. La imagen de la monocapa es observada en una cámara de televisión de alta sensibilidad (SIT-68LX) y desplegada sobre un monitor, o grabada en cinta magnética.

Las muestras que se utilizaron en el experimento son moléculas anfífilas que no son fluorescentes, luego entonces para poder hacer observaciones en el microscopio la muestra es dopada con un porcentaje mínimo de $\sim 1 \%$ de moléculas fluorescentes, las cuales son también anfífilas. La molécula

fluorescente que se utilizó es NBD-hexadecilamine (Molecular Probes). Diferencias en la intensidad de fluorescencia en la monocapa pueden reflejar diferencias en las densidades entre fases o diferencias en solubilidad de la molécula fluorescente entre fases en coexistencia. Con este tipo de excitación se logra observar formación de patrones de fases en coexistencia en la monocapa, pero no textura interna de las fases. Qui et al, han mostrado que para fases condensadas donde las moléculas están inclinadas, se puede observar la textura interna de fases condensadas cuando se hace incidir luz láser azul p polarizada con cierto ángulo de inclinación. Este ángulo de inclinación de la luz no está definido -de hecho el límite inferior de este ángulo, con respecto a la normal de la superficie del agua, lo define la posición del objetivo del microscopio-. En estos experimentos el acoplamiento entre el campo eléctrico de la luz con el momento de transición de la molécula fluorescente, es el que nos permite observar la textura, ya que si las moléculas están inclinadas, las regiones con ángulo de inclinación diferente con respecto a la luz tendrán una intensidad de fluorescencia diferente [30].

3.4 Análisis de las isotermas

La Figura 3.4, muestra la manera en que se realizó parte del análisis de los datos experimentales obtenidos. Es importante hacer notar los detalles que surgieron al momento de llevar a cabo toda esta labor. Los símbolos en esta figura representan los datos experimentales de la información obtenida de las isotermas. A aproximadamente 13 mN/m, se puede apreciar el cambio de pendiente, el cual asociamos con una transición de fase y señalamos con una flecha. Sin embargo, encontramos cambios de pendiente más sutiles tanto a presiones superficiales más altas como más bajas de esta transición, que fue la más notoria y por ello utilizamos aquí como referencia. Para observar mejor los cambios de pendiente más sutiles, se expandieron los ejes, esto es, se abrió el intervalo en ciertas regiones de las isotermas para una mejor visualización y para posteriormente determinar la presión a la cual ocurren los cambios de pendiente de los puntos experimentales. Esto fue hecho para determinar las posibles transiciones de fases presentes en los cambios de pendiente en la isoterma. En la Figura 3.5, puede observarse este tipo de análisis. Aquí algunos cambios de pendiente que se presentan en las isotermas, en un intervalo de

temperatura de 3.0-6.0°C.

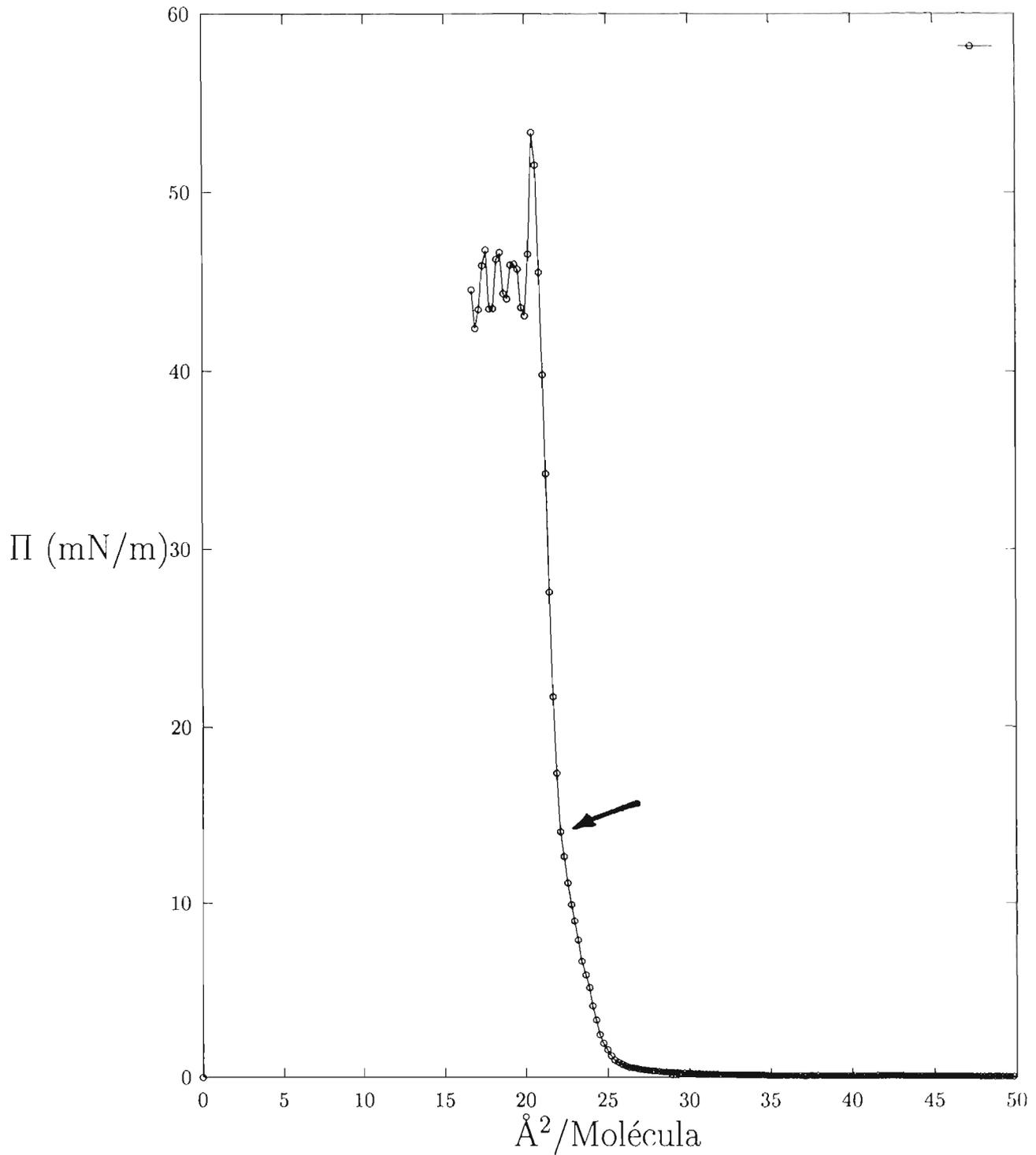


Figura 3.4: Isoterma, presión superficial *vs* área, (Π - Λ), de una monocapa de Ethyl Octadecanoato, a una temperatura de 10.1°C'

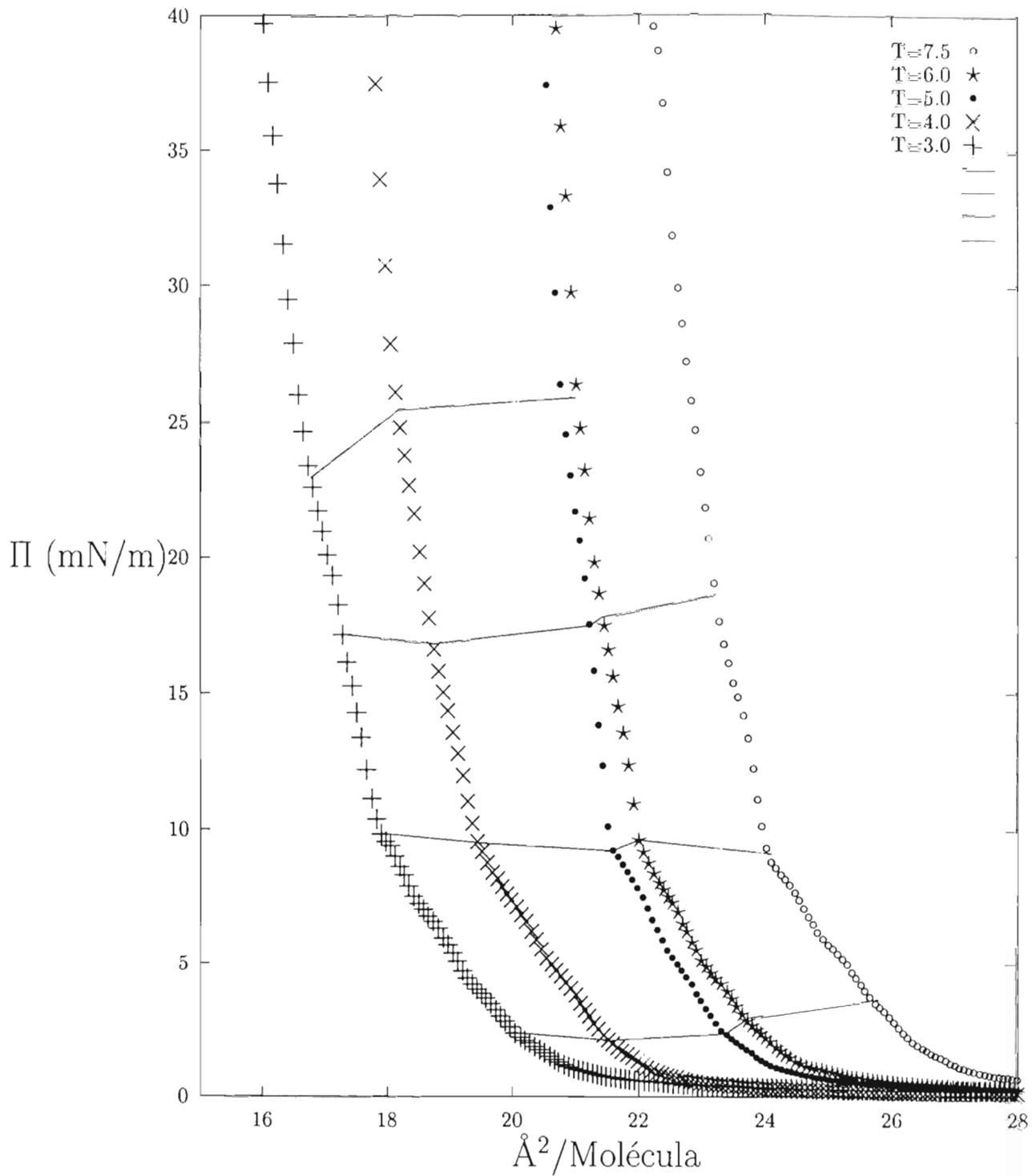


Figura 3.5: Isotermas, presi\u00f3n superficial *vs* \u00e1rea, (Π - A), de una monocapa de Langmuir de esteres de Methyl Octadecanoato, dentro de un intervalo de temperaturas entre 3.0°C y 7.5°C .

Capítulo 4

Resultados Experimentales

En el presente capítulo presentamos los resultados experimentales. Las isothermas se obtuvieron a diferentes temperaturas dentro de un intervalo de $3.0-47.5^{\circ}\text{C}$, a intervalos de $\sim 1^{\circ}\text{C}$. Igualmente, presentamos los *Diagramas de Fases* de cada una de las moléculas estudiadas, obtenidos a partir de las isothermas, así como la interpretación de cada uno de ellos.

4.1 Isothermas

En cada una de las siguientes subsecciones se presentan las isothermas de cada una de las cuatro moléculas que estudiamos. Comenzamos presentando las de 18MO, la cual tiene la cabeza polar más pequeña, y de ahí continuamos en orden ascendente en función del tamaño de la cabeza polar.

4.1.1 Methyl Octadecanoato (18MO)

En la Figura 4.1, presentamos algunas de las isothermas representativas que se obtuvieron de los experimentos de 18MO; el resto se presentan en el Apéndice A. Se puede notar que básicamente todas las isothermas inician a una presión superficial muy baja, y en esta serie de isothermas, sólo en la obtenida a 40.0°C , la presión superficial empieza a aumentar a aproximadamente $40 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, mientras que el resto lo hace a alrededor de $\sim 22-24 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. Normalmente, cuando se tiene una tensión superficial baja, es debido a la presencia de la fase gaseosa, ya sea pura o en coexistencia con las fases LE ó LC. Dado que la fase gaseosa pura existe a áreas del orden de $\sim 2000 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, podemos concluir que en el caso de la isoterma a 40.0°C

ésta inicia en la coexistencia G+LE, y la elevación de la tensión superficial a $40 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ se debe al final de la coexistencia para entrar en la región de LE puro y posteriormente a la fase LC a más altas presiones superficiales. En esta isoterma no se aprecia con claridad una coexistencia entre las fases LE y LC; sin embargo, para ésta (18MO) existen observaciones por microscopía de fluorescencia que confirman coexistencia de estas fases a esta temperatura [15, 30]. En el caso de las demás isothermas de la Figura 4.1, podemos decir que lo bajo en la tensión superficial es debido a la coexistencia de una de las fases LC y la fase gaseosa.

Por otro lado, aún cuando las isothermas a 5.2 , 10.1 , 19.6 y 29.4°C tienen aparentemente la misma forma, algunas muestran fases que no aparecen en las demás. Esto se puede apreciar cuando las isothermas se estudian a más detalle, esto es, cuando se amplian los ejes de Π y A , como se muestra en la Figura 4.2. Aquí podemos notar con más claridad los cambios de pendiente que se hacen presentes en las isothermas consideradas. Por ejemplo, hay un cambio de pendiente suave a una tensión superficial de $\sim 2 \text{ mN/m}$; hay una transición entre dos fases LC. También podemos observar que a una tensión superficial de $\sim 10 \text{ mN/m}$ ocurre un cambio de pendiente, el cual es bastante notable dentro del rango entre 21.5 y $17.5 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. Este cambio también se debe a una transición de dos fases. Otro cambio notorio ocurre alrededor de una tensión superficial entre ~ 41 y 51 mN/m : las isothermas a 5.2 , 10.1 , 19.6 y 29.4°C comienzan a colapsarse; esto sucede a 51 , 43 , 45 y 41 mN/m para cada una, respectivamente. El colapsado se ha interpretado como la formación de multicapas sobre la subfase, cuyo estudio no está contemplado dentro de este trabajo y por lo tanto no será tratado en mayor detalle. En dos de las isothermas mostramos las fases que encontramos, de acuerdo con el diagrama de fases que obtuvimos y que se muestra en la sección 4.3.

En realidad podemos notar que las fases LC llega a cubrir una región muy pequeña dentro del área total, por ejemplo en el intervalo de ~ 17 - $26 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ en el caso de 18MO. Hagamos aquí una observación: todo esto depende de la temperatura a la que se tomen los datos de la isoterma, y por supuesto de cada molécula, ya que las secciones transversales son diferentes e influyen en el área limitante de sus isothermas. En el Apéndice A se pueden apreciar con mayor claridad las diferencias entre las isothermas.

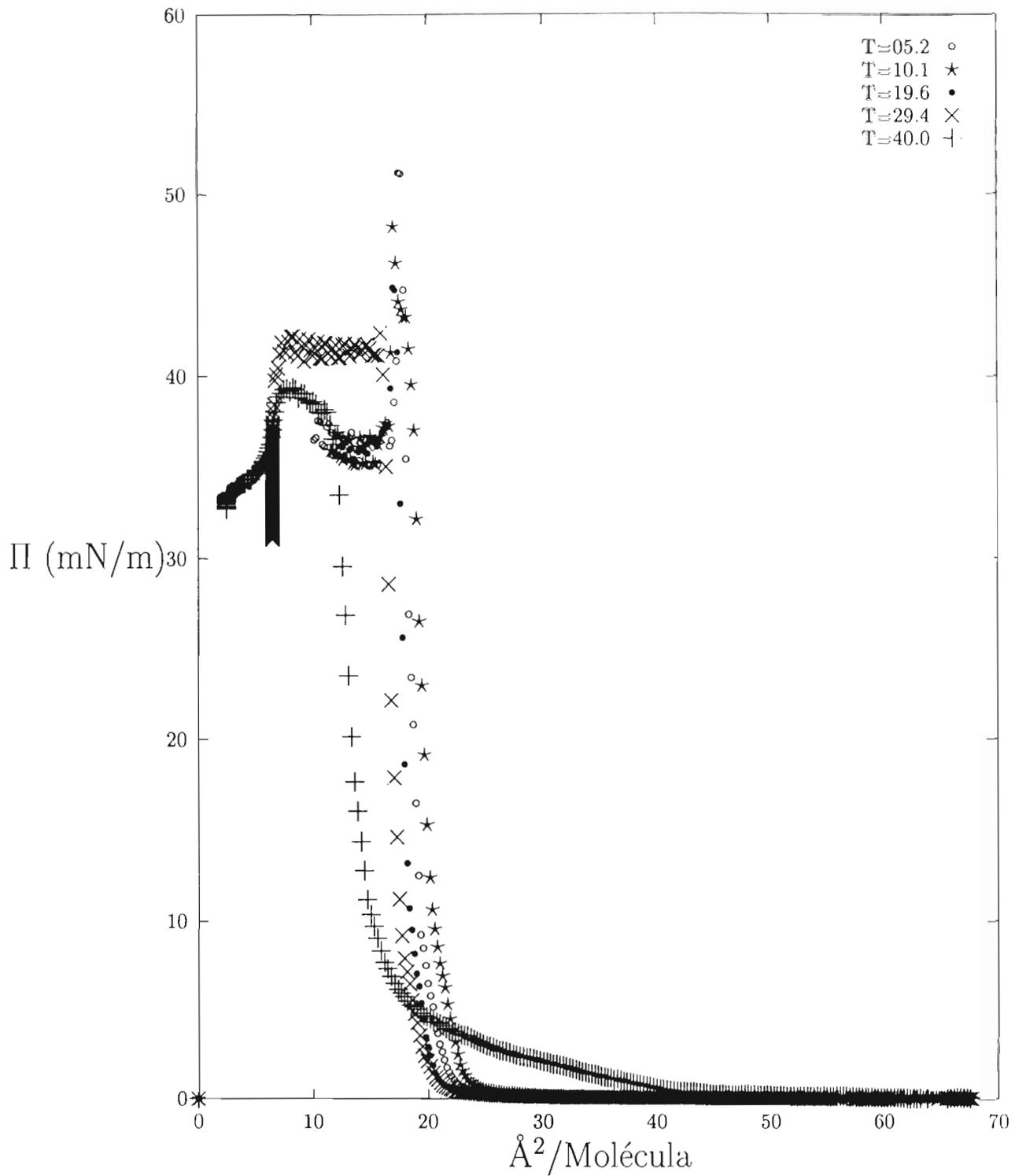


Figura 4.1: Isothermas, presi\u00f3n superficial *vs* \u00e1rea, (Π - A), de Methyl Octadecanoato a temperaturas distintas, dentro de un intervalo entre $5.2^{\circ}C$ y $40.0^{\circ}C$.

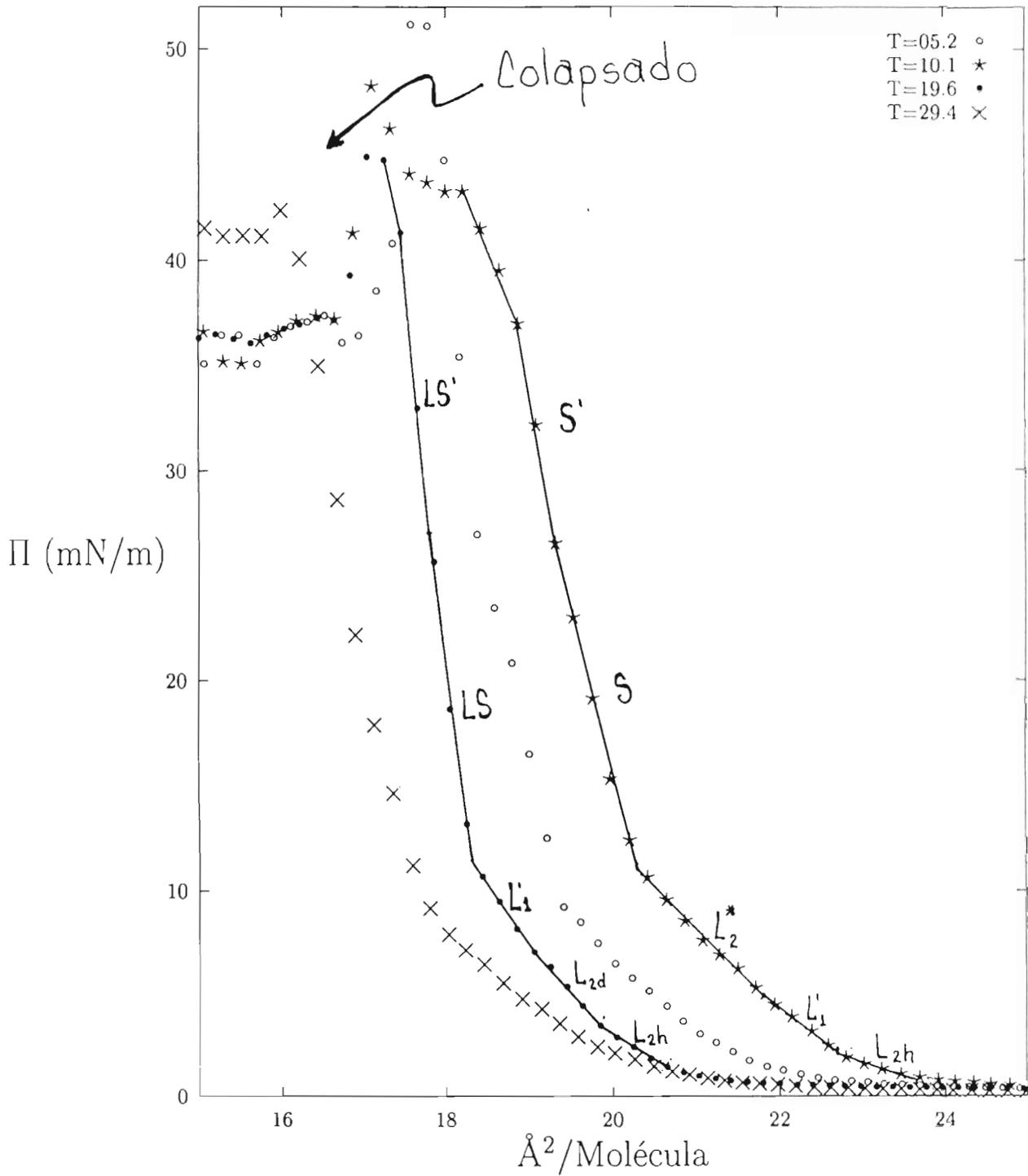


Figura 4.2: Isotermas, presi\u00f3n superficial *vs* \u00e1rea, (Π -A), de Methyl Octadecanoato mostrando sus regiones expandidas para una mejor visualizaci\u00f3n de las transiciones de fase.

4.1.2 Ethyl Octadecanoacto (18EO)

En la Figura 4.3, observemos el desfaseamiento en presión que se va dando en las isothermas de 18EO; esto sucede al ir aumentando la temperatura de la subfase. Nuevamente el intervalo de temperaturas que se escogió es muy similar a las de 18MO. Para el caso de 18EO se aprecia claramente que hay dos isothermas, la de 29.4 y 33.8°C , que aumentan su presión superficial aproximadamente a $55 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. También se observa claramente que el área limitante de las isothermas de 5.2 , 10.1 y 21.2°C es diferente al de las isothermas de 29.4 y 33.8°C , en aproximadamente $\sim 30 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$.

La Figura 4.4, es una ampliación de la Figura 4.3, donde se pueden apreciar en más detalle las transiciones de fase. Aquí se aprecia con mejor claridad que las isothermas a las dos temperaturas más altas muestran una transición de la fase LE a LC, mostrando una región de coexistencia a ~ 3 y 5 mN/m de presión. Esta ampliación de las isothermas nos permite observar que, a $\sim 25 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ con temperaturas de 5.2 , 10.1 y 21.2°C , la presión superficial se incrementa rápidamente. Podemos notar igualmente que para estas tres isothermas ocurre una transición a una presión superficial de $\sim 14 \text{ mN/m}$ dentro de una región de ~ 22 y $21 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, y que a una presión superficial de $\sim 27.5 \text{ mN/m}$ se presenta otro cambio de pendiente menos notable pero consistente con las isothermas a ~ 21.5 y $20.5 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$.

Se puede apreciar también que las isothermas de la Figura 4.3, se colapsan a una presión superficial bastante diferente una de otra, y que esta presión superficial de colapsado disminuye conforme aumenta la temperatura. Asimismo, podemos observar en las isothermas a bajas temperaturas es muy notable la coexistencia de las fases LC+G, tal que, conforme la temperatura comienza a ascender, esta coexistencia de fases empieza a desaparecer y comienzan a aparecer coexistencias de otras fases, la fase LE se introduce entre las fases LC y G, donde coexisten las fases LC+LE.

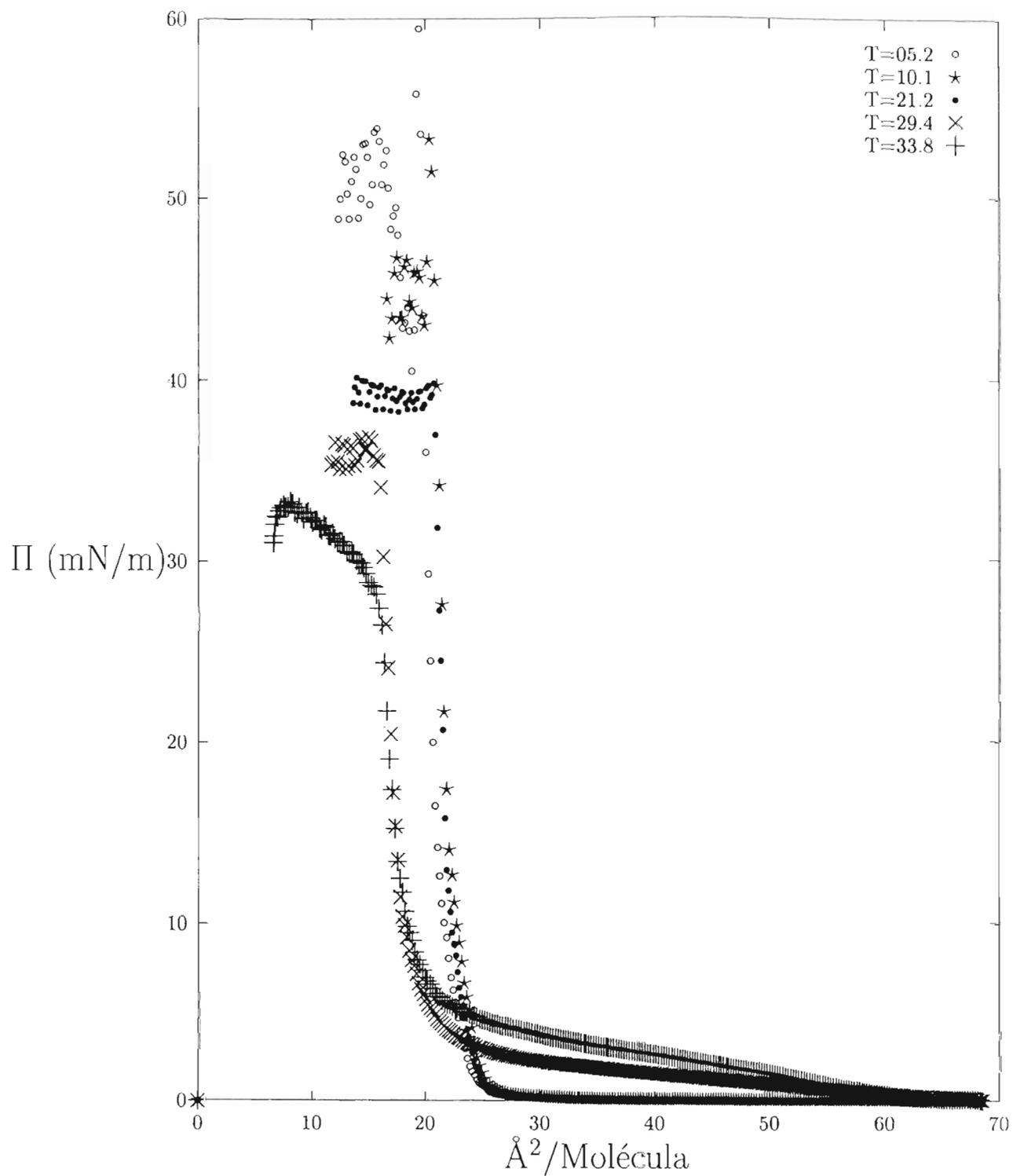


Figura 4.3: Isothermas, presi\u00f3n superficial *vs* \u00e1rea, (Π -A), de Ethyl Octadecanoato a temperaturas distintas, cubriendo un intervalo de entre 5.2°C y 33.8°C .

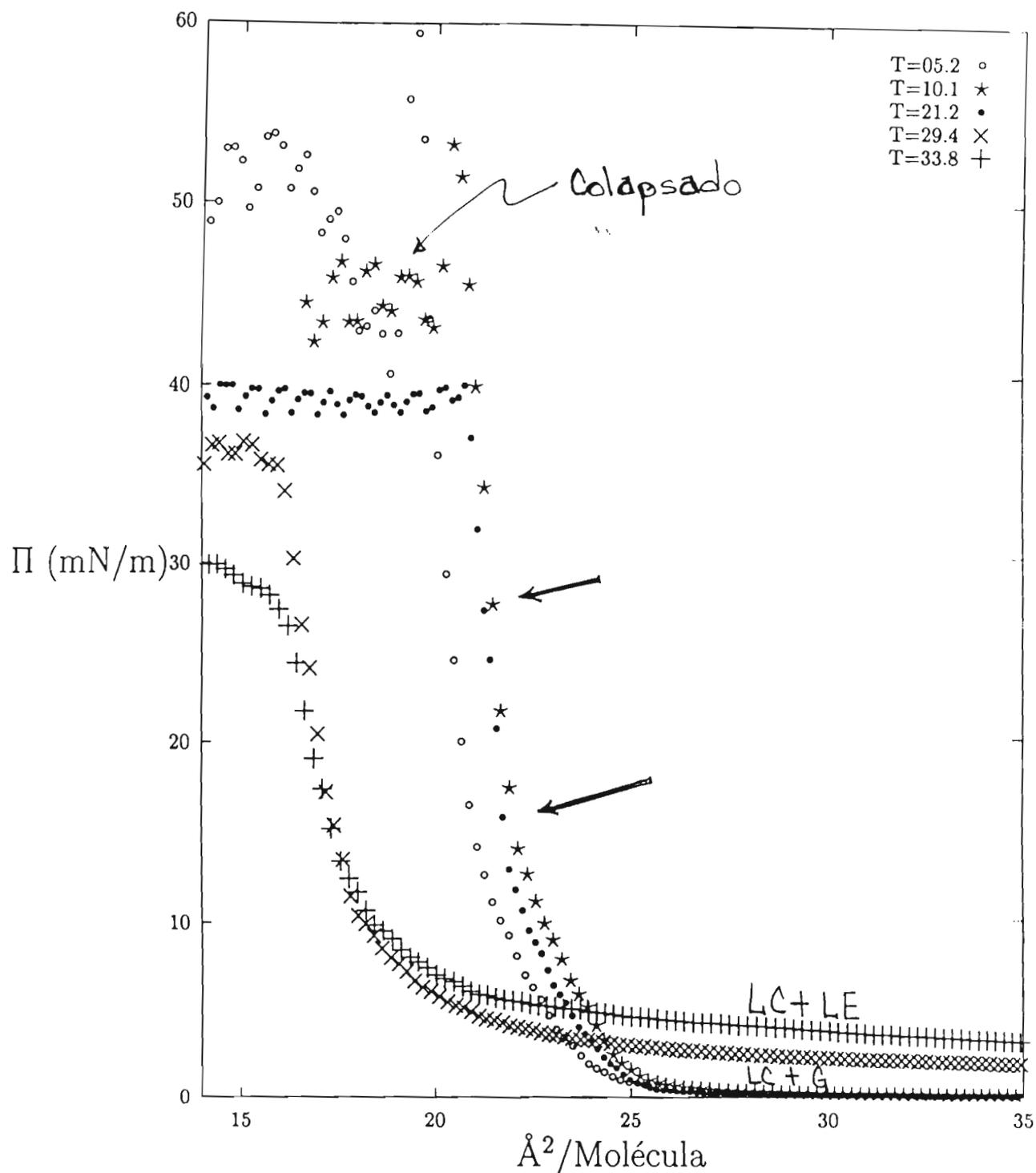


Figura 4.4: Isotermas, presión superficial vs área, (Π -A), de Ethyl Octadecanoato, expansión en el eje de la abcisa para una mejor visualización de las posibles transiciones de fases.

4.1.3 Propyl Octadecanoacto (18PO)

En la Figura 4.5, se muestran isothermas típicas de 18PO dentro del intervalo de temperaturas estudiado. Se puede observar que a las tres temperaturas más altas las isothermas muestran claramente una transición, a 19.7 y 29.4°C muestran con bastante claridad la coexistencia entre las fases LE y LC, mientras que en el caso de la isoterma a 37.8°C el cambio de pendiente a ~ 11 mN/m no es una transición de fase entre monocapas, sino que es el principio de colapsado de la monocapa, como se verá más adelante en el diagrama de fases de este compuesto.

Por otro lado, las isothermas a 6.3 y 10.1°C comienzan en la coexistencia G+LC desde el inicio de la isoterma hasta ~ 30 Å²/molécula, donde la presión superficial se eleva rápidamente al entrar completamente a una de las fases LC.

Se pueden apreciar más detalles de transiciones entre fases LC cuando se amplían los ejes de coordenadas, como se muestra en la Figura 4.6, aquí las isothermas nos muestran transiciones caracterizadas por cambios de pendiente, los cuales nos permiten determinar la presión superficial a la cual ocurren para poder construir el diagrama de fases. Por ejemplo, en esta ampliación notamos muy claramente que la isoterma de 29.4°C , a una tensión superficial de ~ 5.0 a 6.5 mN/m, presenta una meseta, lo cual nos muestra la región de coexistencia LC+LE, y el cambio de pendiente de la curva a la presión ~ 7.5 mN/m nos muestra muy clara la transición a la fase LC, para luego colapsar a una presión superficial de 21.5 mN/m. Algunos cambios de pendiente en las isothermas a más baja temperatura están indicadas por las flechas.

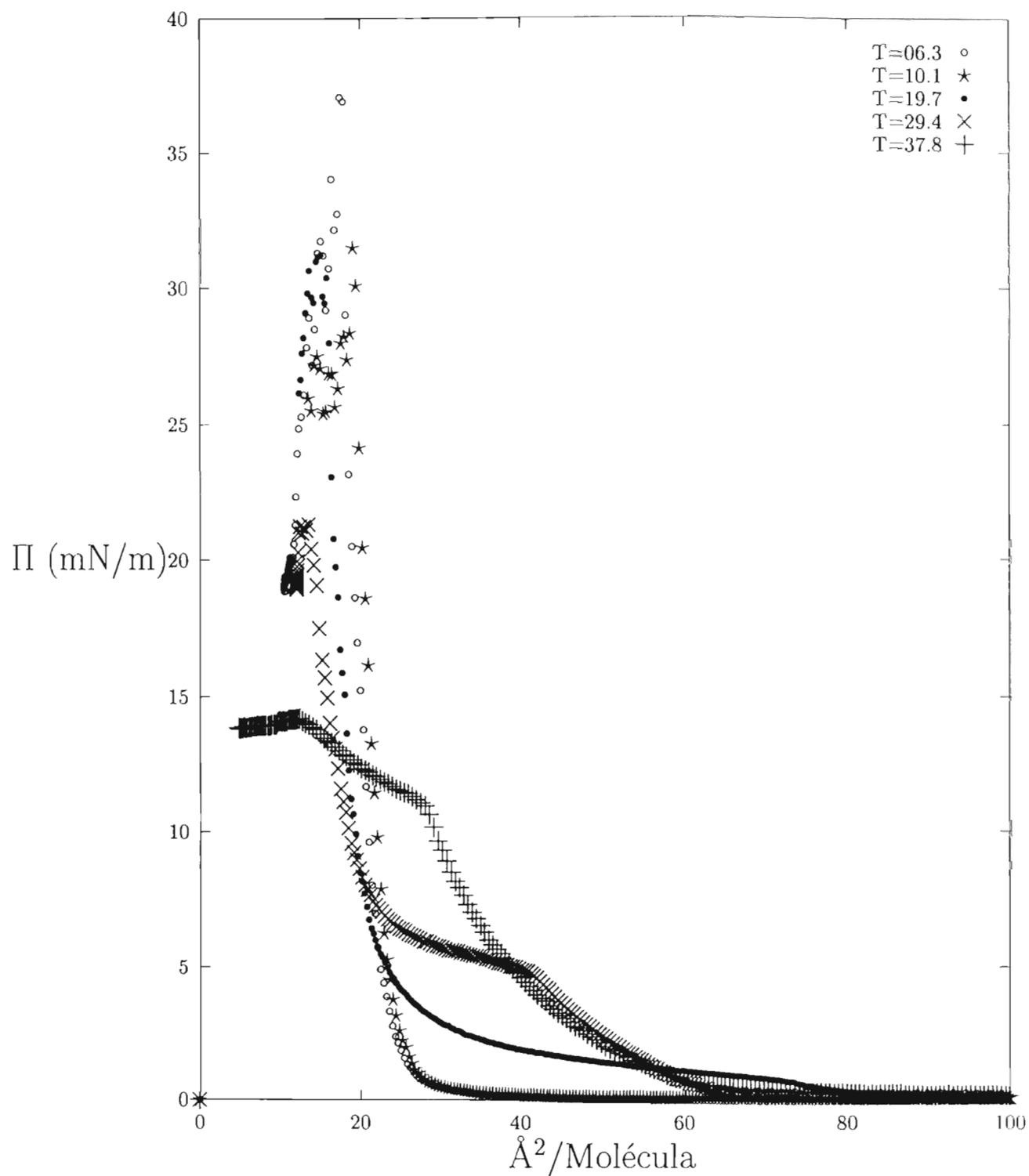


Figura 4.5: Isotermas, presi\u00f3n superficial *vs* \u00e1rea (Π -A) de Propyl Octadecanoato, dentro de un intervalo de temperaturas entre 6.3°C y 37.8°C .

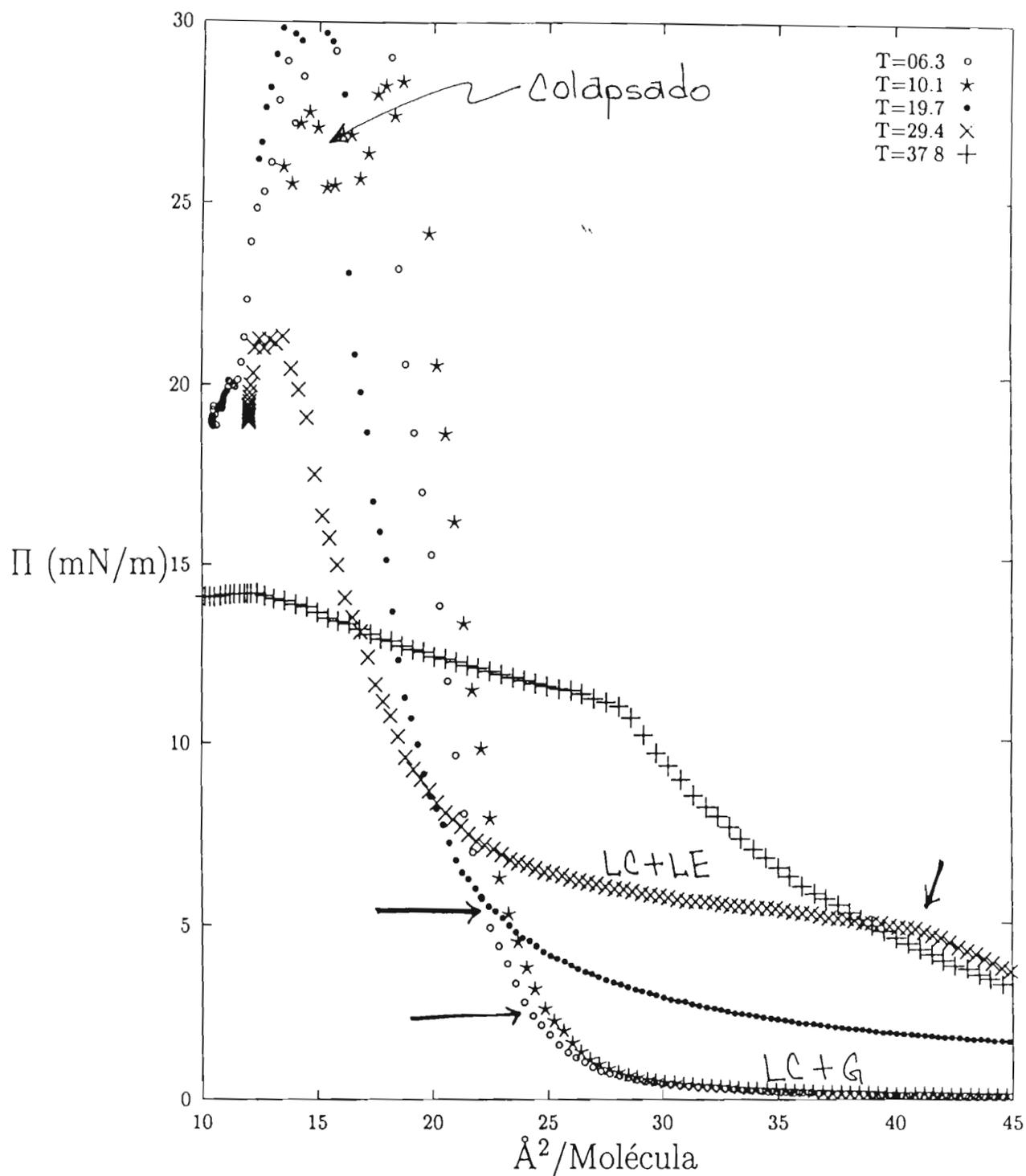


Figura 4.6: Expansión de los ejes Π -A de Propyl Octadecanoato, figura anterior, para ver en mayor detalle las transiciones de fase.

4.1.4 Butyl Octadecanoacto (18BO)

Por último, en lo que corresponde a los resultados obtenidos en los experimentos de 18BO, podemos notar que se presentan desfases muy notables en cada una de las isothermas, como se muestra en la Figura 4.7. Notemos que la isoterma a 5.2°C presenta un cambio de pendiente bastante notable, a $\sim 30 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, el cual nos muestra el final de la coexistencia de LC+G para entrar completamente a la fase LC, y luego colapsar a una tensión superficial de $\sim 28 \text{ mN/m}$. Para la isoterma a 10.1°C , la tensión superficial comienza a elevarse hasta $\sim 35 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ y presenta un comportamiento similar a la anterior: una región de coexistencia LC+G para luego pasar a la fase LC, a una tensión superficial bastante baja, una elevación de Π bastante rápida para luego colapsarse a $\sim 24 \text{ mN/m}$. Por otro lado, la isoterma a 19.7°C presenta una meseta bastante notable que nos permite argumentar que corresponde a la coexistencia entre las fases LC+LE, presente a una tensión superficial de $\sim 4 \text{ mN/m}$, y a $\sim 6 \text{ mN/m}$ se hace notable el cambio de pendiente para entrar a la fase LC, y luego colapsar a $\sim 24 \text{ mN/m}$. Ahora consideremos la isoterma que corresponde a 29.4°C , esta presenta una transición a $\sim 7.5 \text{ mN/m}$, donde comienza a hacerse notar nuevamente la coexistencia LC+LE formando una pequeña meseta dentro de un intervalo de 40 a $20 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, para luego colapsar a 15 mN/m . En la isoterma a 37.8°C se hace presente una transición de fase a una tensión superficial de $\sim 9 \text{ mN/m}$, para luego comenzar un proceso de colapsado bastante tenue y terminar alrededor de $\sim 12 \text{ mN/m}$. Este proceso de colapsado es un tanto confuso, ya que el proceso que inicia aparenta formar una meseta bastante considerable; sin embargo, sabemos que ésta corresponde a un colapsado, debido a que los valores de área ($< 15 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$) son menores que la sección transversal de la molécula; en esta meseta considerable se piensa que ocurre un proceso de formación de multicapas.

La Figura 4.8, es una expansión de los ejes coordenados, esto con el fin de observar en más detalle los cambios de pendiente pequeños que se hacen notables al expandir los ejes, y definir las transiciones de fase presentes en ella.

En las isothermas a 19.7 y 29.4°C , se hace notable la meseta que corresponde a la coexistencia LC+LE. La meseta en la isoterma a 37.8°C , corresponde al colapsado, como se aprecia en el diagrama de fases en la sección 4.3.4

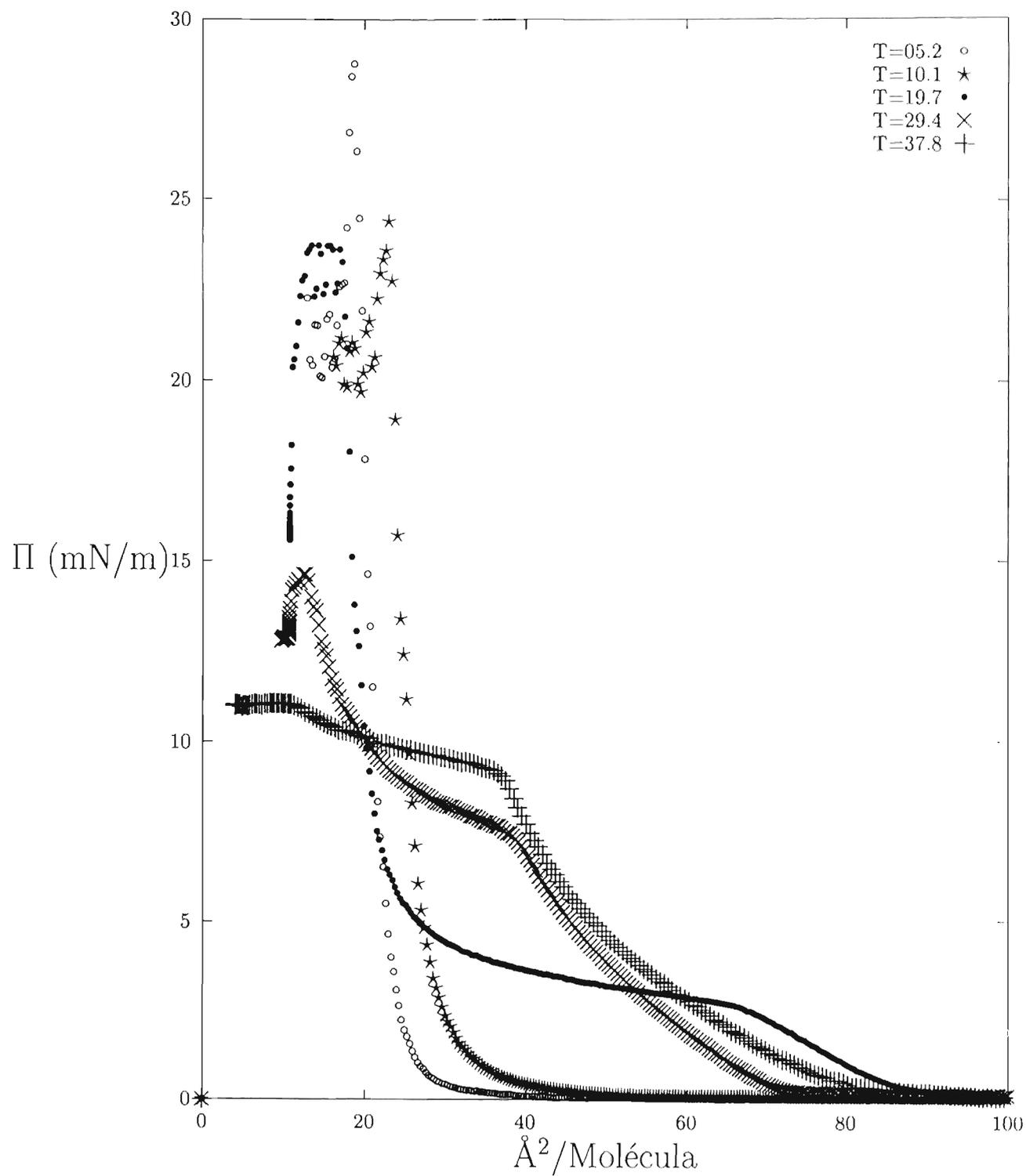


Figure 4.7: Isotermas, presi\u00f3n superficial *vs* \u00e1rea, (Π -A), de Butyl Octadecanoato dentro de un intervalo de temperaturas entre 5.2°C y 37.8°C .

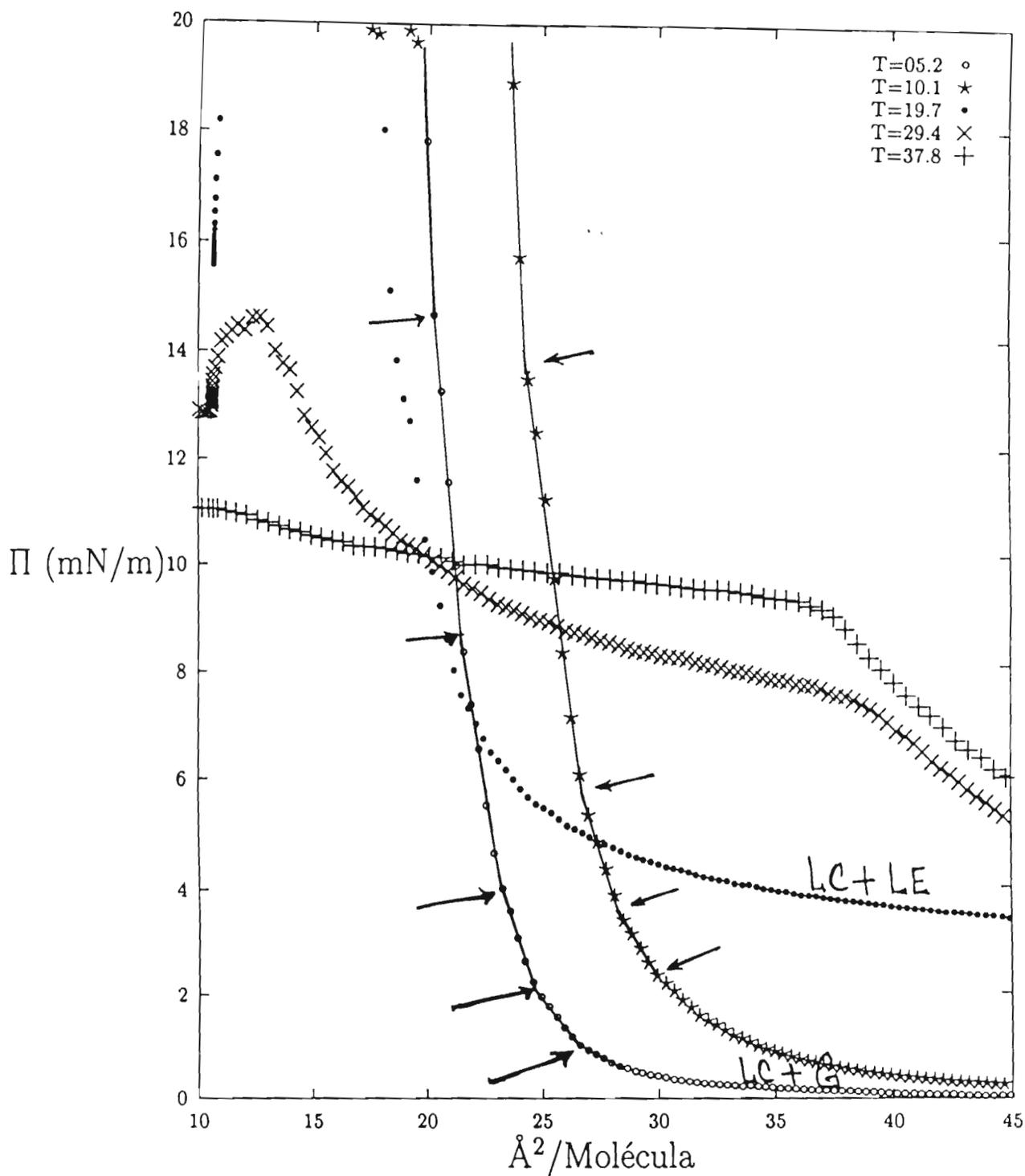


Figure 4.8: Isothermas, presi\u00f3n superficial *vs* \u00e1rea, (Π -A), de Butyl Octadecanoato mostrando sus regiones expandidas para una mejor visualizaci\u00f3n.

4.2 Comparación de isotermas de las moléculas estudiadas

En la Figura 4.9, presentamos un conjunto de isotermas de las diferentes moléculas estudiadas a una misma temperatura (5.0°C). En esta figura se puede apreciar el comportamiento termodinámico diferente de cada una de las moléculas, sobre todo a presiones superficiales bajas ($\Pi \leq 20 \text{ mN/m}$), esto es, cada isoterma presenta cambios de pendiente (transiciones de fase) a una presión superficial distinta. En esta figura señalamos algunas transiciones con una flecha. También, es notorio que mientras 18MO y 18EO colapsan (máximo de la isoterma) por arriba de 50 mN/m , 18PO y 18BO colapsan por debajo de 40 mN/m . Esto trae como consecuencia que los diagramas de fase para 18MO y 18EO tengan un intervalo en Π más amplio que los diagramas de fase de las moléculas 18PO y 18BO. Asimismo, mientras que en 18MO y 18EO la presión superficial comienza a subir ~ 24 y $23 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, respectivamente, 18PO y 18BO lo hacen a $\sim 27 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. Estas diferencias podrían reflejar dos cosas; por un lado la diferencia en la sección transversal de la cabeza polar, y por el otro, la fase misma que está en coexistencia con la fase gaseosa, donde el área limitante de elevación de la presión superficial dependerá del arreglo molecular (celda unitaria) que presente dicha fase.

En la Figura 4.10, se hace nuevamente una comparación de isotermas de las cuatro moléculas estudiadas, sólo que a $T=35.8^{\circ}\text{C}$. Se puede notar en esta figura una mayor diferencia en el comportamiento de cada monocapa. Por ejemplo, se aprecia que, a esta temperatura, tanto la monocapa de 18PO como la de 18BO se colapsan a presiones de entre $\sim 10\text{-}12.5 \text{ mN/m}$, mientras que la 18MO y la 18EO colapsan por arriba de 25 mN/m .

También, se aprecia que la presión superficial en el caso de 18EO comienza a elevarse a $\sim 52 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. Creemos que esta elevación de Π se debe a que se entra a la fase LE pura, y a $\sim 4 \text{ mN/m}$ ocurre un cambio de pendiente que asociamos a la coexistencia de las fases LC+LE, que no muestra una región plana típica de una transición de primer orden; esto se ha explicado en la sección 2.2. En el caso de 18MO, la presión comienza a elevarse a $\sim 28 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, lo cual se debe a que el sistema entra a una de las fases LC.

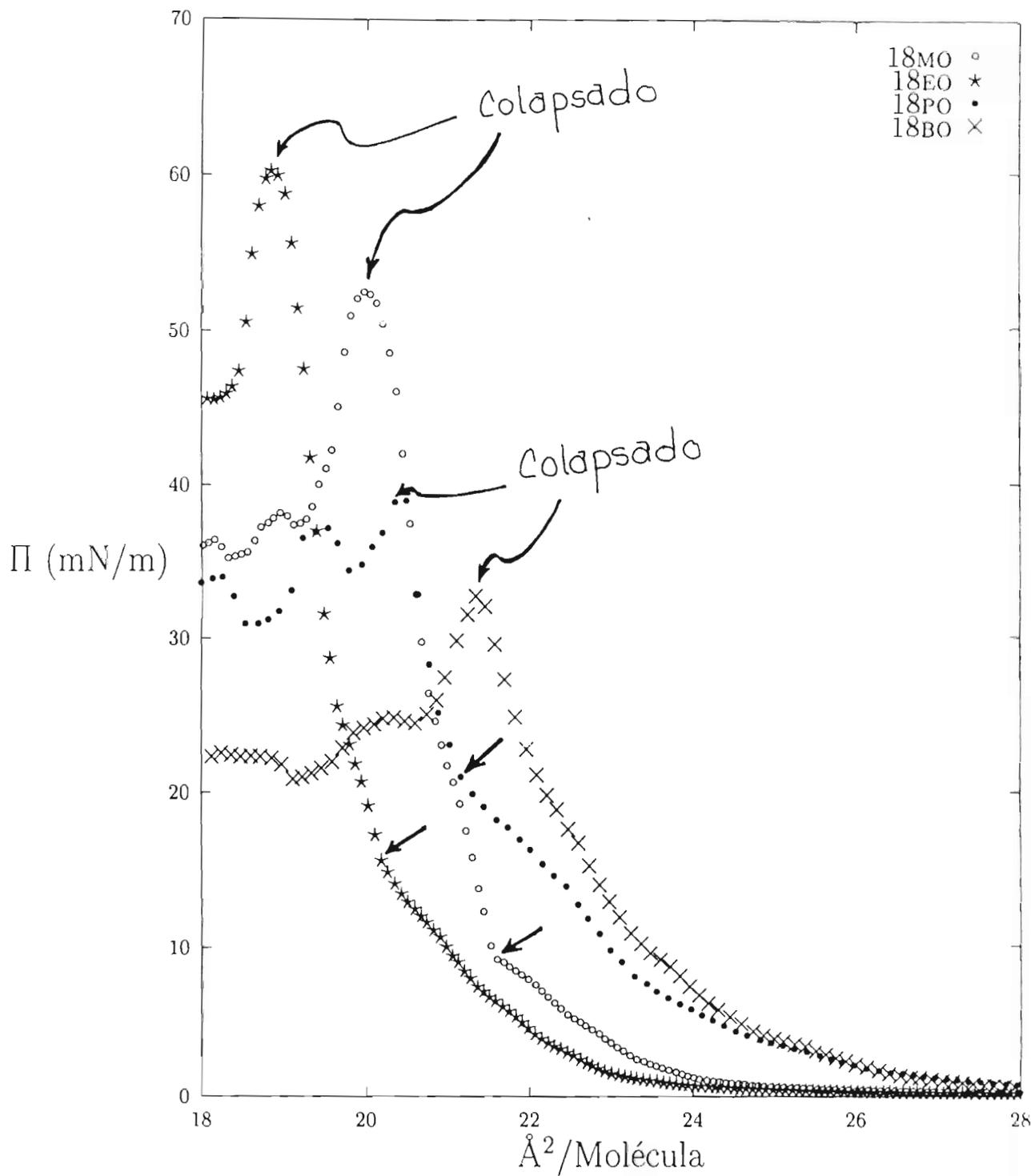


Figura 4.9: Comparación de las isoterma, de presión superficial-área, (Π -A), de las monocapas de Langmuir de los esteres estudiados; presentamos una isoterma de cada una de las moléculas, a una temperatura de 5.0°C

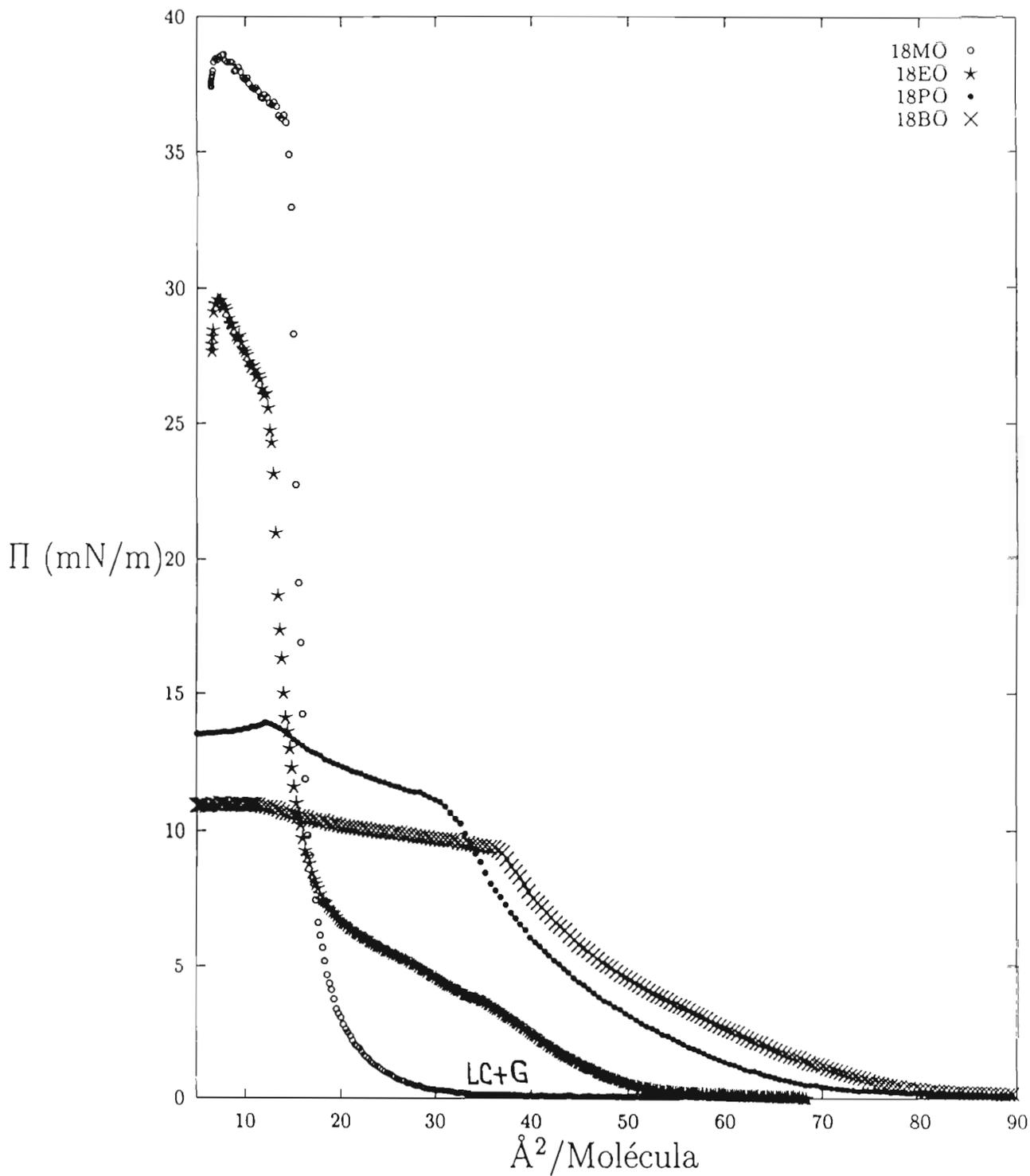


Figura 4.10: Comparación de las isothermas, de presión superficial-área, (Π -A), de monocapas de Langmuir de los esteres estudiados; presentamos una isoterma de cada una de las moléculas, a una temperatura de 35.8°C .

4.3 Diagramas de Fases

En esta sección presentamos los *diagramas de fases* de los cuatro compuestos estudiados, en la proyección Π -T. Estos diagramas se obtienen de un análisis cuidadoso de cada isoterma. Para esto se consideró que los cambios de pendiente en las isotermas se deben a transiciones de fase. Algunas transiciones son bastante obvias en las isotermas, como por ejemplo la transición de la fase LE a la fase LC, denotada por una región de coexistencia bastante amplia. Sin embargo, encontramos cambios de pendientes bastantes sutiles, los cuales solo fueron notados haciendo una ampliación de los ejes coordenados, como se mostró en las Figuras 4.2, 4.4, 4.6, 4.8 y 4.9. En estas figuras podemos observar varias isotermas en las que señalamos los cambios de pendiente. Consideramos a estos cambios de pendiente como una transición de fases, solo si estos cambios se presentaban consistentemente en varias isotermas, de tal manera que permitiera marcar en una secuencia lógica la línea de equilibrio entre las fases. En la literatura están reportados los diagramas para el 18MO y para el 18EO. Sin embargo, existen diferencias entre nuestros resultados y los reportados para estos dos compuestos. Haremos una comparación y discutiremos el posible origen de estas diferencias. Por otro lado, no haremos una discusión del orden de las transiciones de fases, debido a lo sutil de la mayor parte de las transiciones, y nos parece que no tenemos suficiente resolución en las isotermas para decir en forma concluyente el orden de las transiciones.

4.3.1 Methyl Octadecanoato

En la Figura 4.11, se presenta el diagrama de fases reportado por Mei-Wei Tsao [2], para 18MO. En esta figura se reportan únicamente 6 fases para este compuesto: CS, S, LS, L_2'' , L_2 y LE. Sin embargo, es conveniente hacer notar que las líneas de equilibrio entre las fases CS y S, y S y LS no fueron determinadas experimentalmente, y sólo se trazan para delimitar la región de la fase S, que presumiblemente se localiza por esa región del diagrama. A Π relativamente alta, entre ~ 20 y 35 mN/m, se observa una región a la cual no se le asignó ninguna fase. Este diagrama de fases se obtuvo a un $\text{pH}=2$, esto es, las isotermas que se utilizaron para construir el diagrama fueron obtenidas adicionando HCl a la subfase, hasta que el pH fuese de dos. Mei-Wei Tsao reporta haber obtenido isotermas a diferente pH , y no haber

encontrado diferencias entre las isotermas.

En la Figura 4.12, se muestra el diagrama de fases que obtuvimos a partir de nuestras isotermas. Existen varias diferencias entre el diagrama que obtuvimos y el reportado por Mei-Wei Tsao. Comenzaremos comparando los diagramas de arriba hacia abajo en presión superficial. Ambos diagramas muestran la línea de colapsado como una línea irregular con valores de Π entre 40-50 mN/m, hasta $\sim 30^\circ\text{C}$, y luego la presión de colapsado decae rápidamente entre $\sim 30-45^\circ\text{C}$. A valores de $\Pi \sim 18-40$ mN/m, Mei-Wei Tsao reporta sólo una región, pero no da mayores detalles. En esta misma región, nosotros reportamos 6 regiones que delimitan fases distintas. Estas fases, de acuerdo al diagrama genérico propuesto por Peterson y Kenn [17], serían las CS' , $S'(X)$, LS' , CS , S y LS . Aquí a diferencia de Mei-Wei Tsao, nosotros encontramos una línea de coexistencia prácticamente horizontal a ~ 26 mN/m que separa las regiones de las fases CS y CS' , S y S' , y LS y LS' , respectivamente. Sin embargo, mientras que Mei-Wei Tsao observó claramente una línea de transiciones de fase también horizontal a $\sim 16-18$ mN/m, nosotros no podemos concluir su existencia en el mismo rango de temperaturas como lo hizo Tsao. De hecho, pensamos que esta línea está asociada a la línea de precolapsado descrita por Lundquist para ethyl esteres [12]. En nuestro diagrama, ésta corresponde a la línea segmentada. En nuestro caso, proponemos sólo la presencia de las fases CS , S y LS , en las regiones que quedan delimitadas, en presión, por las líneas de equilibrio a ~ 25 y 10 mN/m.

A presiones superficiales menores de 10 mN/m, Mei-Wei Tsao sólo localiza tres fases: L_2'' , L_2 y LE . En nuestro caso reportamos siete fases en esta misma región. La diferencia entre nuestros resultados y los de Mei-Wei Tsao, es que en la región donde él reporta la fase L_2 , nosotros encontramos cinco fases distintas, que, de acuerdo al diagrama de fases genérico (ver Figura 2.3), proponemos como S^* , L_2^* , L_1' , L_{2d} y L_{2h} . La asignación de la fase S^* no tiene mayor problema pues la forma de cuña característica que tiene esta región la hace fácilmente identificable. La asignación de las fases L_2^* , L_1' , L_{2d} y L_{2h} es menos obvia, pero trataremos de justificar estas asignaciones. Comenzaremos por quitar otras opciones; por ejemplo, la fase O_V es una fase que se ha encontrado a presiones superiores, limitada por la fase LS y no se ha observado que coexista con la fase L_1 (LE) o con la fase S^* , por lo cual podemos descartar que alguna de la regiones corresponda a la fase O_V .

La fase AGS se ha encontrado a presiones superficiales ligeramente bajas,

pero no en equilibrio con la fase gaseosa, mientras que dos de las regiones que obtuvimos están en equilibrio con la fase gaseosa, por lo que descartamos la presencia de esta fase (AGS). Dado que la fase L_2^* se ha encontrado en una región contigua a la fase S^* , en nuestro diagrama su asignación nos parece adecuada, mientras que la fase L_{2d} aparece hasta temperaturas más altas que la fase L_{2h} , de aquí la asignación de estas fases a las otras dos regiones. Por último, la fase L'_1 es una fase donde las moléculas están inclinadas hacia una posición intermedia entre NN y NNN, trayendo como consecuencia que esta fase sea quiral, y normalmente presenta textura con defectos que indican quiralidad física. Esta fase, L'_1 , puede estar en equilibrio con las fases L_2^* , L_{2d} y L_{2h} , por lo cual la asignación de esta región nos parece adecuada.

Por otro lado, aún cuando se sabe que existen dos fases LS –la LS_I y la LS_{II} – en las cuales las moléculas están perpendiculares a la superficie del agua y sólo difieren en su empaquetamiento, hexagonal para la fase LS_{II} y hexagonal distorsionado para la LS_I , no encontramos la línea que separa estas dos fases, dado que se espera que esta línea sea prácticamente paralela al eje de la ordenada, lo que hace difícil determinar su posición en el diagrama.

La fase L_2'' , es fácil de encontrar puesto que se localiza por debajo de la fase CS, normalmente en la parte inferior izquierda del diagrama de fases. Asimismo la fase L_1 (ó LE) se encuentra en el extremo derecho de el diagrama de fases, normalmente por debajo de donde la presión de colapsado se hace prácticamente constante. La fase gaseosa se presenta a presiones superficiales bajas, $\tilde{\gamma} < 0.5$ mN/m, lo que hace difícil de determinar la línea de coexistencia entre las fases LE+G y LC+G.

Nuestro diagrama de fases, muestra un número mayor de fases que el reportado por Mei-Wei Tsao. Nosotros utilizamos un pH $\simeq 7$, mientras Mei-Wei Tsao reporta haber utilizado un pH=2 en la subfase. Es bien conocido que el pH tiene un efecto marcado en las isoterms [31], así que es posible que el pH utilizado por nosotros aparezcan fases que a un pH=2 son inhibidas.

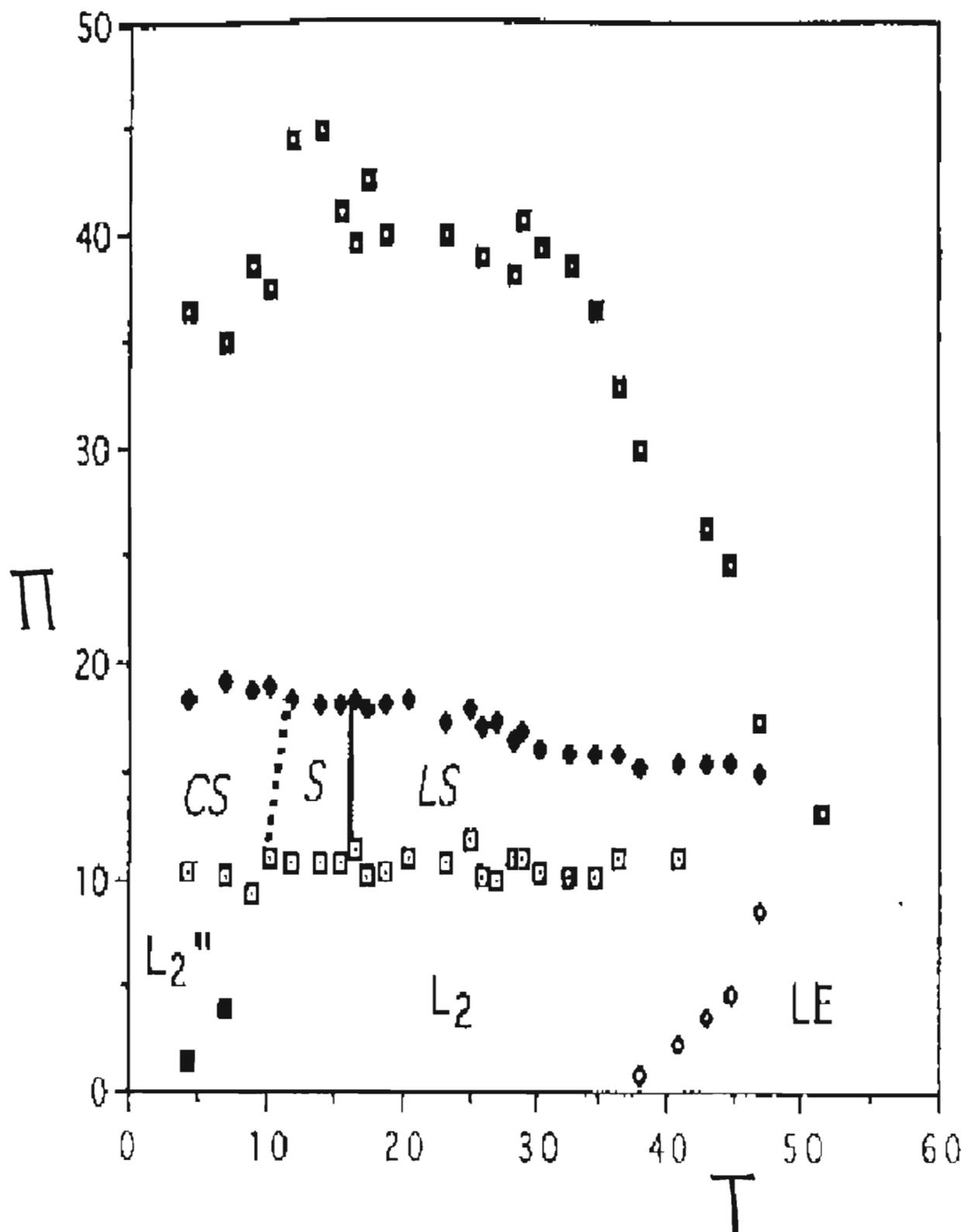


Figura 4.11: Diagrama de fases, Π - T , de Methyl Octadecanoato, (Adaptada de la ref. [2]).

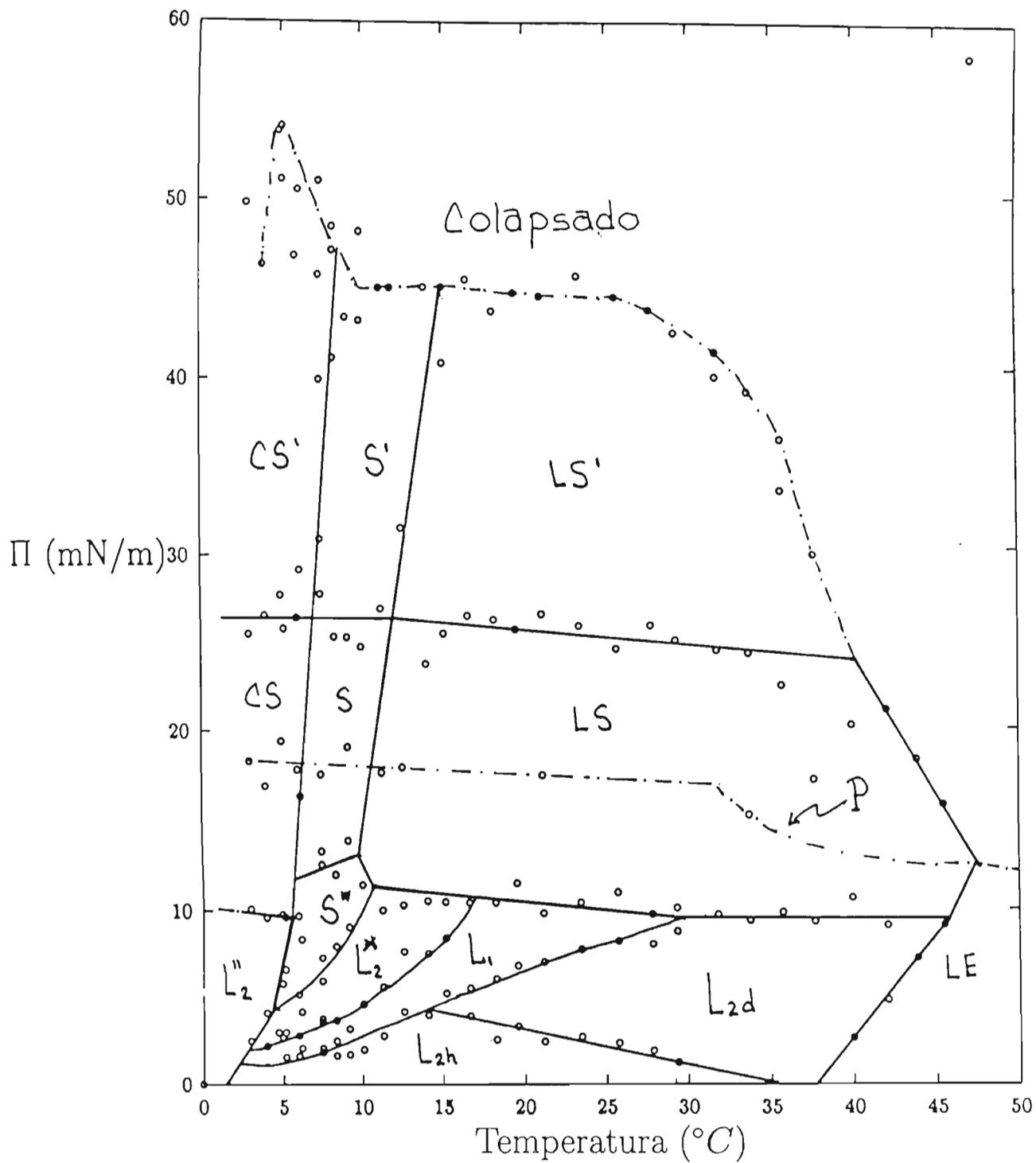


Figura 4.12: Diagrama de fases, Π -T, de Methyl Octadecanoato.

4.3.2 Ethyl Octadecanoato

A continuación presentamos la Figura 4.13, el cual contempla el diagrama de fases reportado por Mónica Lundquist [12] para 18EO. En esta figura se muestran fases localizadas en grandes regiones: estas son las fases CS, S' , LS' , S, LS, L'_2 y E (L_1 ó LE). La región comprendida por arriba de las fases S' y LS' , y las líneas formadas por los símbolos de círculos abiertos y cruces, es una región de multicapas [11]. La línea denotada por la letra "P", ha sido interpretada por Lundquist [12] como una línea de colapsado parcial, debido principalmente a que es una continuación de la línea de colapsado, que limita la fase LE por arriba, casi a una presión constante $\Pi \simeq 12.5$ mN/m, y penetra a la región comprendida por la fase LS. Lundquist sugiere que sobre la línea de precolapsado, algunas moléculas son expulsadas de la monocapa, sin que el sistema llegue a formar multicapas. En esta figura, las dos curvas superiores encierran regiones que corresponden a la formación de multicapas. Nosotros no trataremos la formación de multicapas.

En la Figura 4.14, presentamos el diagrama de Fases determinado a partir de nuestras isotermas. La forma general de nuestro diagrama es muy similar al de Lundquist. Aquí nosotros encontramos prácticamente las mismas fases, excepto en la región que Lundquist denota como la fase L'_2 ; nosotros encontramos que esta región está constituida por un mayor número de fases, estas son la S^* , L_2^* , L'_1 , la L_{2h} y la L_{2d} .

Otra diferencia entre nuestro diagrama de fases y el de Lundquist se presenta en la línea de equilibrio que delimita la fase LS en la parte inferior. Aquí nosotros encontramos que esta línea, por la parte izquierda, comienza a una presión de ~ 15 mN/m, mientras que Lundquist determina su inicio a ~ 12.5 mN/m. Sin embargo, hay dos cambios de pendiente muy marcados: el primero a aproximadamente 10°C y 15 mN/m en nuestro caso, y a 9°C y 12 mN/m en el caso de Lundquist. Nosotros encontramos que este cambio de pendiente se debe a que se forma un punto "triple": ahí se unen tres líneas de equilibrio entre las fases LS, S^* y L_2^* ; nosotros pudimos determinar la línea de equilibrio entre las fases S^* y L_2^* , mientras que Lundquist no la presenta. El segundo cambio de pendiente ocurre, en nuestro caso, a una temperatura de $\sim 23^\circ\text{C}$ y 11 mN/m, mientras en el diagrama de fases de Lundquist este cambio de pendiente se aprecia a $\sim 25^\circ\text{C}$ y 10 mN/m. Nuestro diagrama de fases nos indica que este segundo cambio de pendiente en esta línea de equi-

librio, se debe meramente a la formación de otro punto “triple”, ahora con las fases LS, L'_1 y L_{2d} . Sin embargo, no es claro que en el otro punto triple formado por las fases LS, L_2^* y L'_1 , se produzca un cambio de pendiente en la línea de equilibrio que limita las fases LS por la parte inferior.

Por otro lado, para la asignación de las fases se siguió el mismo razonamiento descrito para el diagrama de fases del 18MO. Nuevamente el pH utilizado es de ~ 7.0 , ésta puede ser una de las razones por la que nosotros observamos con mayor claridad las transiciones entre las fases S^* y L_2^* , L_2^* y L'_1 , L_{2h} y L_{2d} , L'_1 y L_{2d} , L'_1 y L_{2h} ; esto nos permitió determinar las líneas de equilibrio correspondientes a estas fases. Por su parte, M. Lundquist utilizó un pH=2 en la subfase.

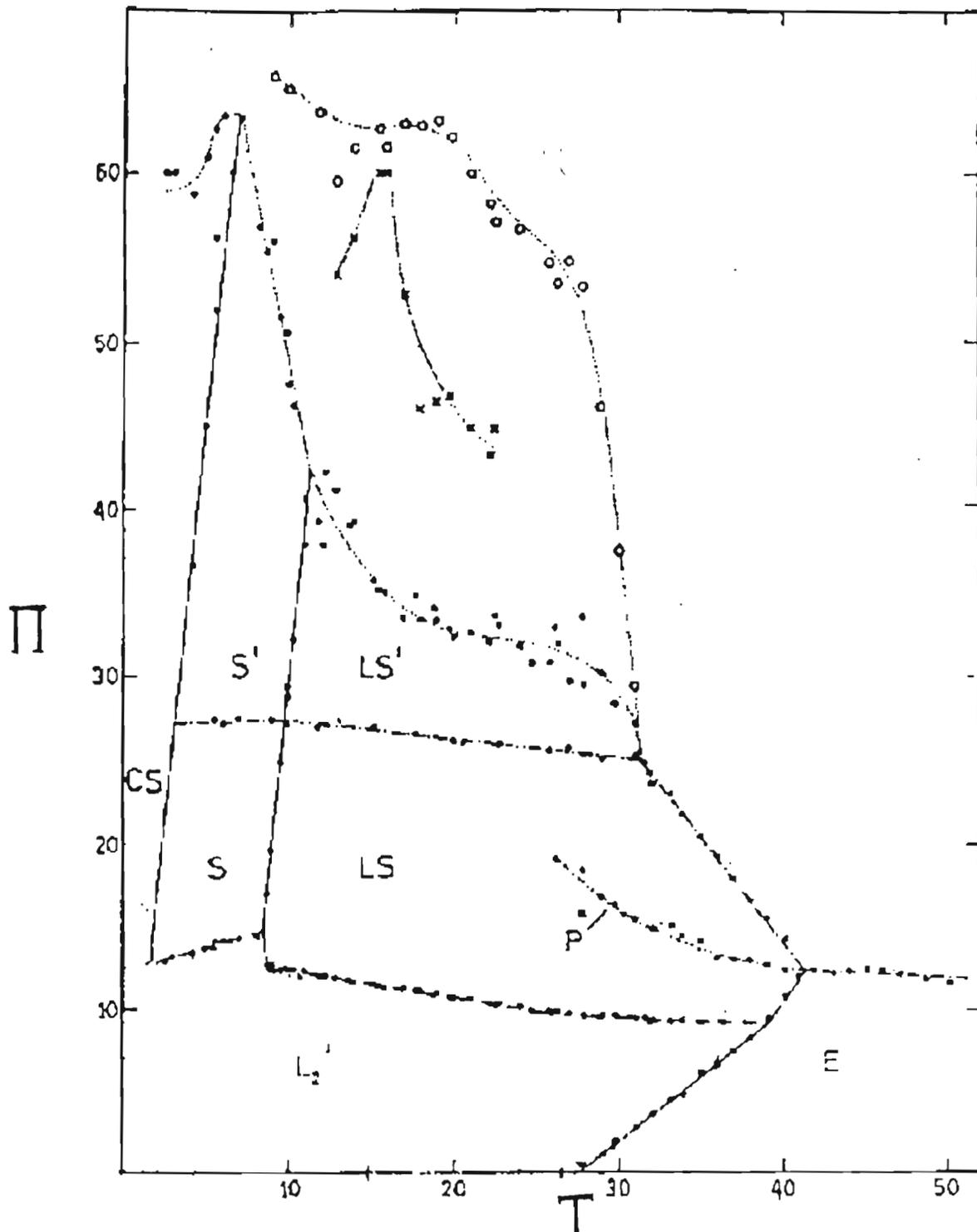


Figura 4.13: Diagrama de fases, Π - T , de Ethyl Octadecanoato, reportado por Mónica Lundquist (Adaptada de la ref. [12]).

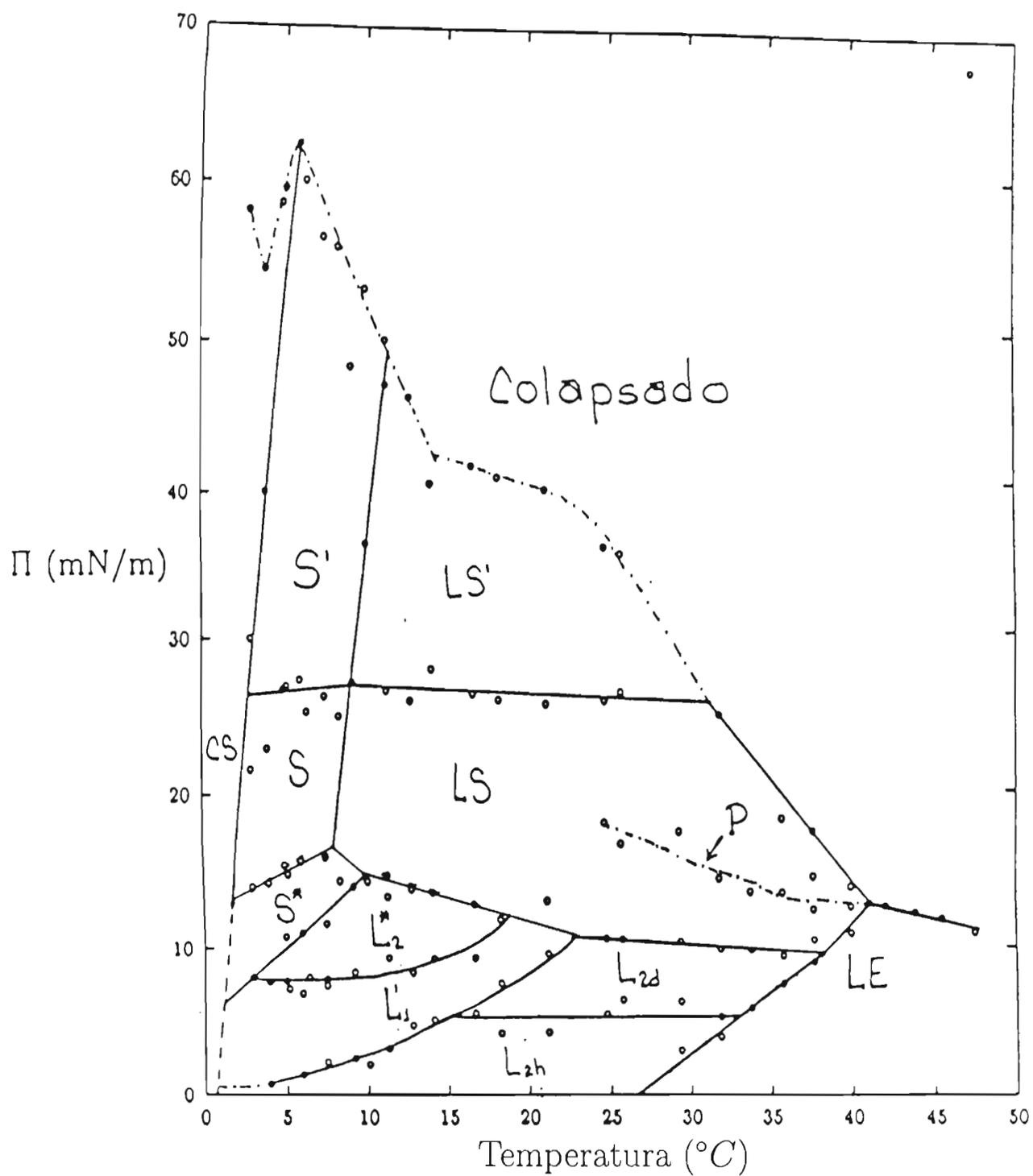


Figura 4.14: Diagrama de fases, Π -T, de Ethyl Octadecanoato.

4.3.3 Propyl Octadecanoacto

En la Figura 4.15, presentamos el diagrama de fases que obtuvimos para la molécula 18PO. Como se puede observar, la forma general del diagrama es muy similar a los diagramas de 18MO y 18EO. También las fases presentes son las mismas que las obtenidas para 18MO. En este diagrama la línea de precolapsado se vuelve a extender a lo largo del intervalo de temperaturas, a través de las fases CS, S y LS. En este diagrama no obtuvimos evidencia de la línea de equilibrio entre las fases CS y L''_2 ; quizás es necesario hacer mediciones a $T < 3^\circ\text{C}$ para observar esta transición, lo cual se hace difícil debido a la condensación de la humedad del medio ambiente sobre el equipo, y a la pérdida de calor del equipo mismo con el medio ambiente que dificulta el control de temperatura.

El diagrama de 18PO muestra que la fase LE coexiste con tres fases condensadas, esto es, con las fases LS, L_{2d} y L_{2h} , a diferencia de 18MO, donde la fase LE sólo coexiste con las fases LS y L_{2d} , mientras que la L_{2h} coexiste únicamente con la fase gaseosa (G). Esto se debe a que la línea de equilibrio entre las fases L_{2d} y L_{2h} se corre a presiones superficiales más altas y se mantiene prácticamente paralela al eje de la abscisa. Además, detectamos la presencia de la línea de precolapsado "P", la cual solo penetra un poco en la fase LS.

Por otro lado, se puede apreciar que el área que corresponde a las fases L_{2d} y L_{2h} se reduce para 18PO, comparada con el área ocupada por estas fases en el diagrama de fases de 18MO, o por el área ocupada por la fase L_2 en el caso de 18MO, o por el área ocupada por la fase L_2 en el caso de 18EO. Esto es debido principalmente a que la fase líquida LE, aparece a temperaturas más bajas conforme aumenta el tamaño de la cabeza polar. También, es notorio como la línea de colapsado aparece a presiones más bajas, haciendo que el área ocupada por las fases disminuya, sobre todo el área de las fases superiores; CS' , S' , LS' , CS, S, y LS.

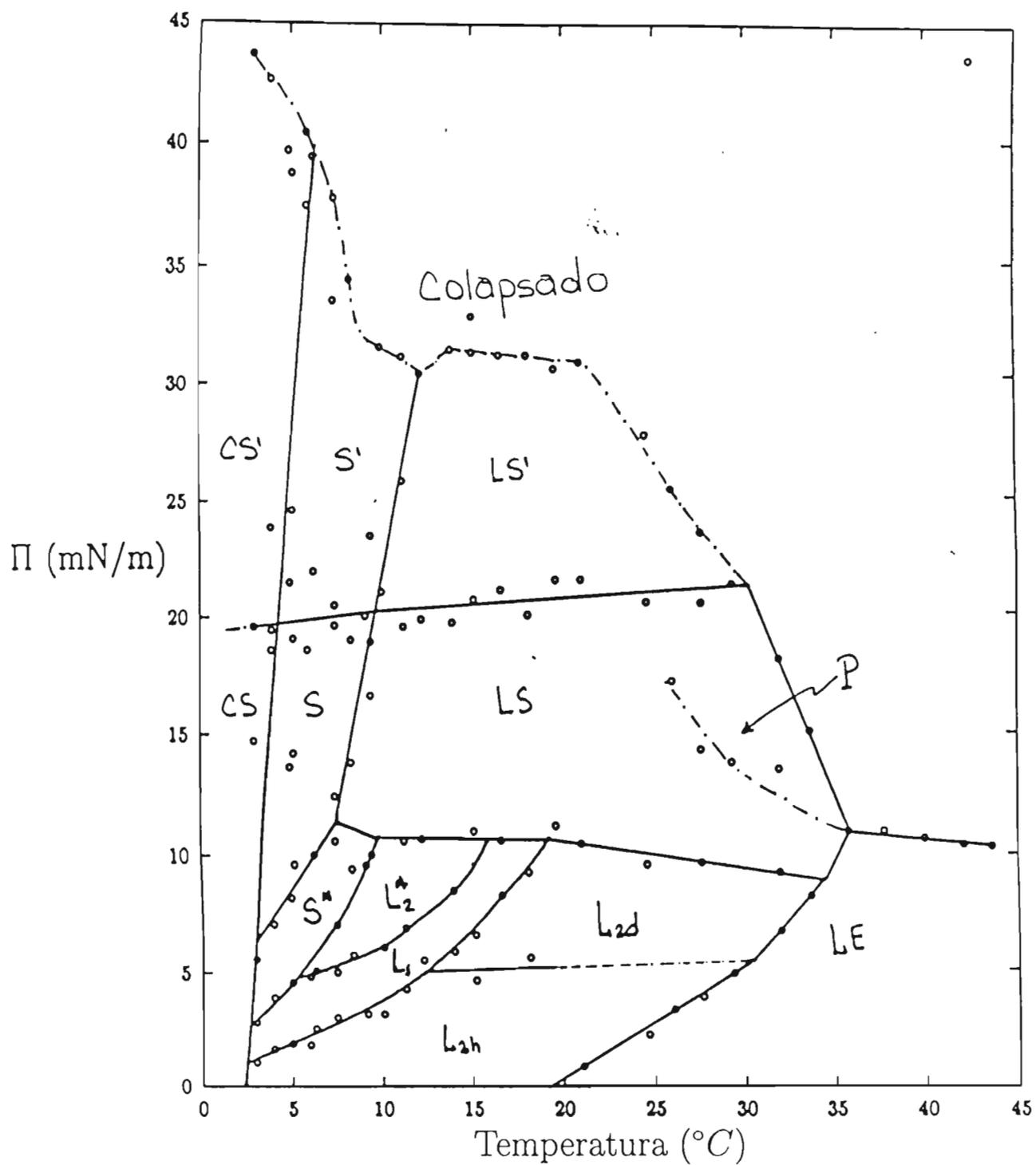


Figura 4.15: Diagrama de fases, Π -T, de Propyl Octadecanoato.

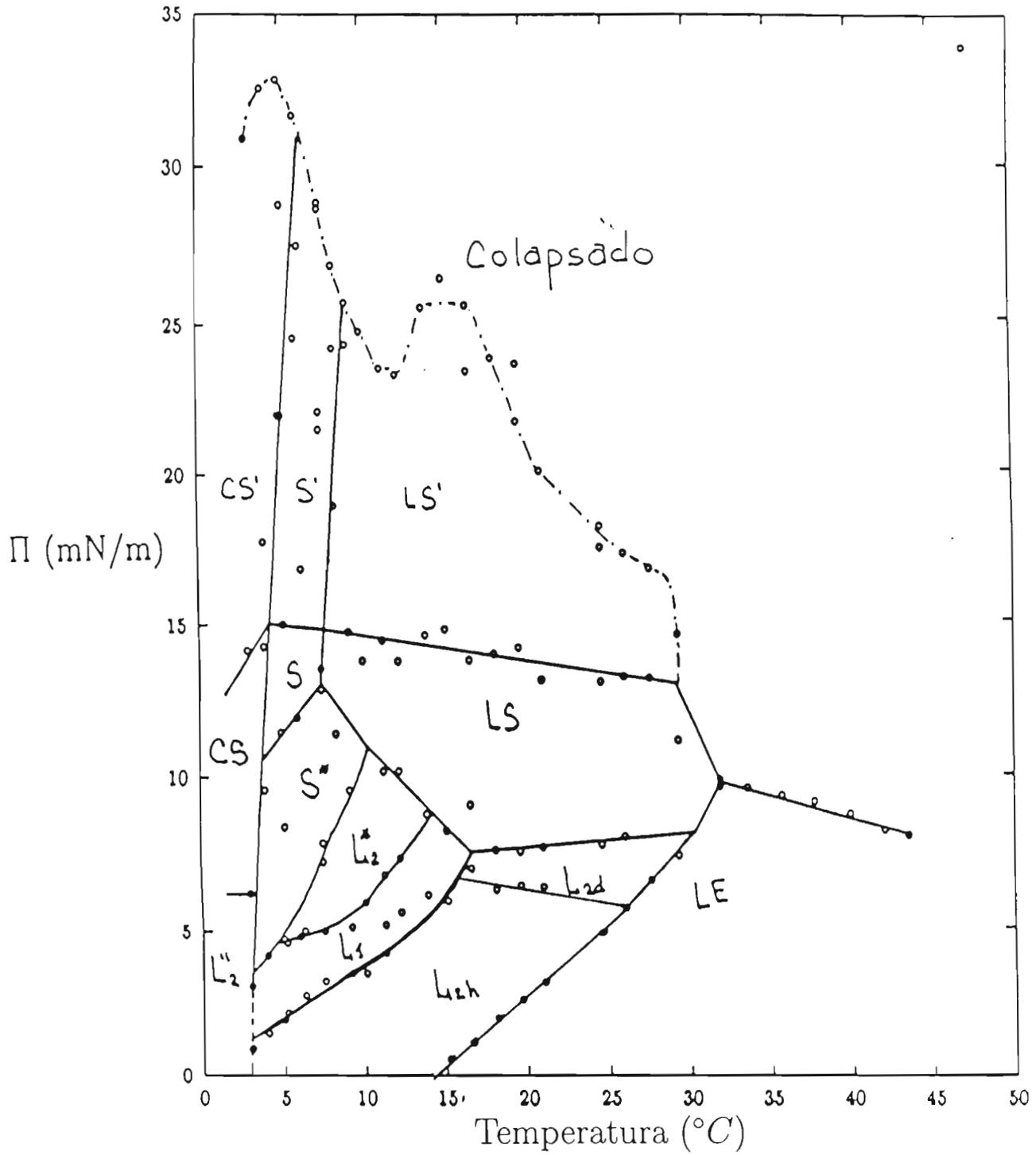


Figura 4.16: Diagrama de fases, Π -T, de Butyl Octadecanoato.

4.4 Texturas de Monocapas de Langmuir de Esteres, en la Interfase *aire/agua*

A continuación mostramos imágenes de algunas fases que se presentan en las monocapas de Langmuir. Estas imágenes fueron obtenidas por microscopía de fluorescencia y de luz polarizada, técnica descrita en la sección 3.3. No pretendemos hacer un estudio exhaustivo de cada una de las fases que constituyen los diagramas de fases, sólo presentamos estas imágenes para tener una idea general de la textura de algunas de ellas, principalmente de las fases condensadas que se encuentran en coexistencia con las fases LE y G, las cuales son fáciles de visualizar por esta técnica. Además, es posible determinar si en la fase LC las moléculas están inclinadas con respecto a la superficie del agua.

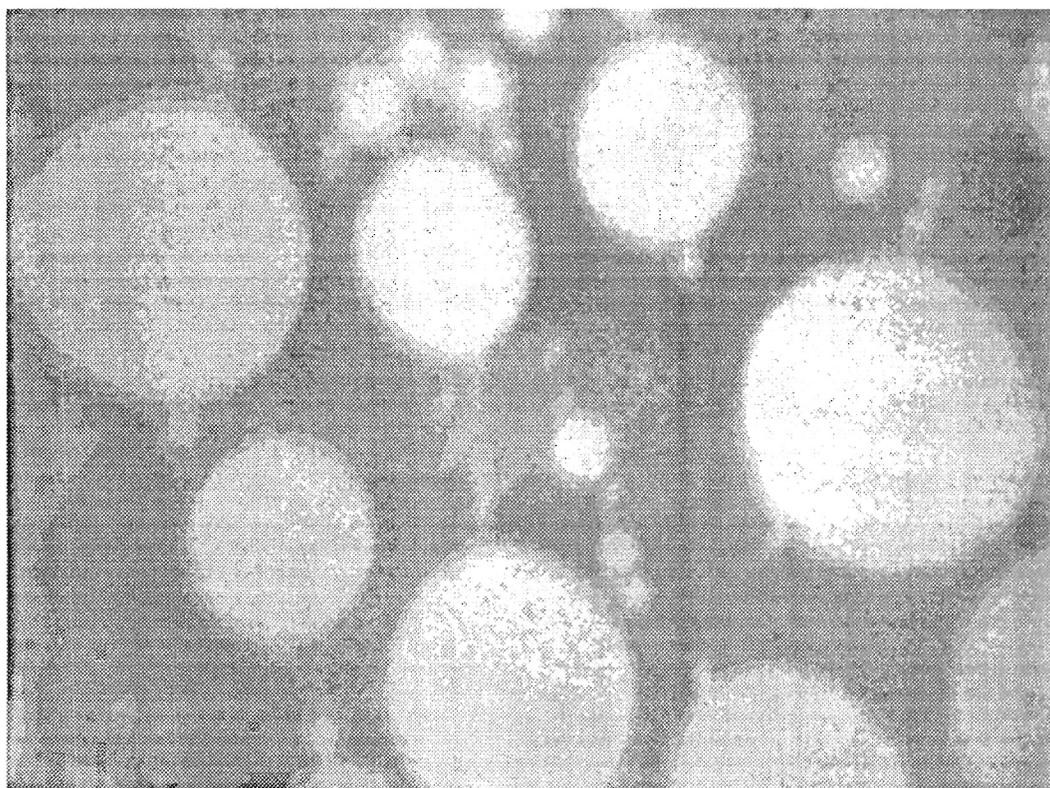


Figura 4.17: Imagen mostrando coexistencia entre la fase LC+LE. La fase LC se ve oscura y la fase LE son los dominios blancos. De acuerdo a nuestro diagrama de fases, la fase LE no debería observarse, pero se sabe que la fase LE puede permanecer en forma metaestable a temperaturas muy bajas [32].

La Figura 4.17, representa la coexistencia de las fases LC y LE. Para esta imagen se utilizó una muestra de 18EO, a una área de $\sim 37 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ y a una temperatura $T=20.3^\circ\text{C}$. Aquí la fase LE representa la región blanca y la fase LC la obscura. Este contraste se debe a que las moléculas fluorescentes se distribuyen preferencialmente en la fase LE lo cual da una alta concentración de las moléculas en esta fase, mientras que en la fase LC la densidad de esta es menor.

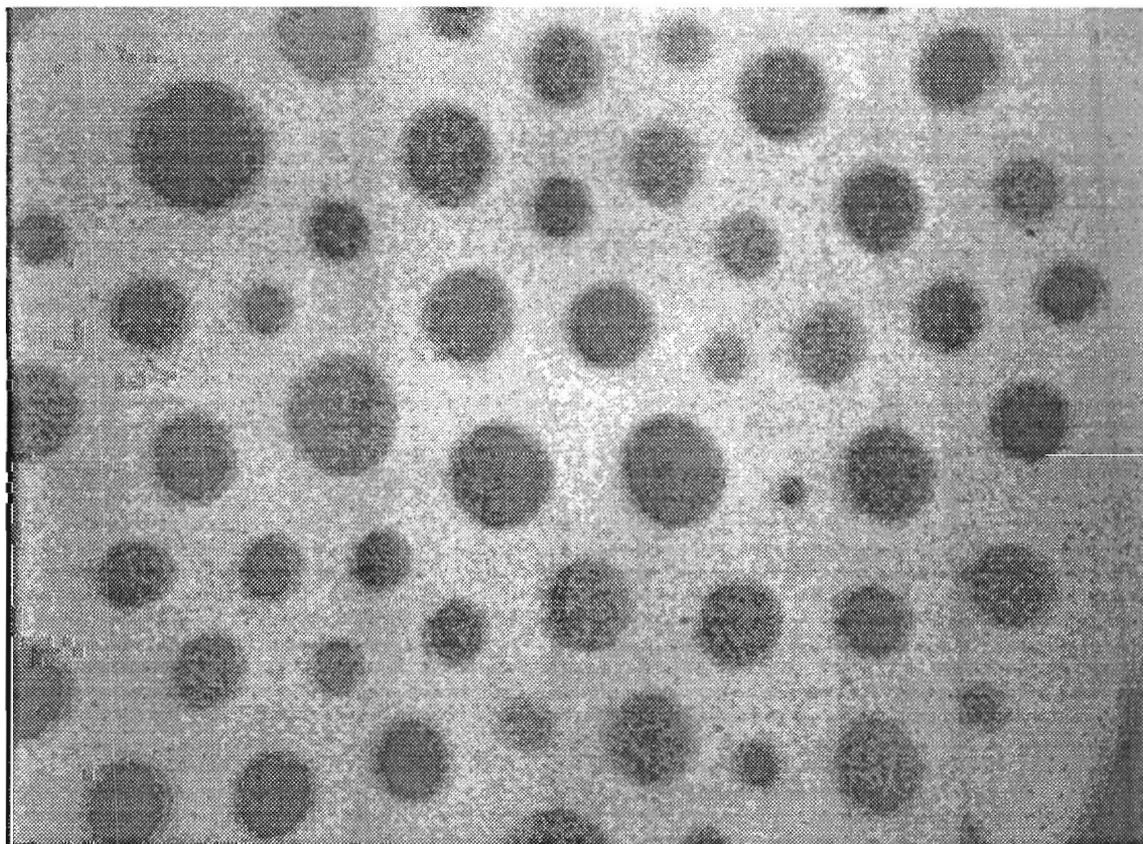


Figura 4.18: Imagen de 18PO, dentro de una área de $\sim 30 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ y a una temperatura de 20.3°C .

La Figura 4.18, corresponde a una imagen obtenida a una área de $\sim 30 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$. Aquí se observó que la monocapa es bastante fluida, pues al mover el *trough* para observar otra región, la superficie con la monocapa se mueve bastante, por lo cual pensamos que la imagen corresponde a la coexistencia de las fases LE+G. Aquí el contraste se debe a que la molécula

fluorescente se encuentra en mayor cantidad en la fase LE. Además ocurre un “enfriamiento” de la fluorescencia, debido a que las moléculas fluorescentes se encuentran posiblemente acostadas sobre el agua en esta fase, impidiendo o reduciendo la intensidad de la fluorescencia [33].

Si se aumenta la concentración de moléculas, la fase gaseosa desaparece y el campo de visión con el microscopio queda totalmente en blanco, debido a que comienza la fase líquido expandido puro, LE. Esta imagen no se presenta en el presente trabajo. Si continuamos aumentando la concentración, el sistema pasa a la coexistencia de la fase LE con una de las fases LC.

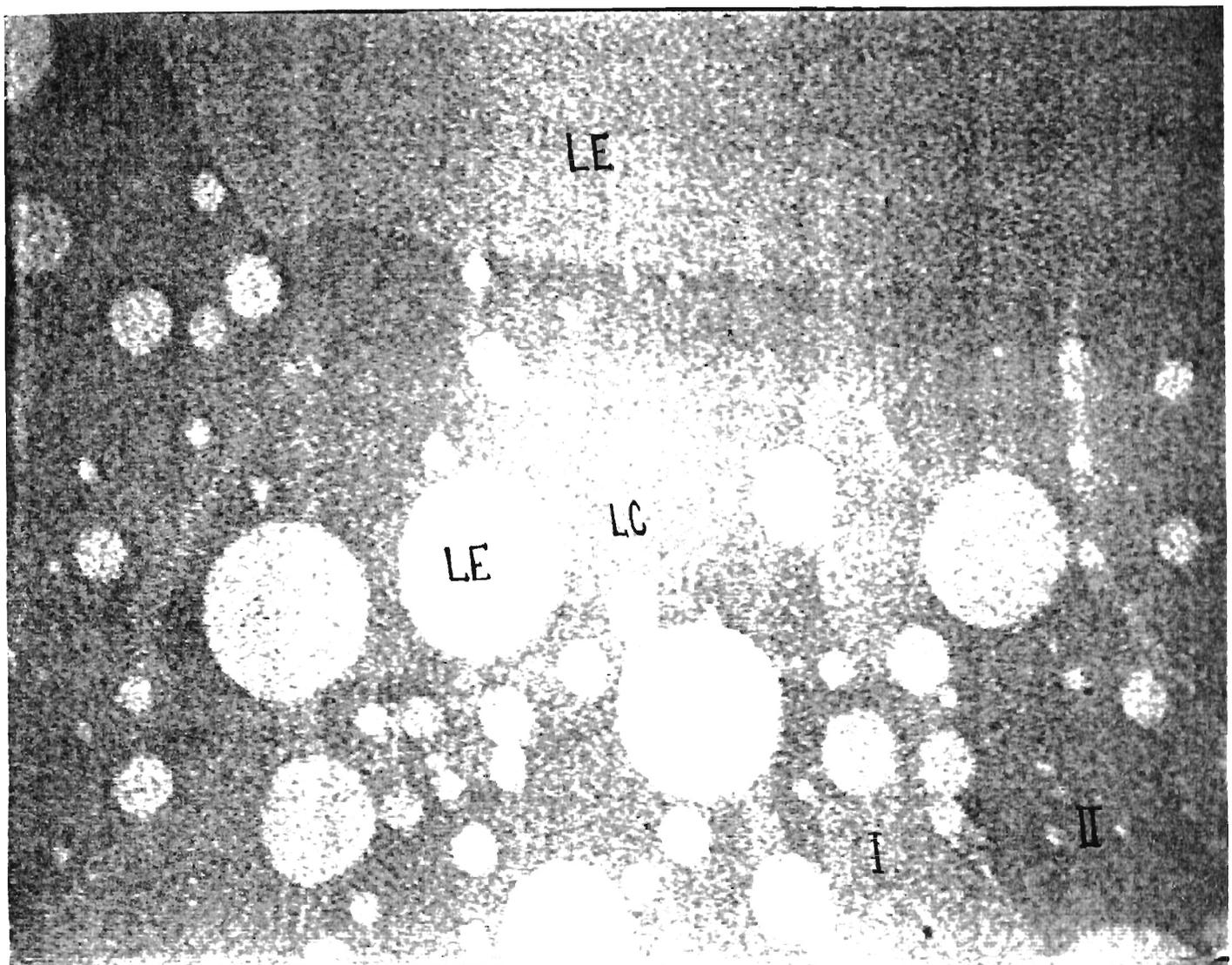


Figura 4.19: Imagen de 18EO, a una área de $\sim 30 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ y una temperatura de 20.3°C . Aquí, coexisten las fases LC y LE.

Note que en la fase LC existen regiones con diferente intensidad de fluorescencia. En la parte inferior de la imagen denotamos dos de estas regiones como I y II.

Por otro lado, cuando se usa luz polarizada es posible observar textura de las fases LC donde las moléculas estén inclinadas con respecto a la superficie del agua, como se muestra en la Figura 4.19.

Aquí, las regiones forman una especie de mosaico, cada una delimitada por defectos, debido principalmente a un cambio de orientación de las moléculas con respecto del ángulo de incidencia de la luz polarizada. La imagen nos muestra una región donde coexisten las fases LC y LE. La fase LE cubre la parte superior de la imagen, además, de los dominios circulares blancos. La fase LC cubre el resto de la imagen. Puede apreciarse que en la fase LC hay regiones más claras que otras, esto se debe a que la orientación de las moléculas con respecto del haz del laser es diferente en estas regiones, por lo que podemos decir que en esta fase LC las moléculas se encuentran inclinadas con respecto a la superficie del agua. De acuerdo a nuestro diagrama de fases (ver Figura 4.14), esta fase es la L_{2h} .

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas

Se ha presentado un estudio experimental de isotérmicas, diagramas de fase, e imágenes de algunas fases, de cuatro esteres de cadena larga (18 carbonos en la cadena), variando el tamaño de la cabeza polar.

Entre los resultados más importantes de este trabajo, es el hecho de que los diagramas de fases tienen un corrimiento hacia presiones superficiales y temperaturas menores, conforme aumenta el tamaño de la cabeza polar. Al aumentar el tamaño de la cabeza polar aumenta también el peso molecular, normalmente se había observado el efecto contrario al observado en el presente trabajo. El comportamiento termodinámico de estos sistemas, depende en gran parte de las interacciones de la cadena hidrofóbica de la molécula. Una posible explicación del comportamiento observado en los sistemas estudiados, es que la sección transversal de las moléculas aumenta, debilitando la interacción de las cadenas lo cual puede inducir, por un lado, al colapsado a presiones superficiales más bajas, y por el otro lado, a la presencia de la fase líquida a temperaturas más bajas, aún cuando el peso molecular aumenta.

Existen diagramas de fase reportados para dos de las moléculas que estudiamos, i.e., 18MO y 18EO. Sin embargo, en ambos casos nosotros encontramos una riqueza de fases mayor a la reportada en la literatura. Es posible que la diferencia de nuestros resultados con respecto a los reportados en la literatura, se deba a los pH's tan diferentes, utilizamos un $\text{pH} \sim 7.0$, con respecto a los trabajos reportados, los cuales utilizaron un $\text{pH} = 2$ en la subfase. Pues es conocido que el pH tiene una influencia marcada en la forma de las isotermas, lo cual puede incluso inducir a la aparición o desaparición de algunas fases.

Es importante continuar con el estudio de estos sistemas, ya que hasta la fecha no existe un diagrama de fases completo para un sola molécula anfifílica

En nuestro caso particular, nuestro estudio puede continuarse enfocándose al estudio de las texturas de cada una de las fases del diagrama de fases, por medio de microscopía de fluorescencia y de luz polarizada y microscopía en ángulo de Brewster. A nivel molecular, sería importante tratar de investigar directamente el arreglo molecular de cada una de las fases, por medio de microscopía de fuerza atómica.

Apéndice A

Isotermas 18MO

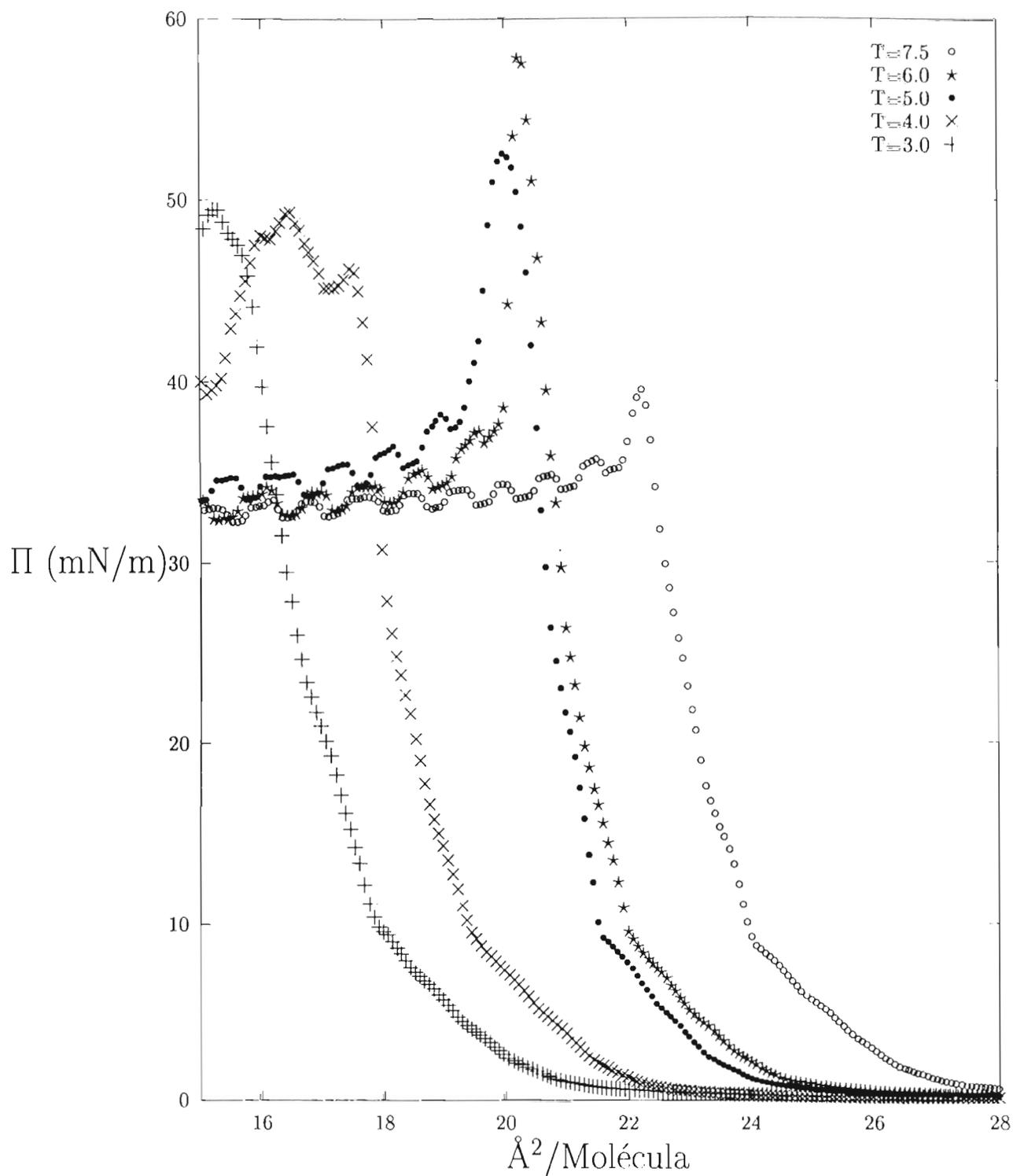


Figura A0: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Methyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 3.0°C y 7.5°C .

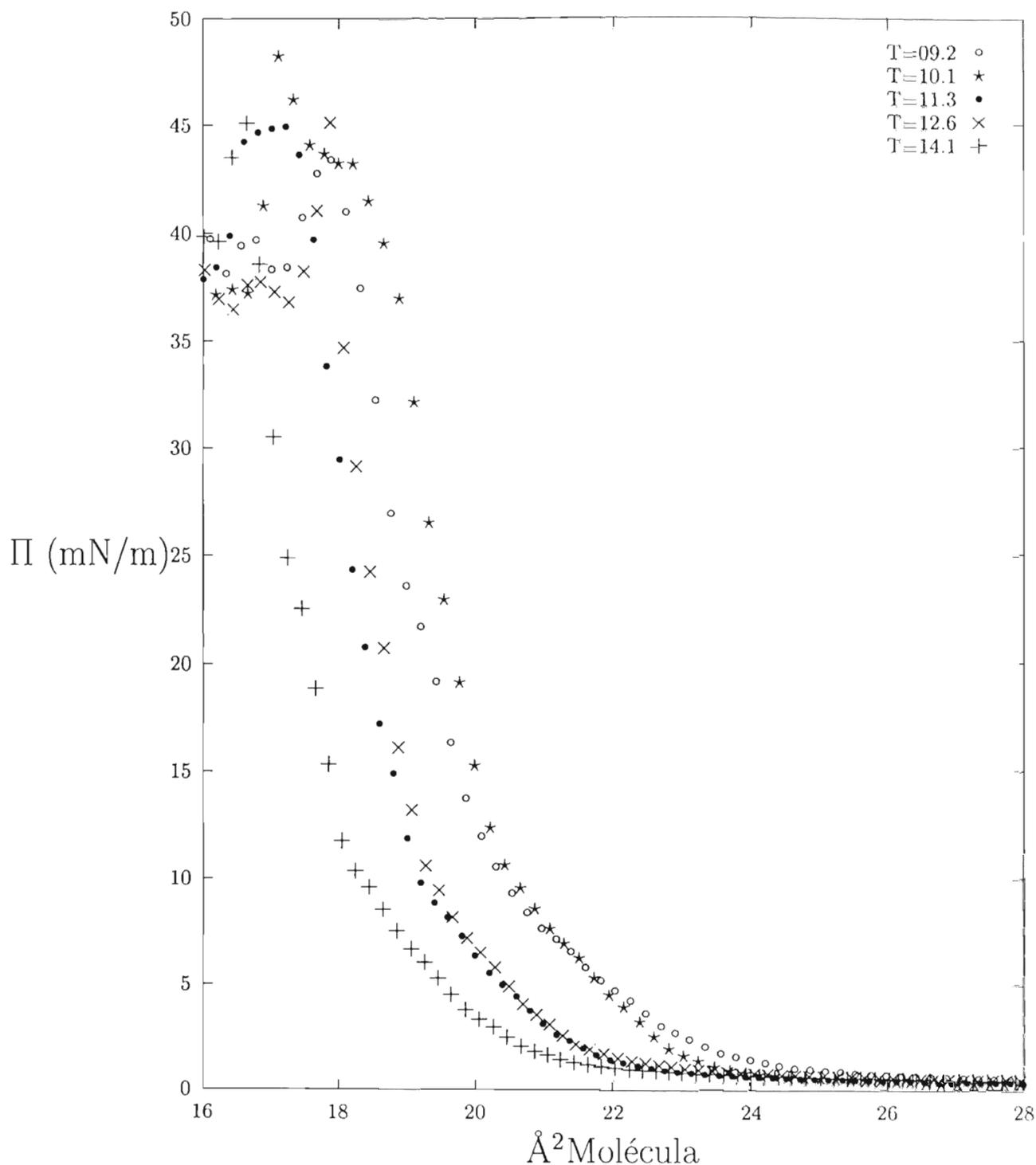


Figura A1: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Methyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 9.2°C y 14.1°C

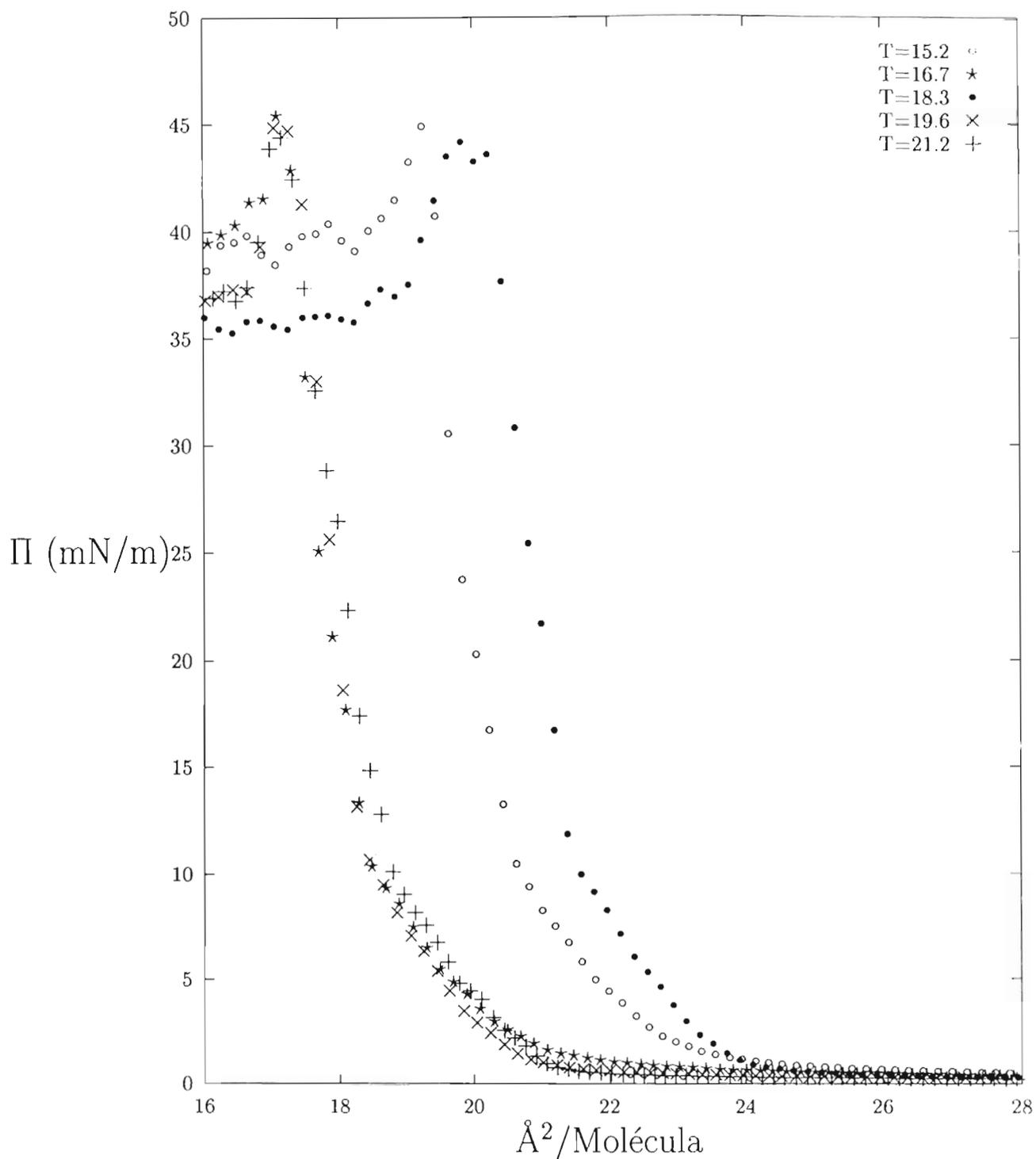


Figura A2: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Methyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 15.2°C y 21.2°C.

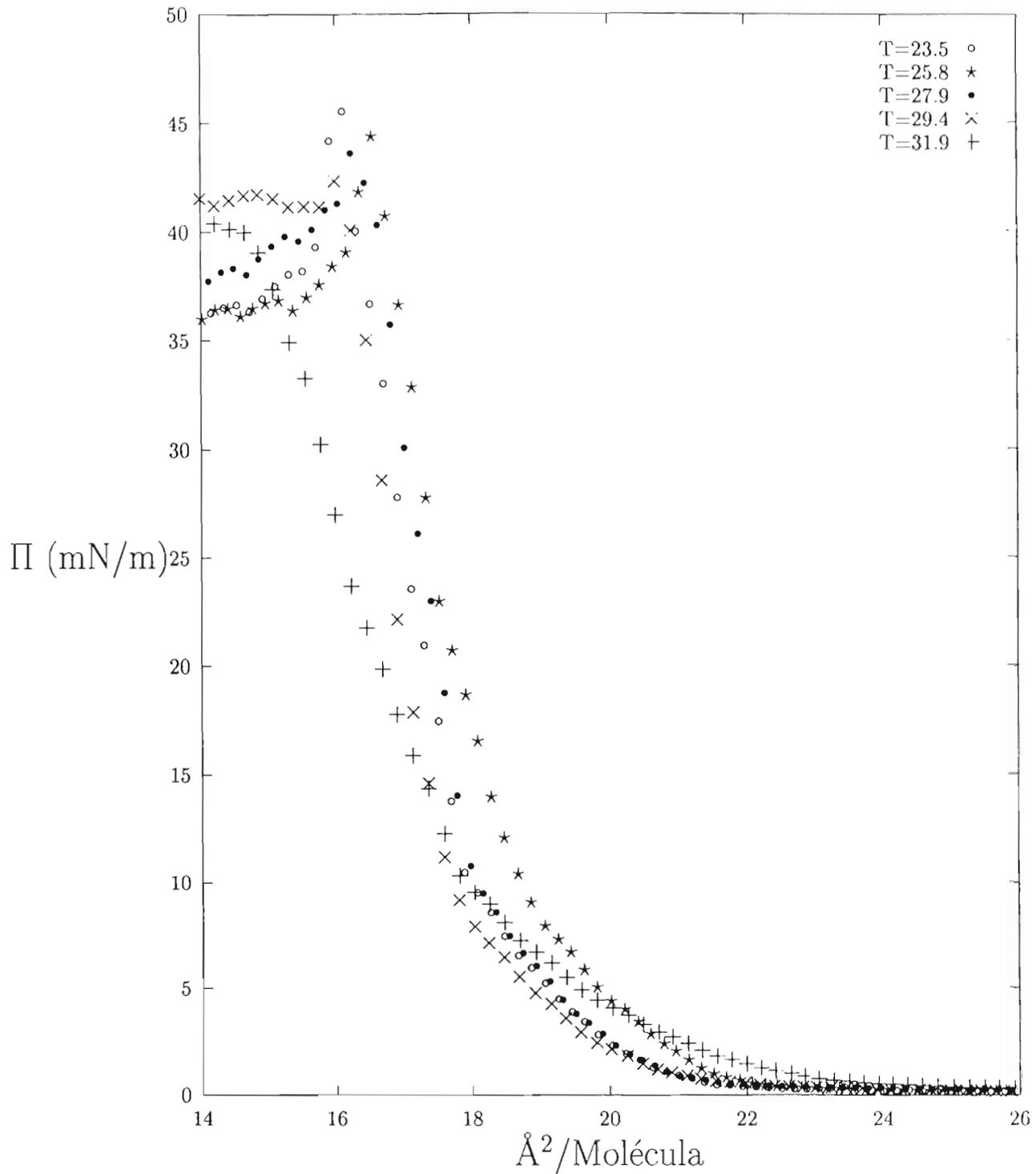


Figura A3: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Methyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 23.5°C y 31.9°C

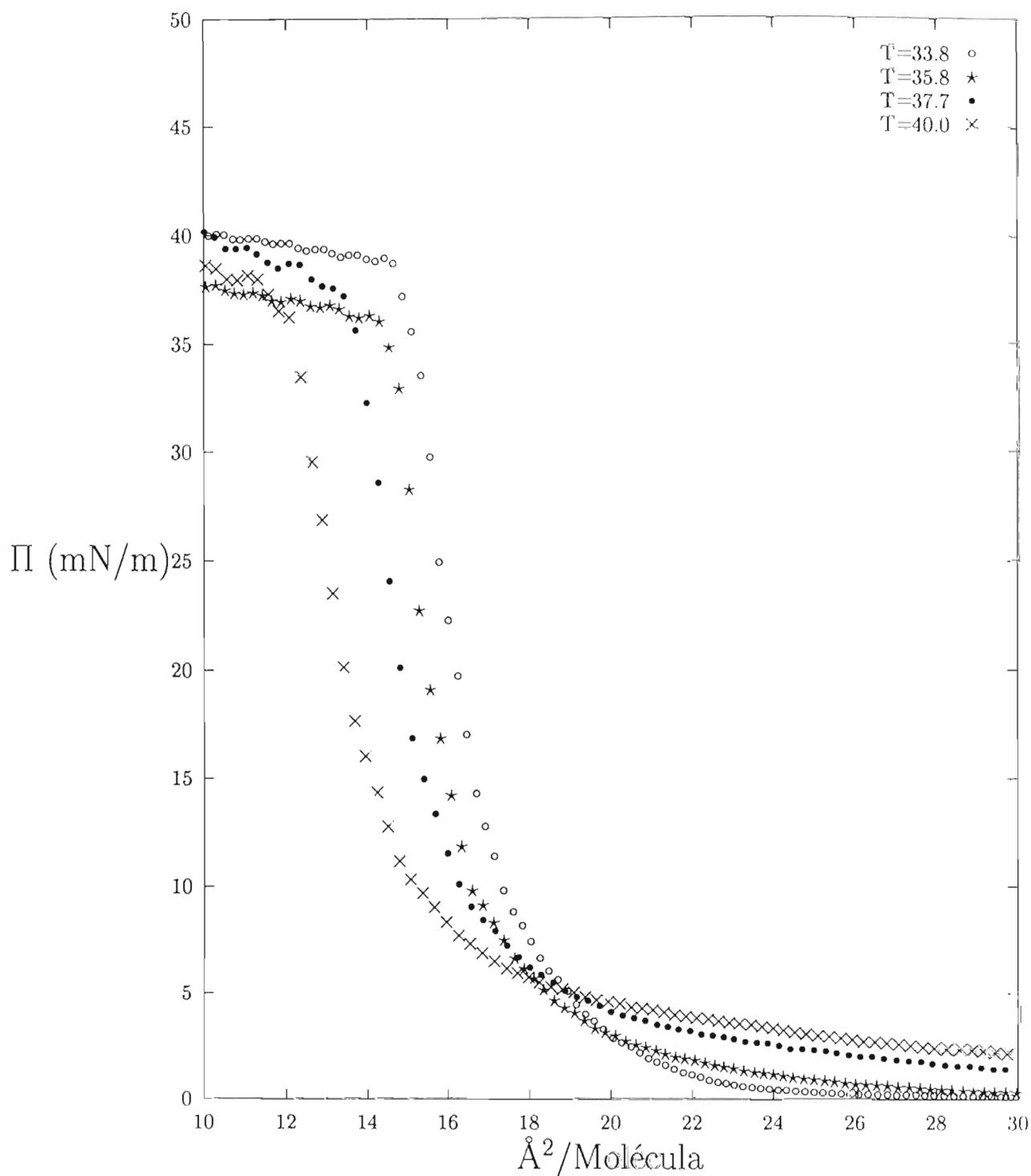


Figura A4: Isothermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Methyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 33.8°C y 40.0°C .

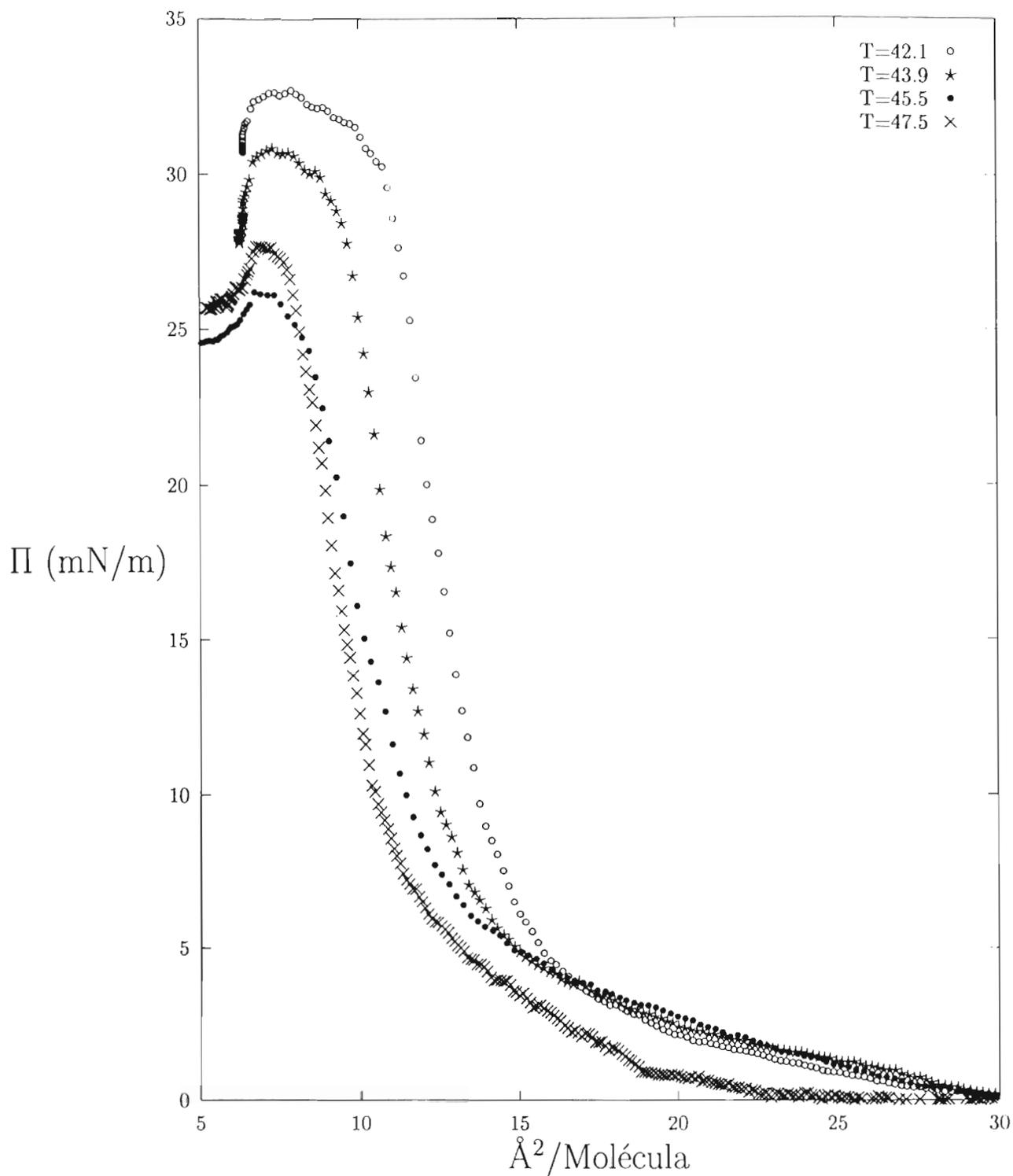


Figura A5: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Methyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 42.1°C y 47.5°C

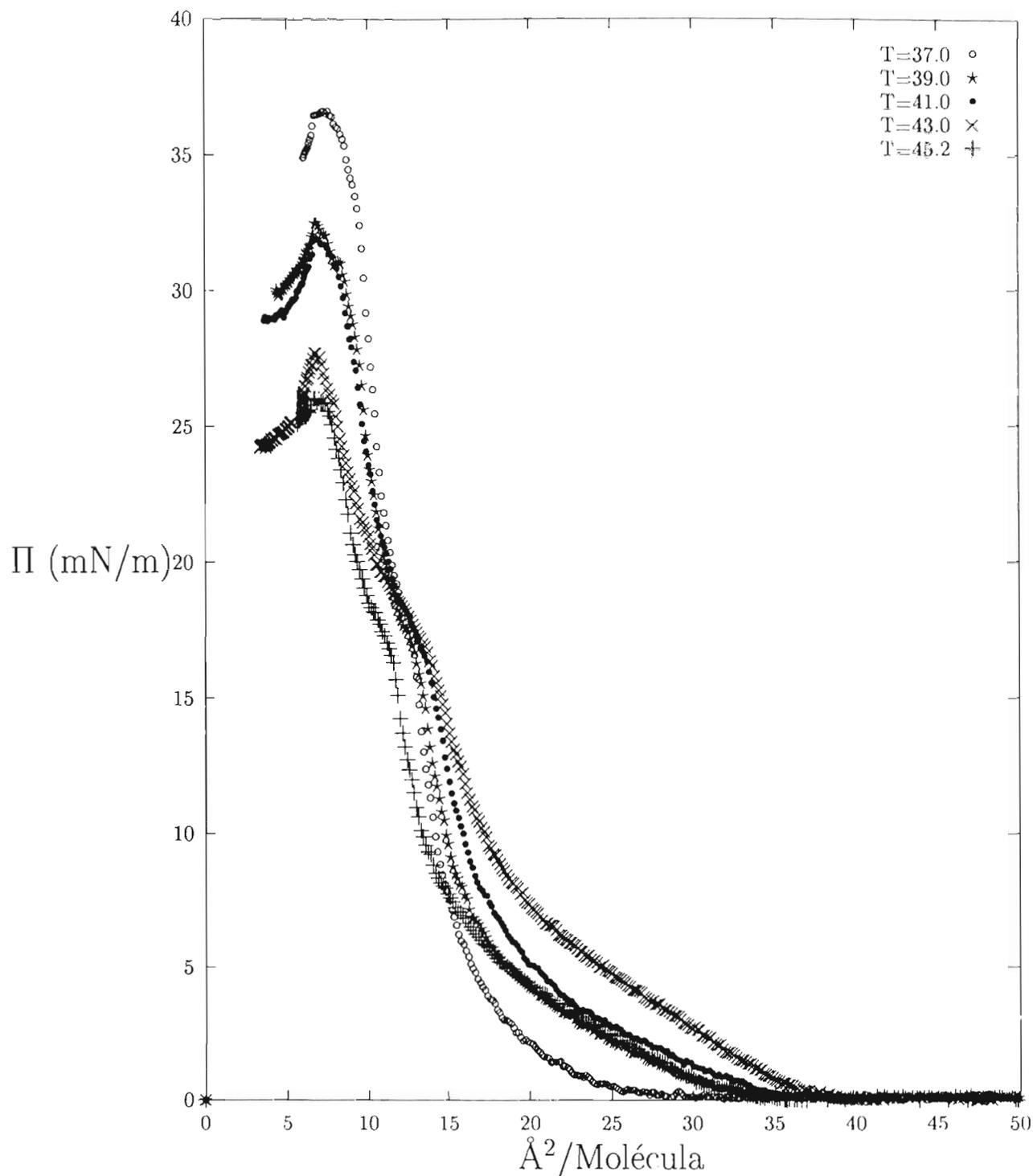


Figura A6: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Methyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 37.0°C v 45.2°C .

Apéndice B

Isotermas 18EO

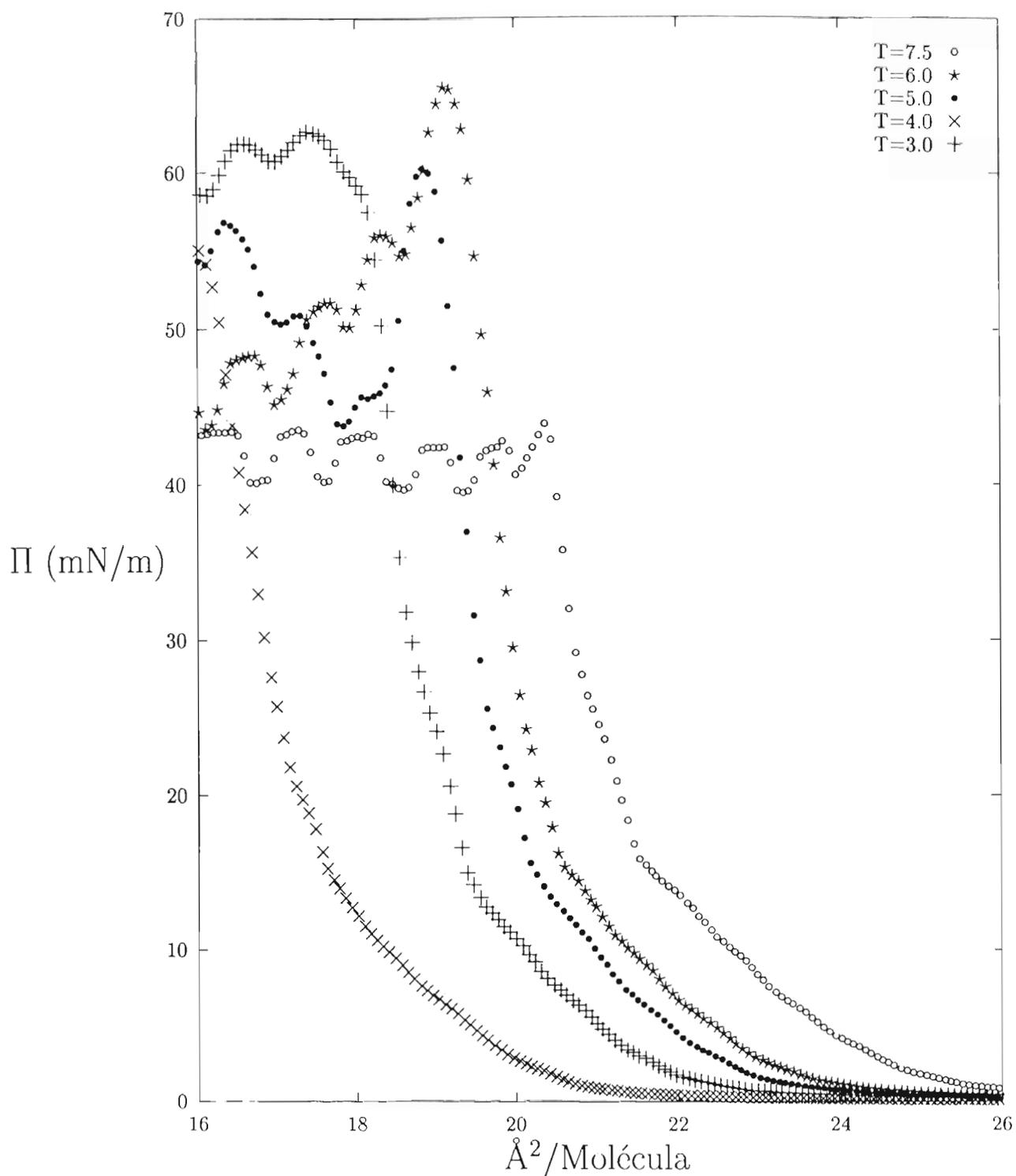


Figura B0: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Ethyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 3.0°C y 7.5°C .

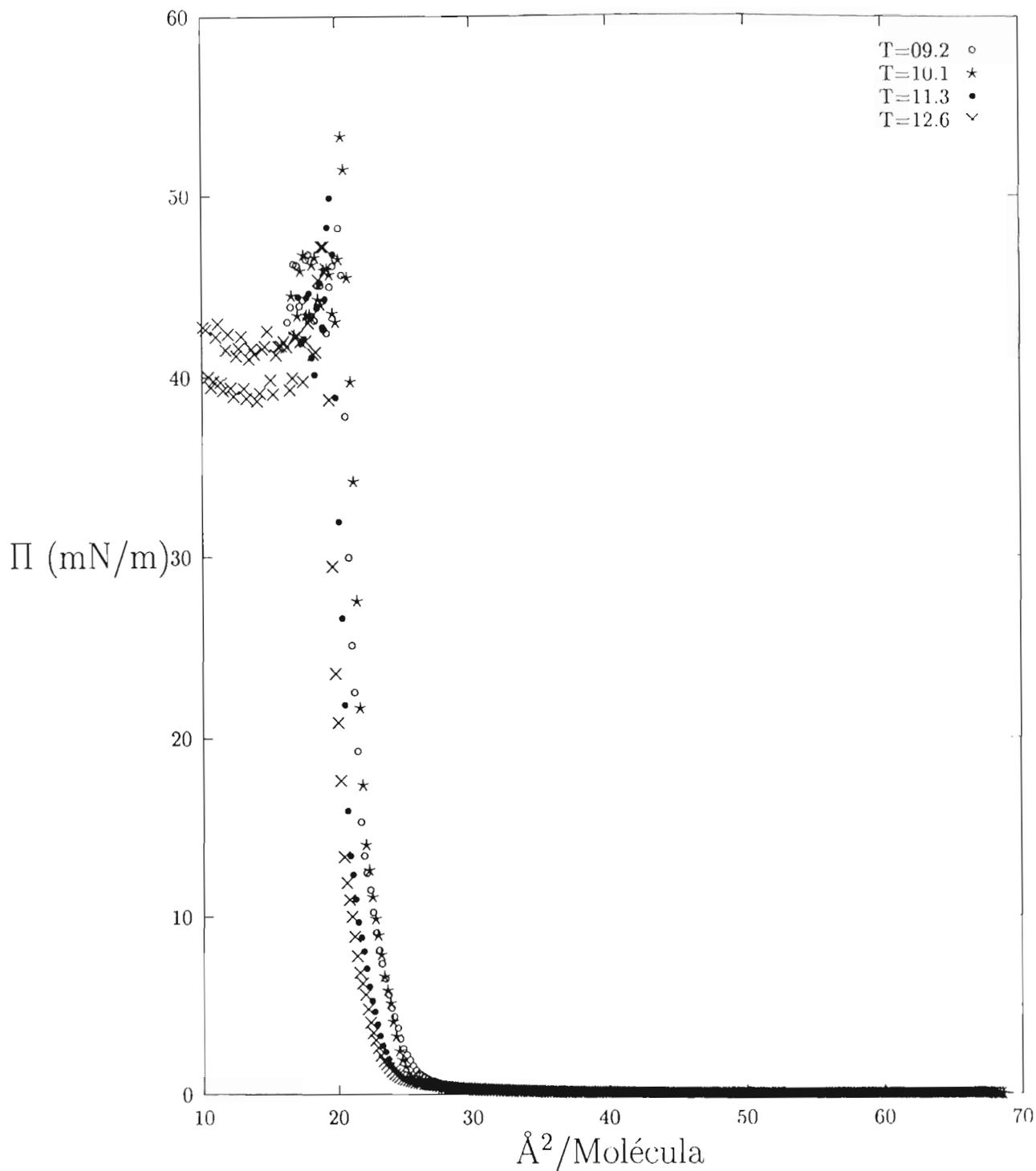


Figura B1: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Ethyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 9.2°C y 12.6°C .

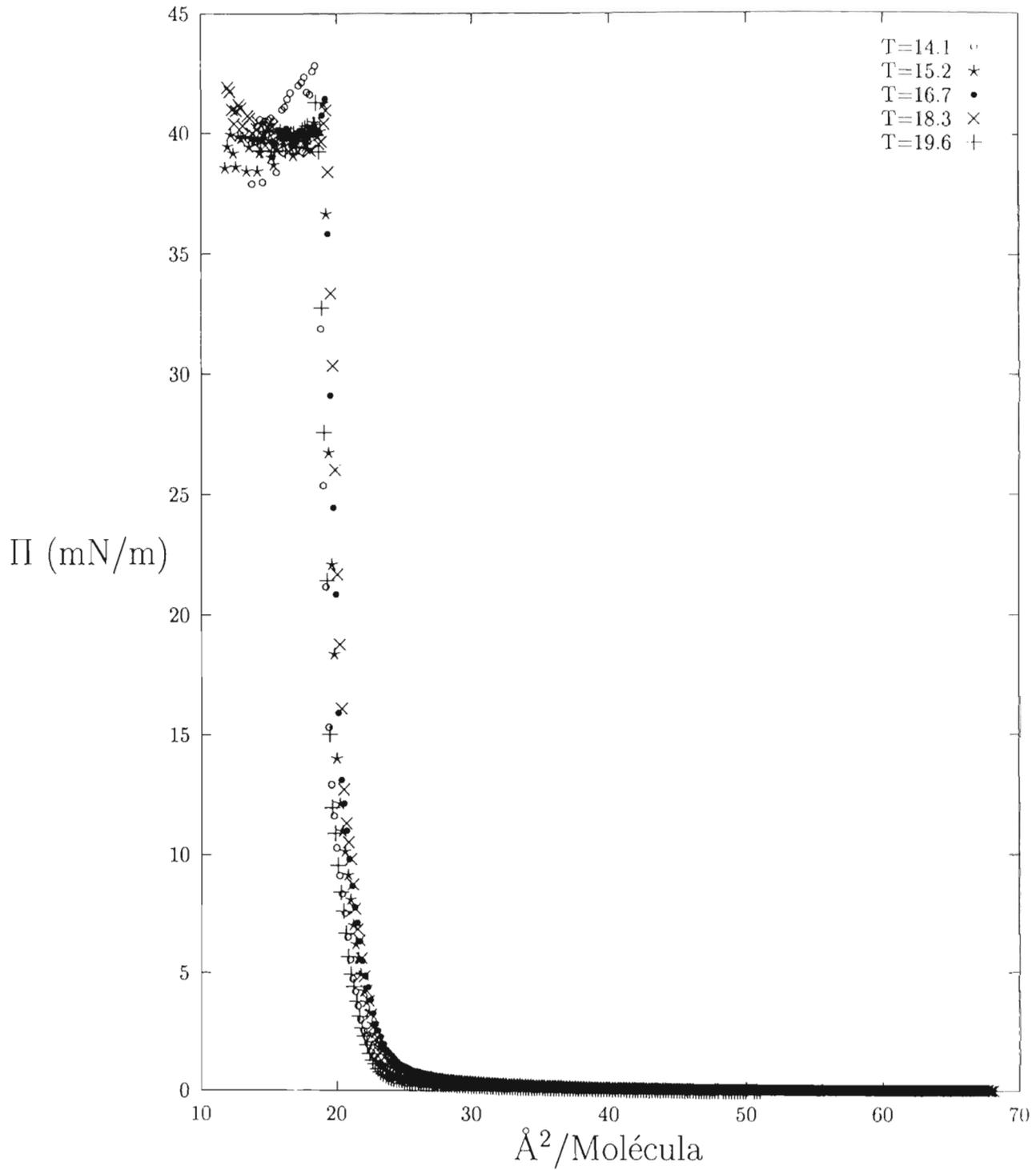


Figura B2: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Ethyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 14.1°C y 19.6°C

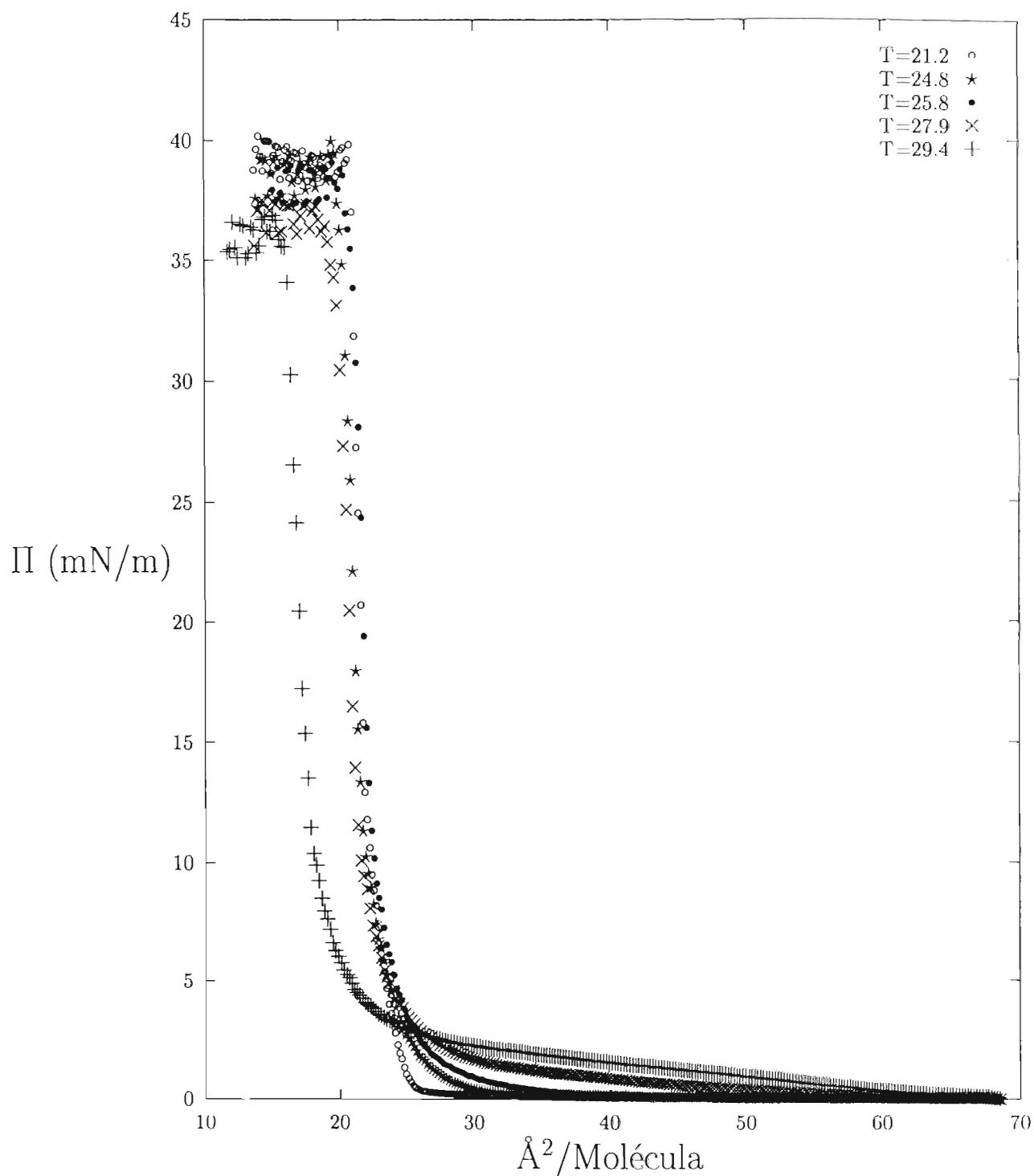


Figura B3: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Ethyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 21.2°C y 29.4°C.

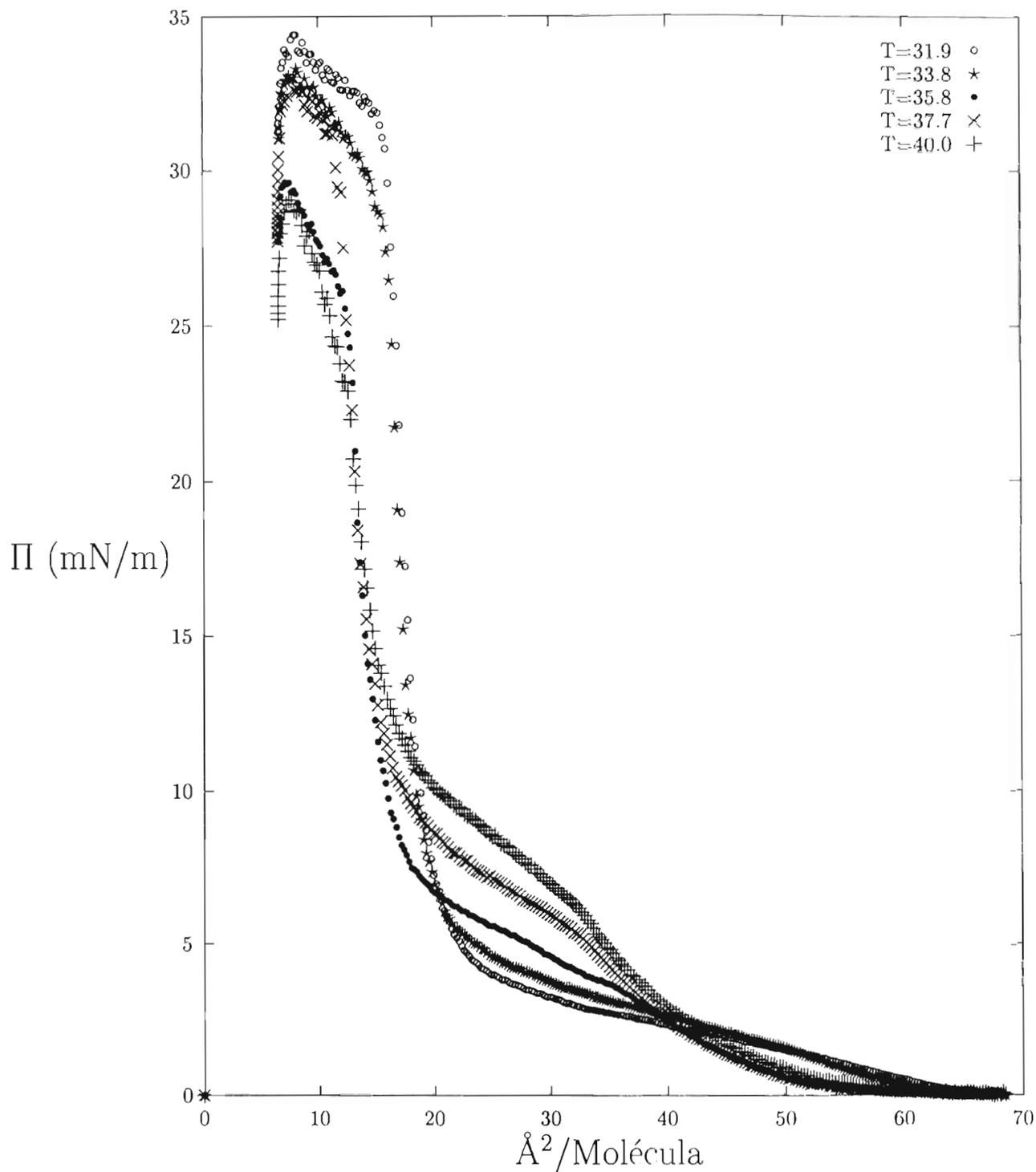


Figura B4: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Ethyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 31.9°C y 40.0°C .

Apéndice C

Isotermas 18PO

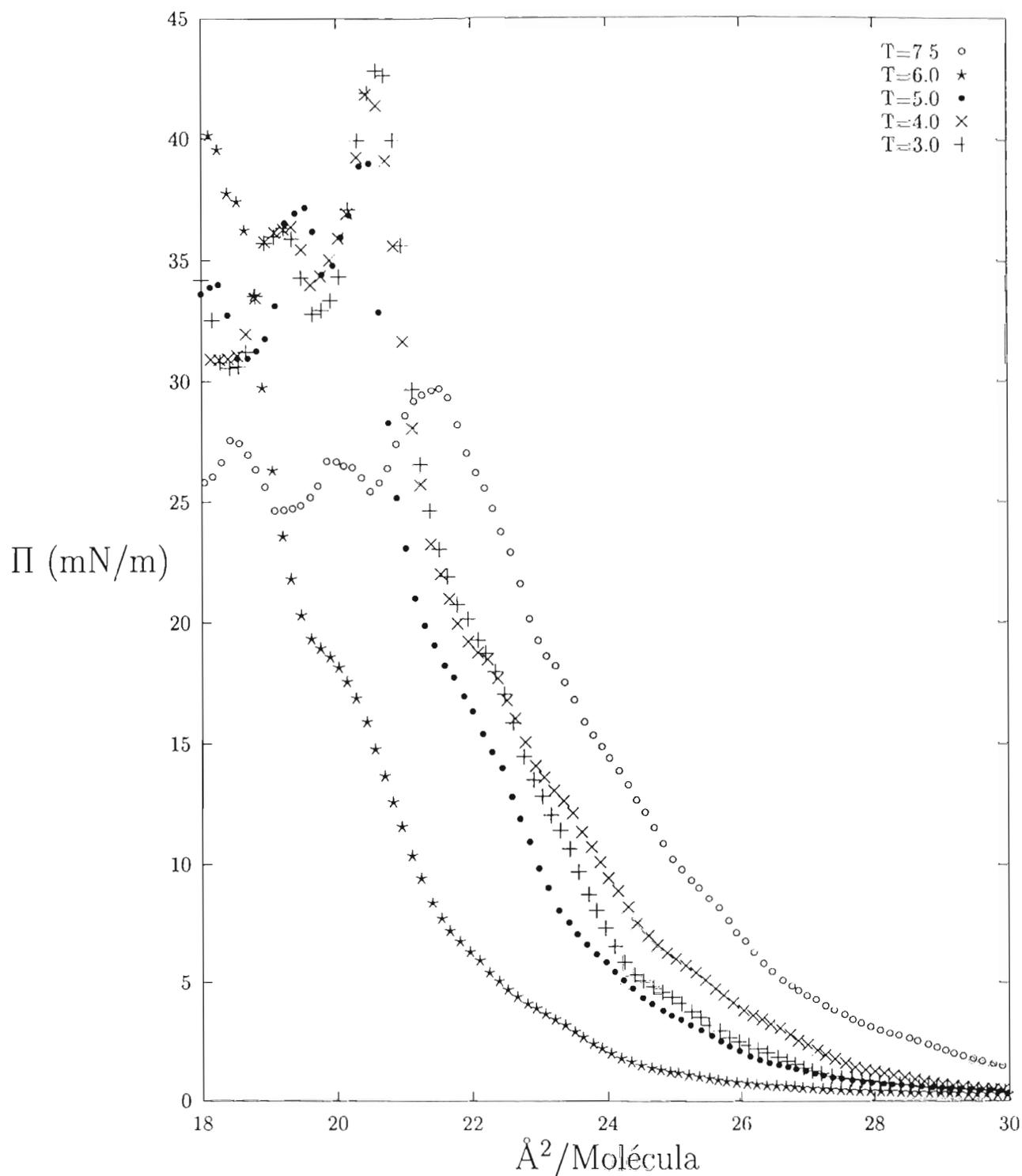


Figura C0: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Propyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 3.0°C y 7.5°C

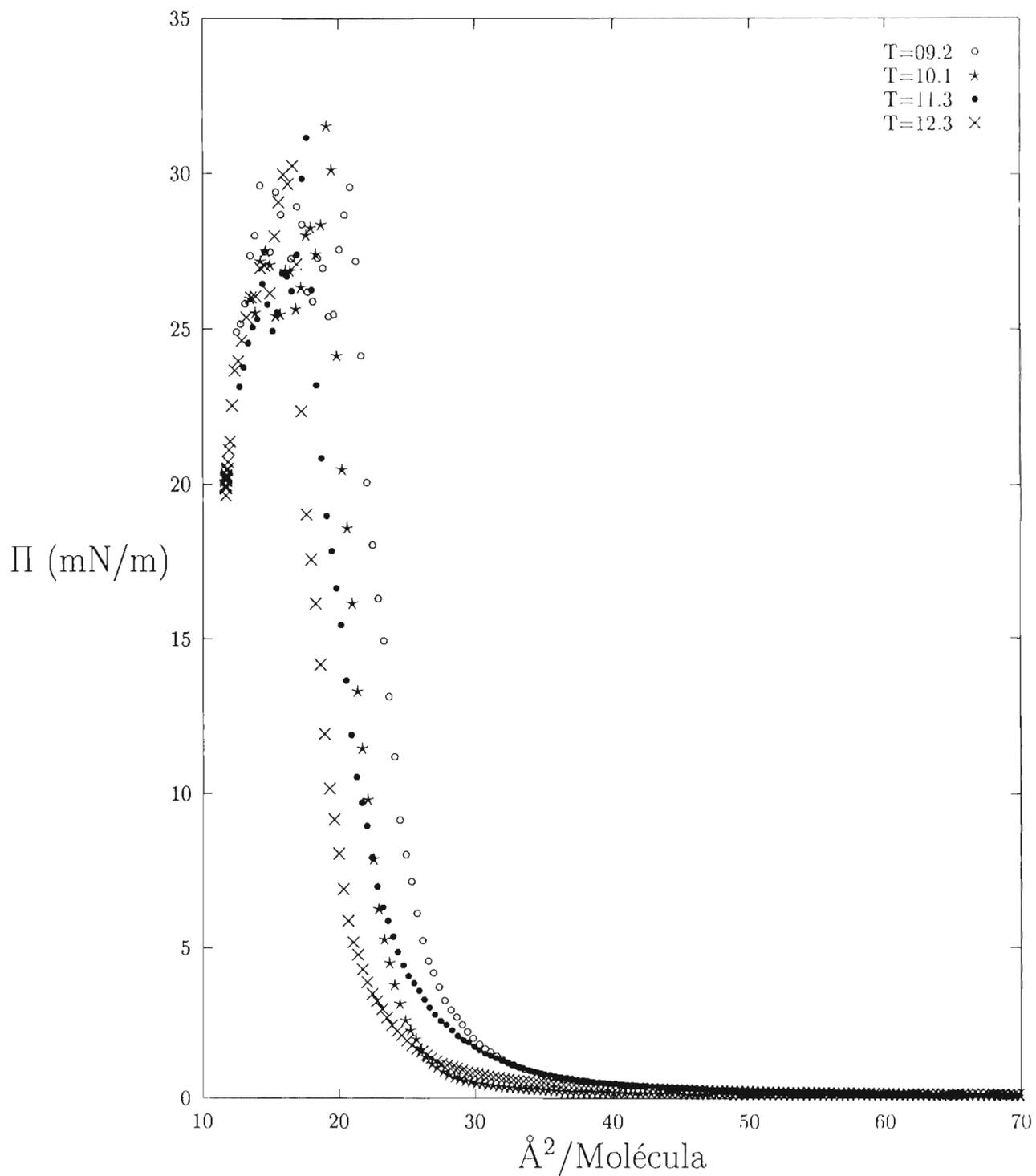


Figura C1: Isotermas de monocapas de Langmuir de esterés, de Propyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 9.2°C y 12.3°C.

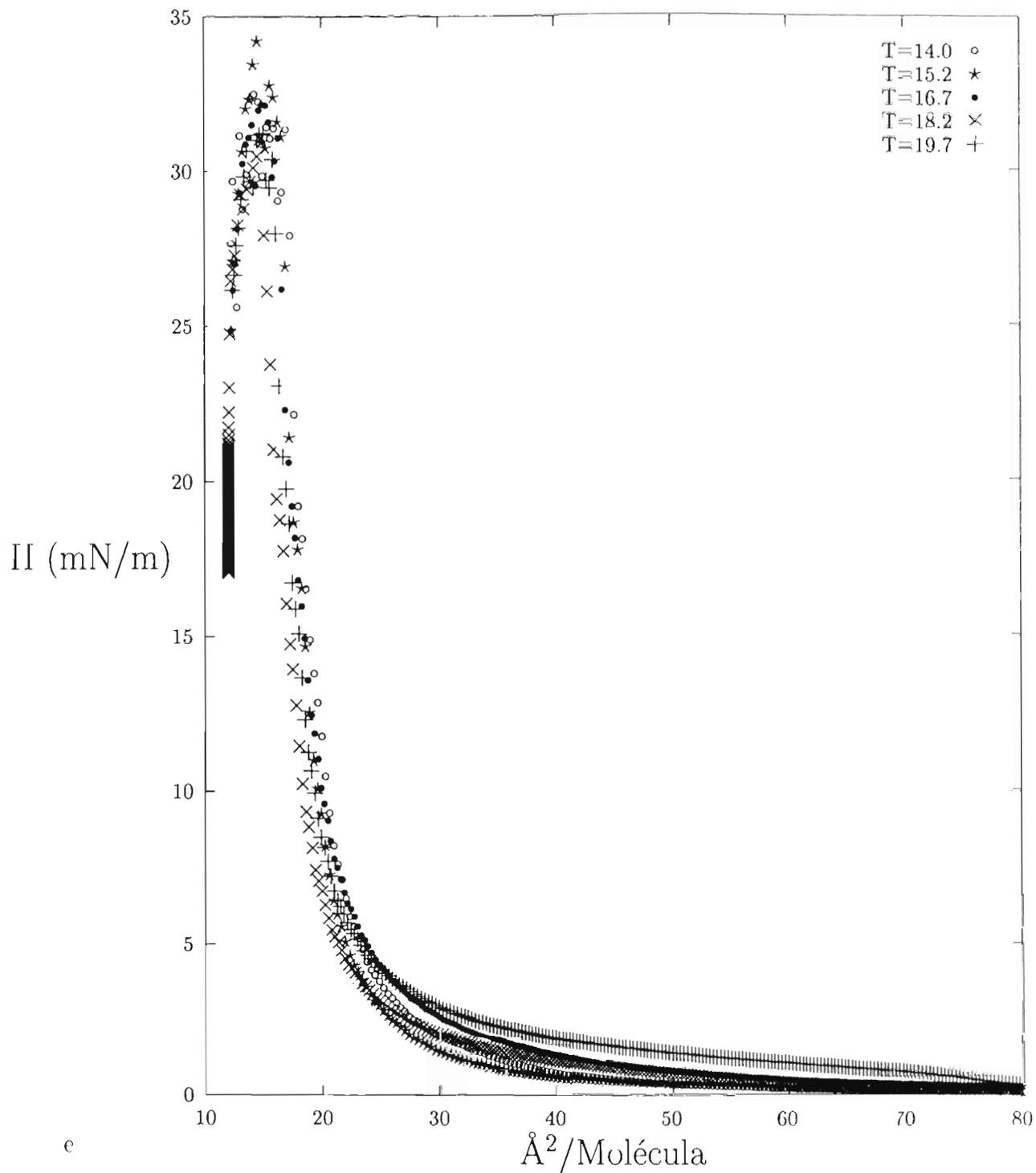


Figura C2: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Propyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 14.0°C y 19.7°C .

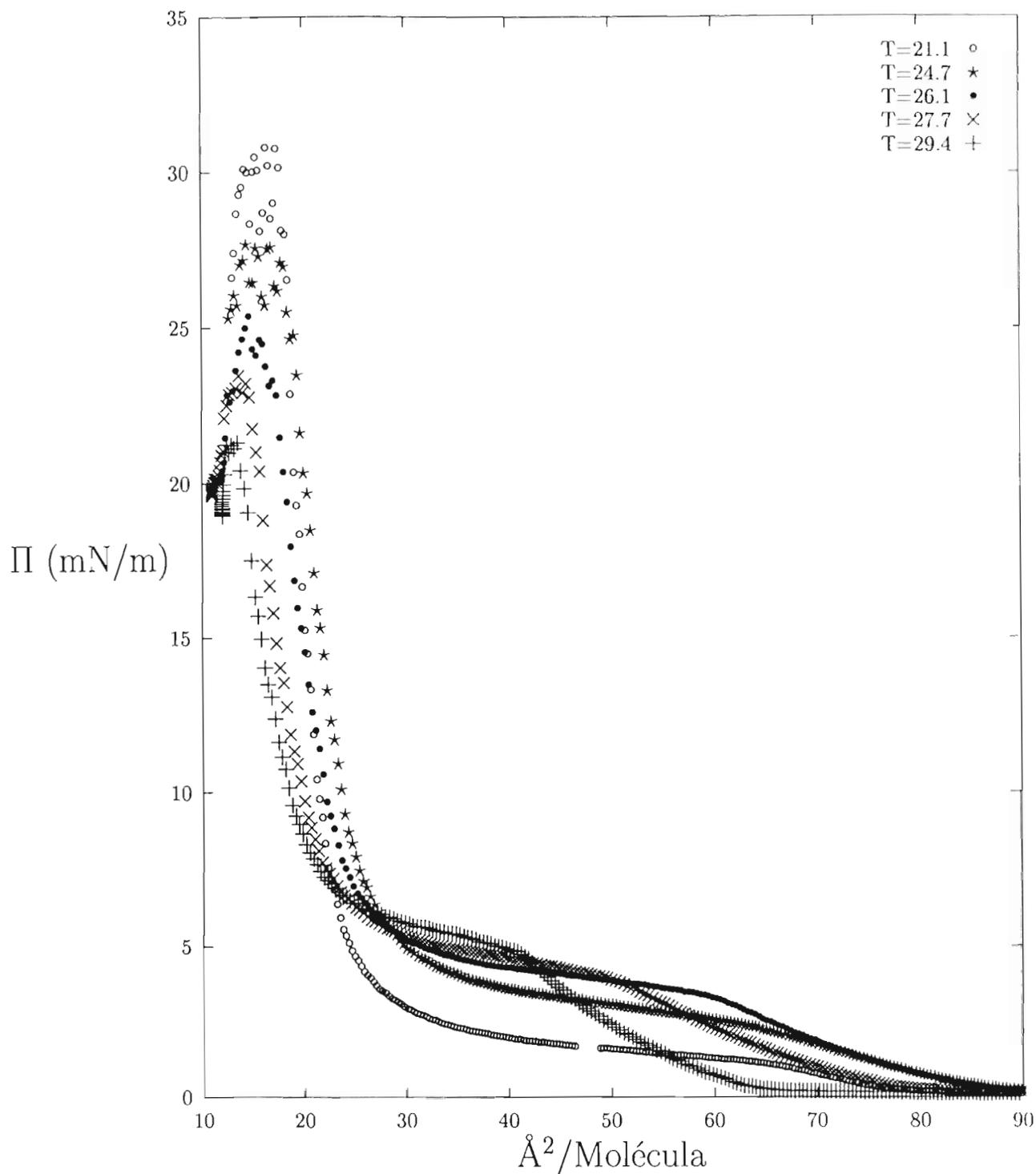


Figura C3: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Propyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 21.1°C y 29.4°C .

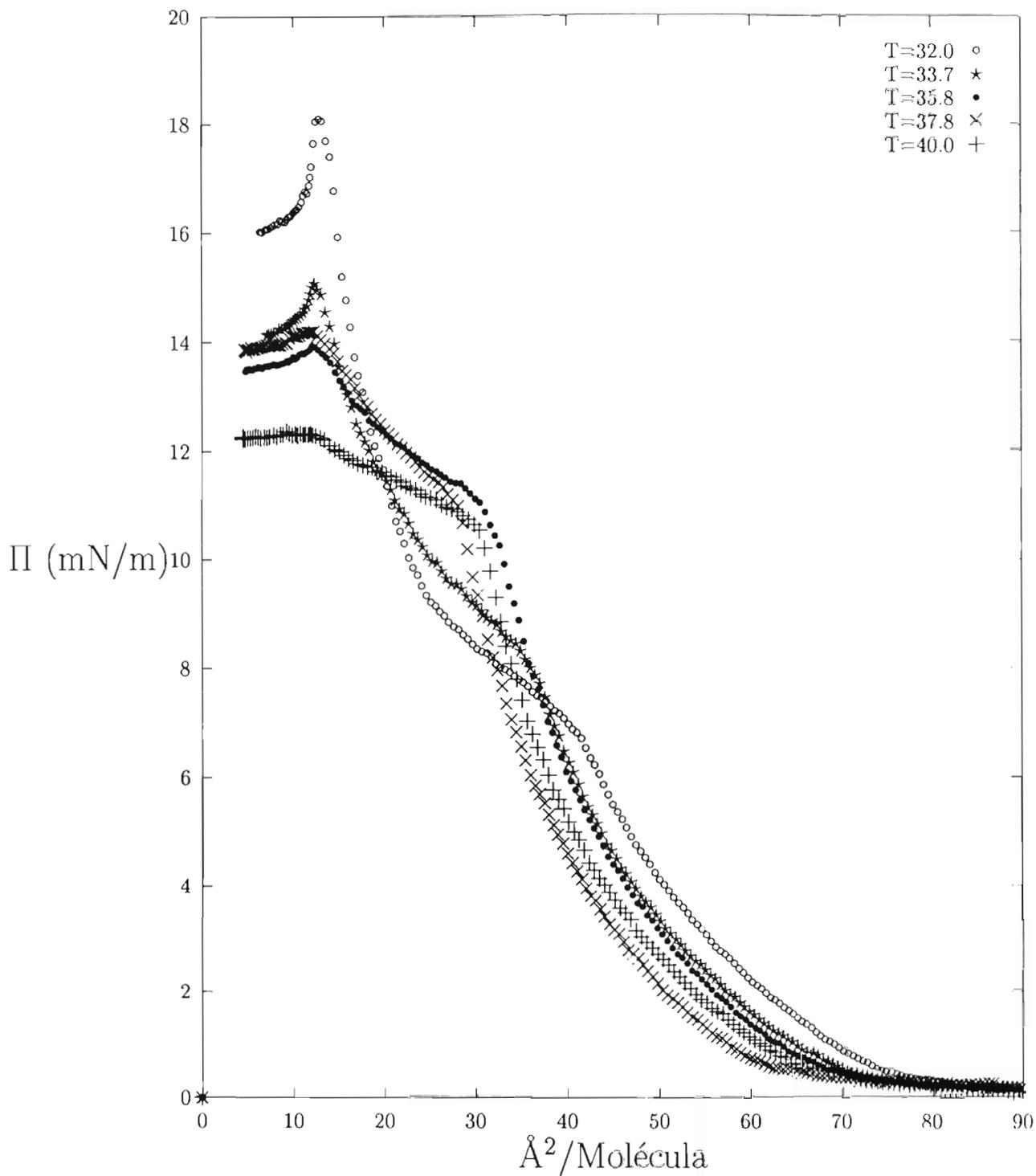


Figura C4: Isothermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Propyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 32.0°C y 40.0°C.

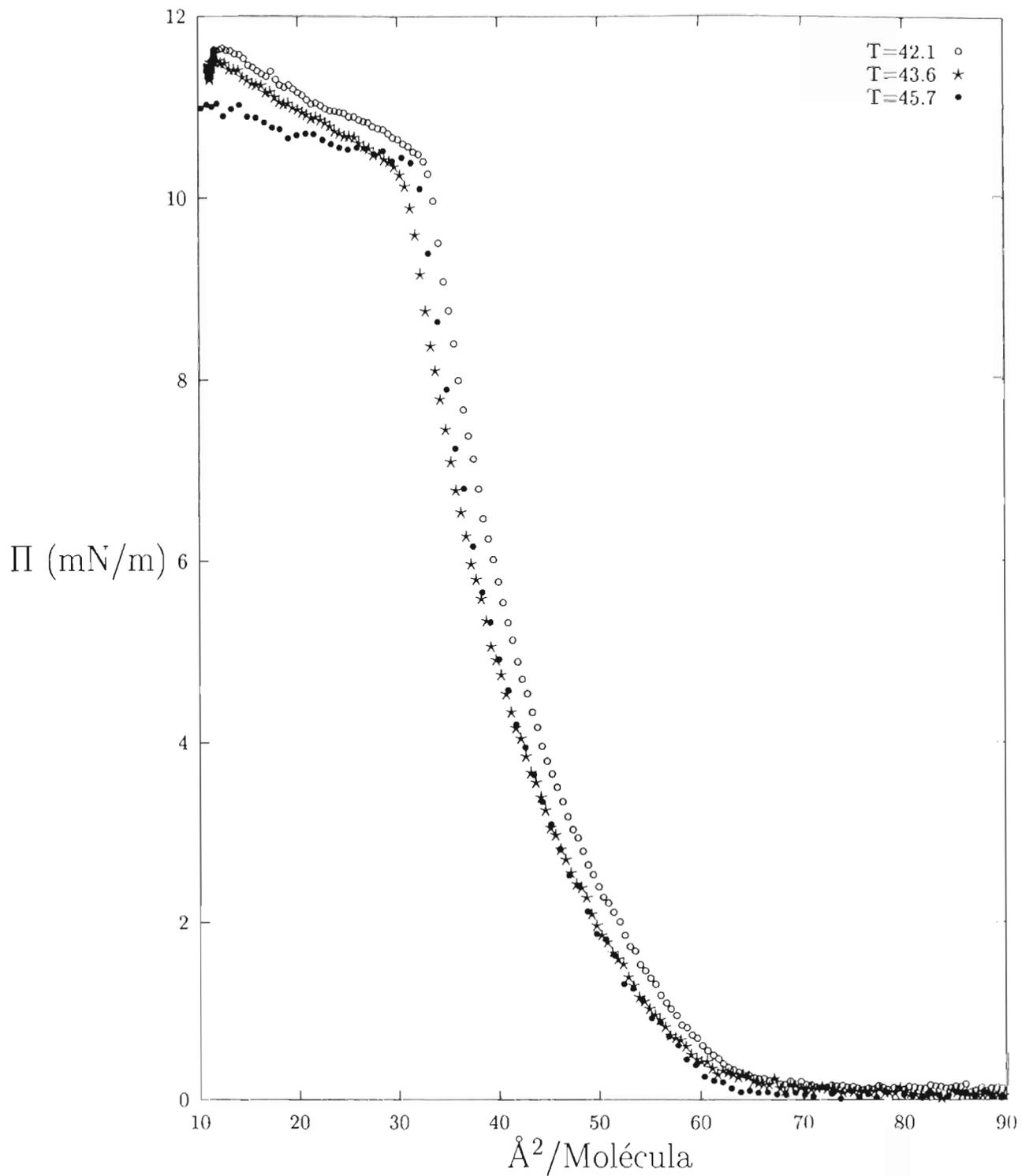


Figura C5: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Propyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 42.1°C y 45.7°C .

Apéndice D

Isotermas 18BO

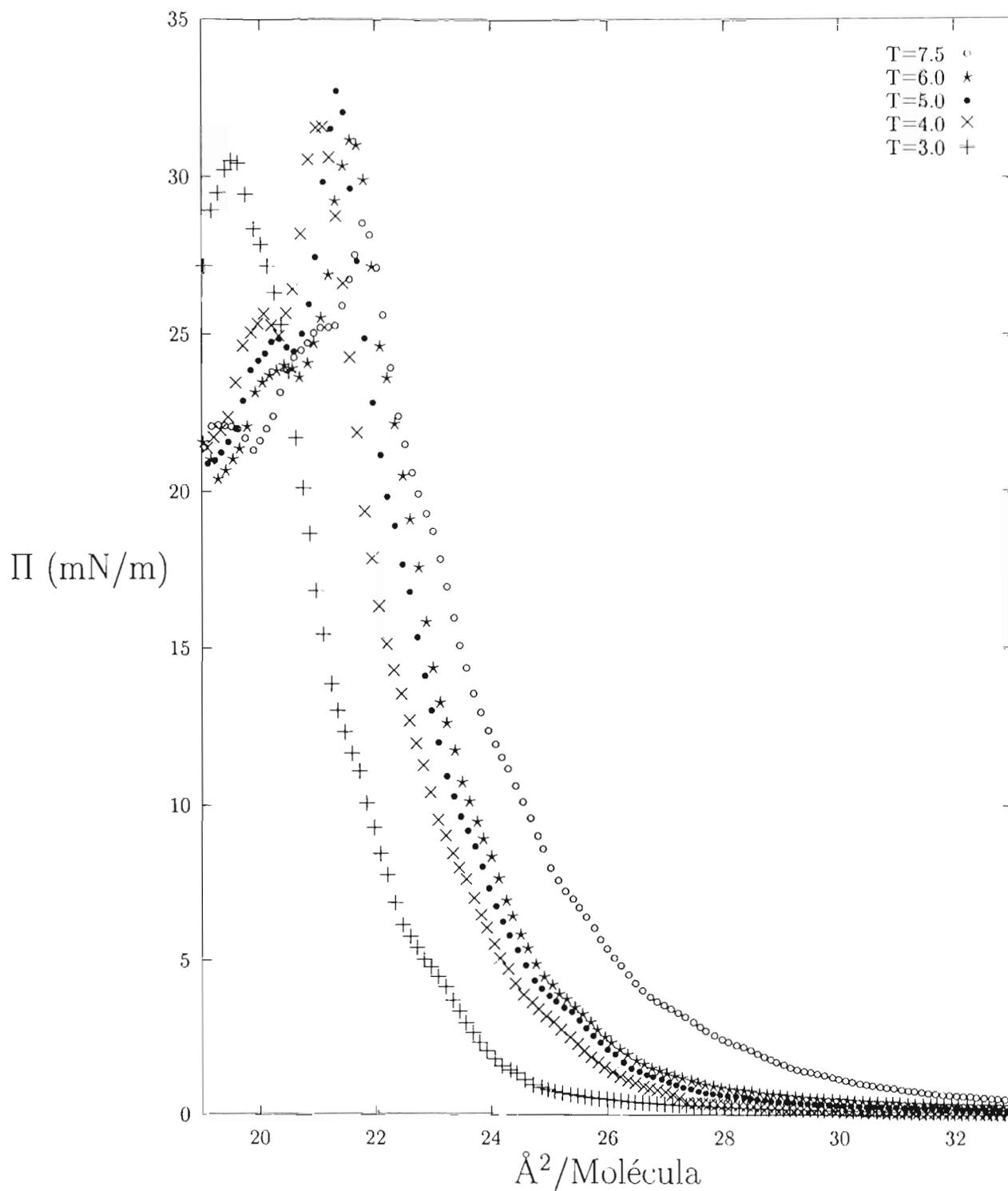


Figura D0: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Butyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 3.0°C y 7.5°C .

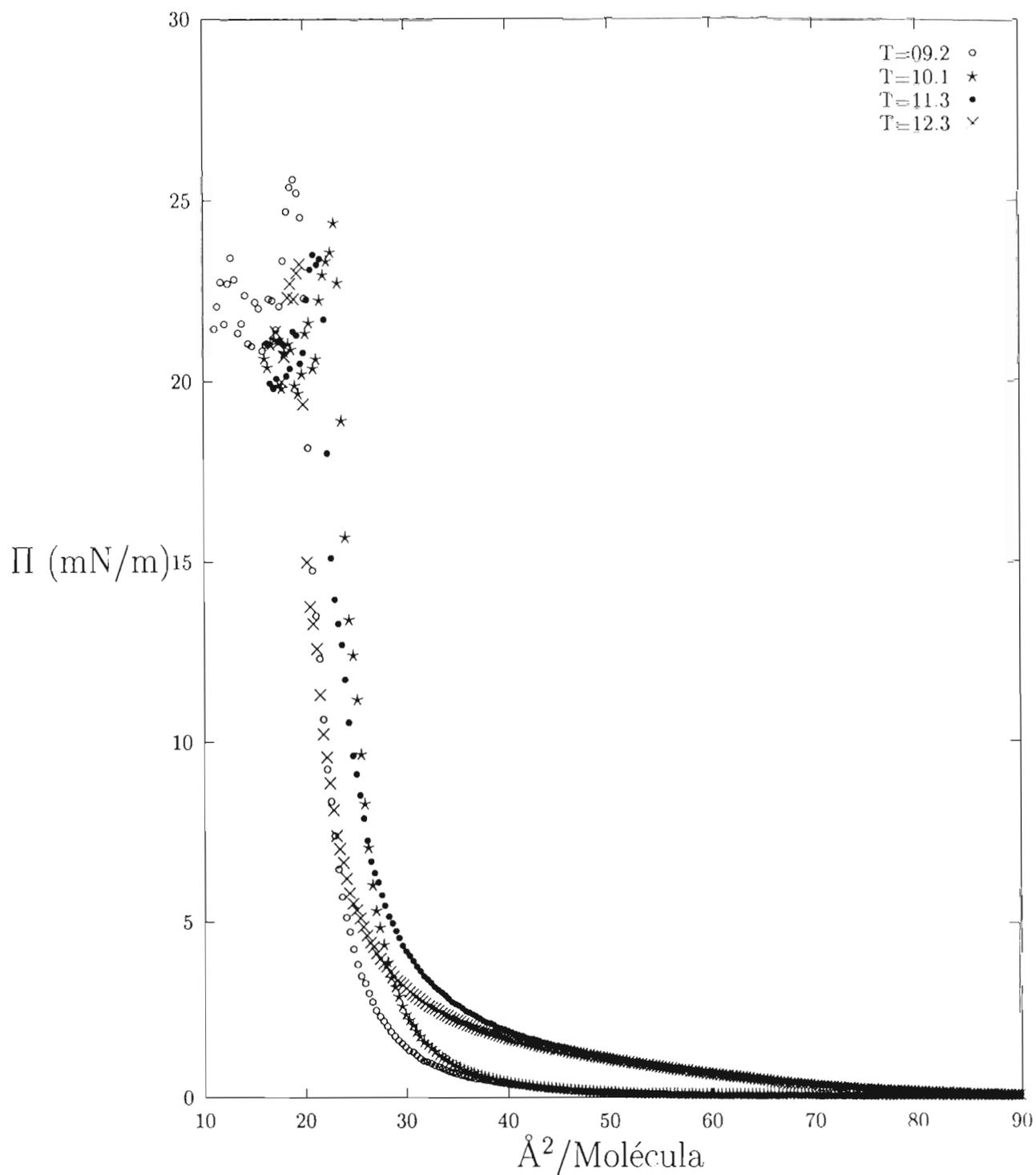


Figura D1: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Butyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 9.20°C y 12.3°C .

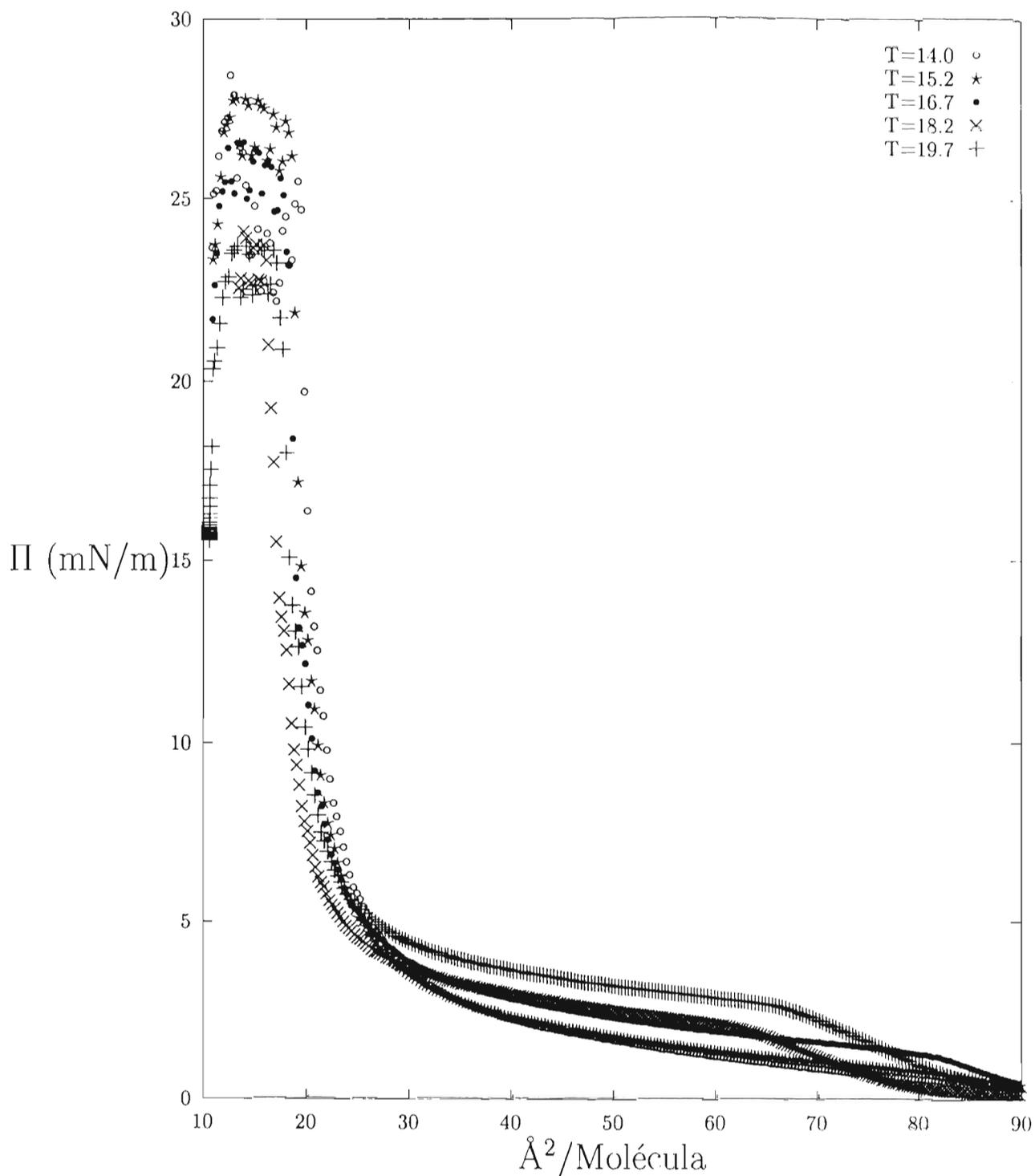


Figura D2: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Butyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 14.0°C y 19.7°C .

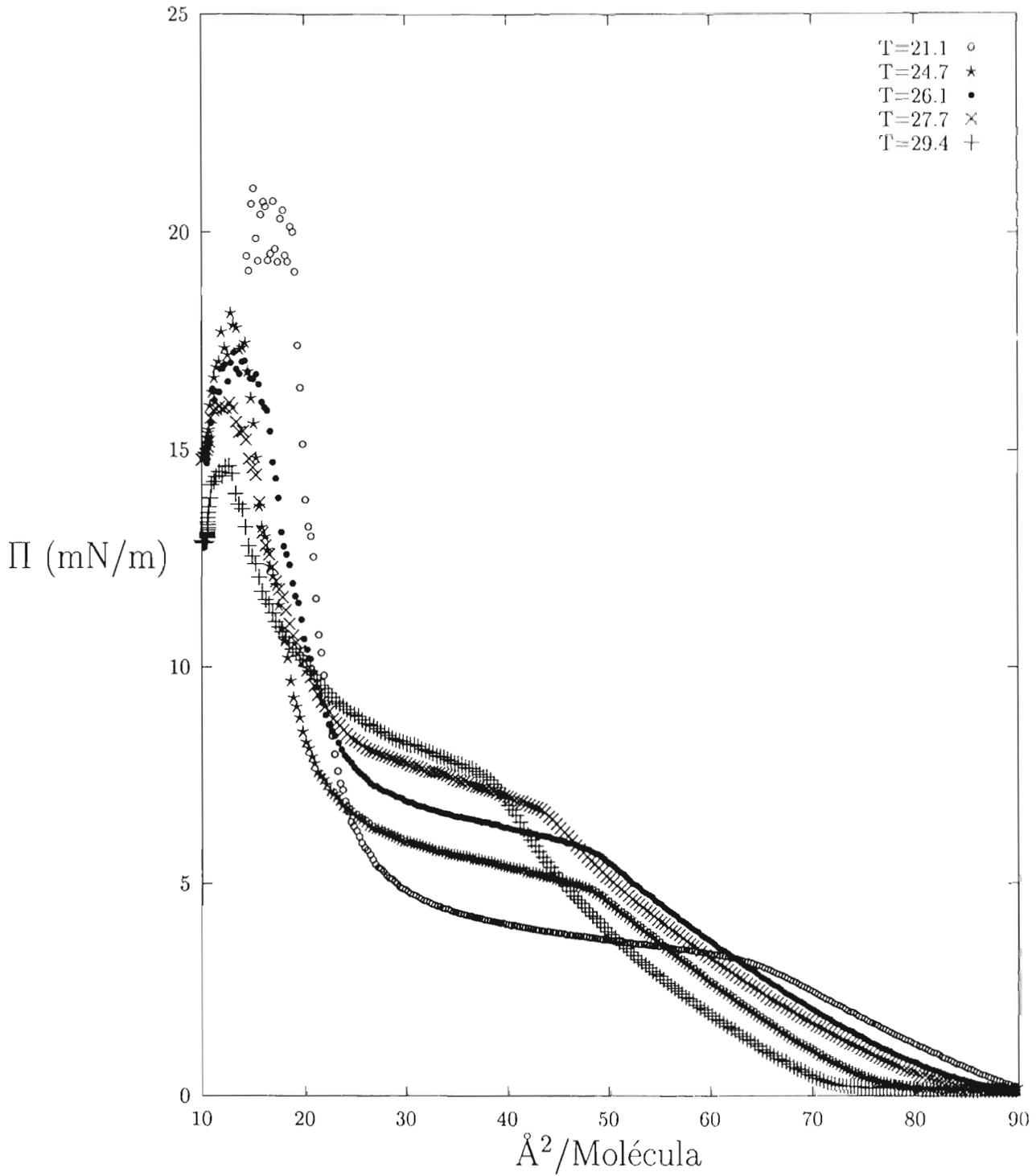


Figura D3: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Butyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 21.1°C y 29.4°C.

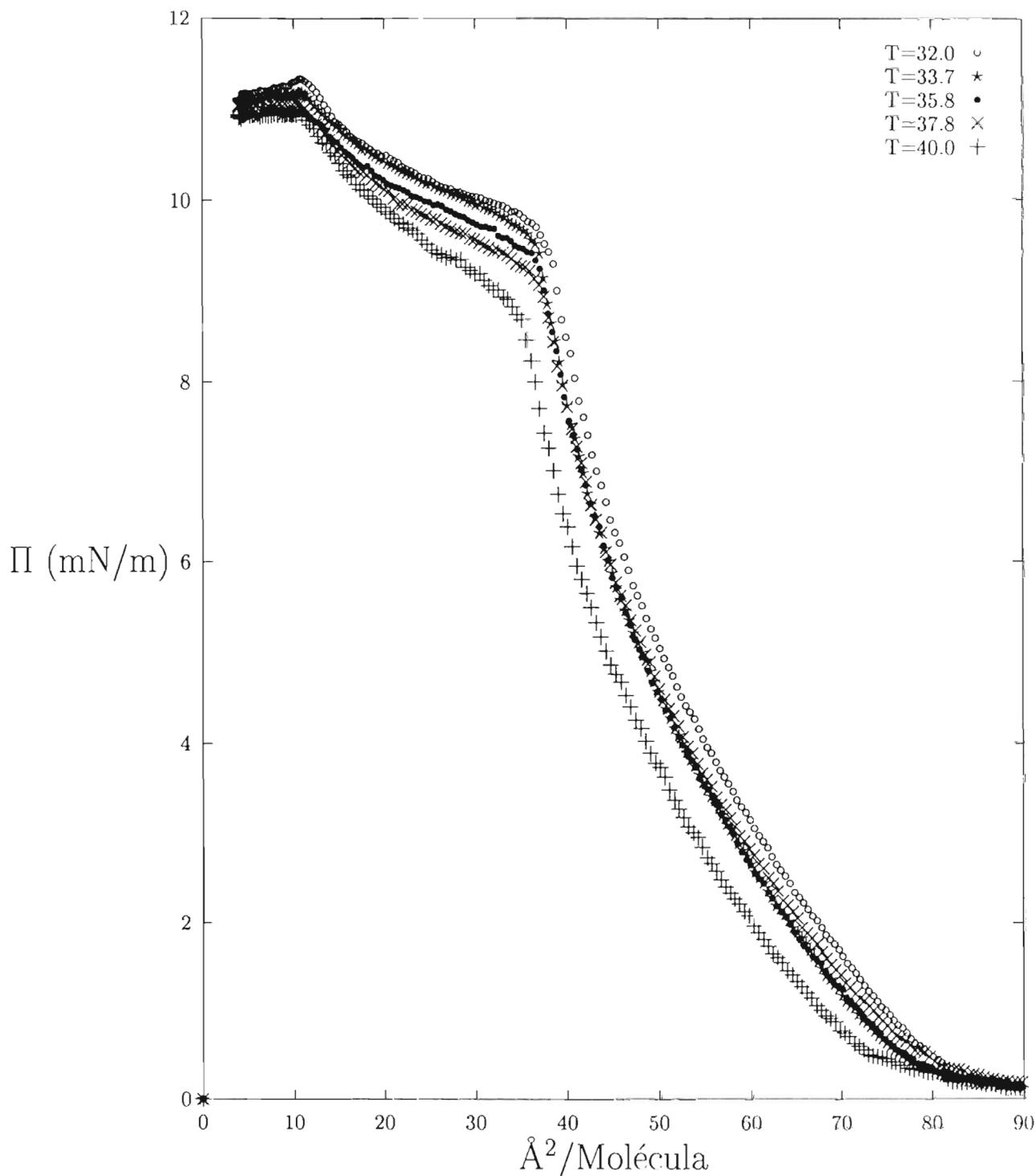


Figura D4: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Butyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 32.0°C y 40.0°C.

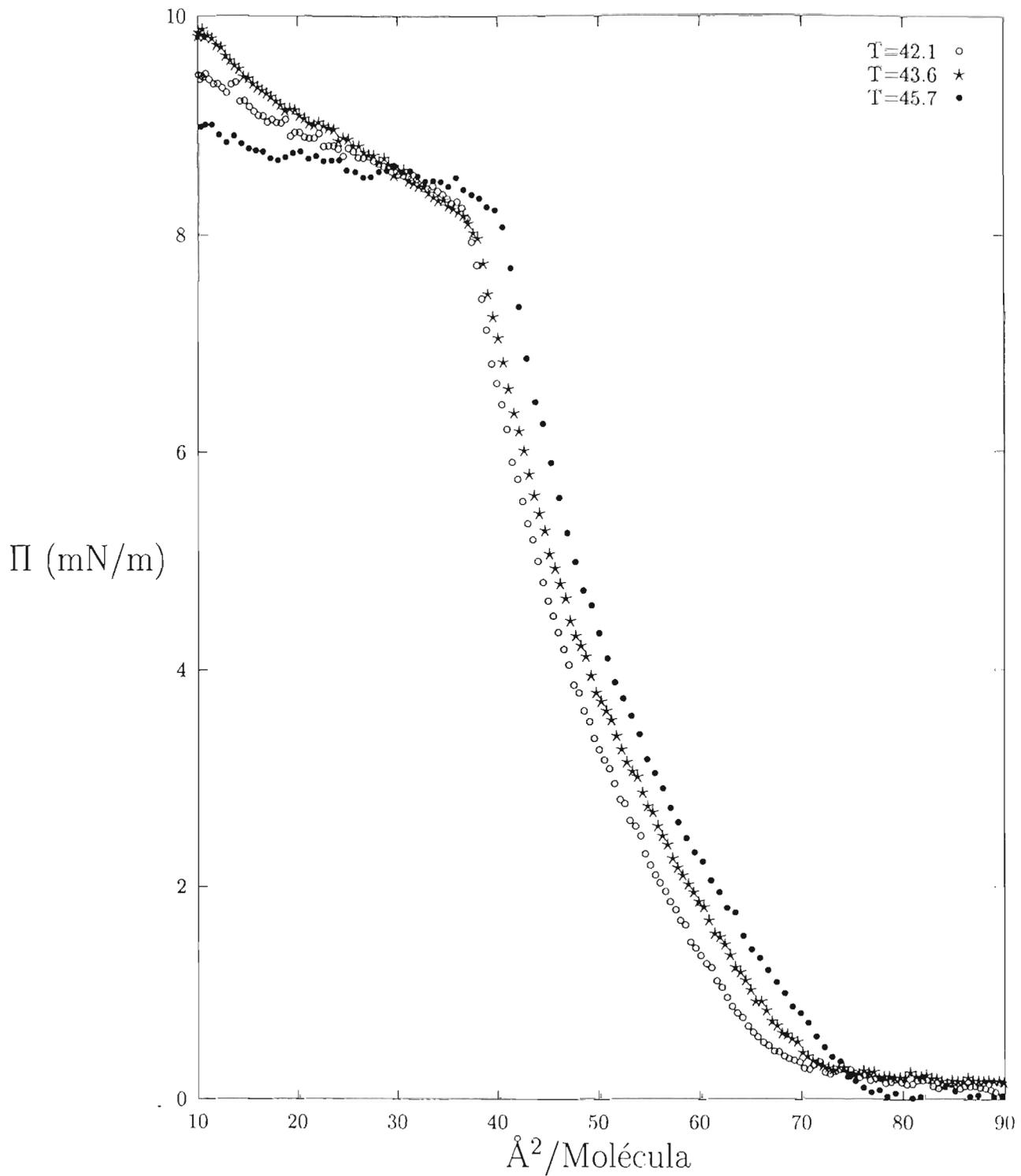


Figura D5: Isotermas de monocapas de Langmuir de esteres, de Butyl Octadecanoato dentro de un rango de temperaturas entre 42.1°C y 45.7°C .

Bibliografía

- [1] E. A. Braude & F. C. Nachod, Eds, *Determination of Organic Structures by Physical Methods* (Academic Press, New York 1955).
- [2] M. W. Tsao, Tesis de Doctorado, University of California at Los Angeles (1994).
- [3] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films* (Hayes and Oxford 1990).
- [4] C. H. Giles and S. D. Forrester, *Chem. Ind. (Londres)*, 80 (1970); *ibid* 43 (1971).
- [5] J. N. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces* (Academic Press, San Diego 1992).
- [6] K. S. Birdi, *Lipid and Biopolymer Monolayers at Liquid Interfaces* (Lyngby, Denmark 1989).
- [7] D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* (Butterwords, Londres 1970).
- [8] L. V. Hinestroza, *Introducción al Estudio de Interfases y Coloides* (UNAM, 1993).
- [9] P. Martin and M. Szablewski, *Tensiometers and Langmuir-Blodgett Troughs*, Operating Manual 4th Edition, NIMA (Cranfield University, Milton Keynes, England, 1995).
- [10] W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films* (Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1952)
- [11] M. Lundquist, *Chemical Scripta*, 1, 179 (1971).
- [12] M. Lundquist, *Prog. Chem. Fats other Lipids*, Pergamon Press. 16, 101 (1978).
- [13] W. J. Moore, *Physical Chemistry* (Fourth Edition, PRENTICE-HALL, INC., Englewood Cliffs, New Jersey., Indiana University 1972).

- [14] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (Wiley & Sons, Fifth Edition, Los Angeles, California 1990).
- [15] J. R. García, Lectures on Thermodynamics and Statistical Mechanics, XXI Winter Meeting on Statistical Physics. editors Mariano López de Haro and Carmen Varea, Oaxtepec, México. pp 84-106 (1992).
- [16] A. M. Bibo, C. M. Knobler and I. R. Peterson, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5591 (1991).
- [17] I. R. Peterson and R. M. Kenn, *Langmuir*, **10**, 4645 (1994).
- [18] J. D. Brock, R. J. Birgeneau, J. D. Litster and A. Aharony. *Contemp. Phys.*, **30**, 321 (1989).
- [19] Nima Technology Ltd, *Langmuir-Blodgett Trough*, Type:622, Serial No:017 Coventry CV4 7EZ, England.
- [20] Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA.
- [21] Merck, EM SCIENCE, New Jersey, USA.
- [22] Barnstead Thermolyne Corporation, Iowa, USA.
- [23] *EVARR* Mod. B-040-2, Serie 102, MÉXICO.
- [24] NESLAB Instruments, Inc. P.O. Box 1178 Portsmouth, New Hampshire 03802 - 117, USA.
- [25] *NU CHEK PREP, Inc*, Home of Fine Lipid Organics, P.O. Box 295 Ely, Minnesota 56028, USA.
- [26] Metter-Toledo AG, Modelo AT20, CH-8606 Greifensee, Switzerland.
- [27] Hamilton Microliter Syringers, USA.
- [28] AST Research Inc., Bravo LC 4/33, USA.
- [29] R. G. Corrales, Tesis de Maestria, IF-UASLP, México (1995).
- [30] X. Qui, J. R. Garcia, K. J. Stine and C. M. Knobler, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 703 (1991).
- [31] G. S. Patil, R. H. Matthews, and D. G. Cornwell, *J. Lipid Research*, **13**, 574 (1972).
- [32] J. R. García, comunicación privada.
- [33] C. M. Knobler, *Recent Developments in the Study of Monolayers at the air/water Interface*, University of California, Los Angeles, U.S.A