

79

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL DIAGRAMA DE FASES DE LA MONOCAPA DE  
LANGMIUR DE LA DIOCTADECIL AMINA POR MEDIO DE  
MICROSCOPIA DE ANGULO DE BREWSTER E ISOTERMAS  
PRESION AREA



**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

**PABLO ANDRES IZE LUDLOW**

MEXICO, D.F.



2000

272047

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

Uno llegar e incorporarse al día  
dos respirar para subir la cuesta  
tres no jugarse en una sola apuesta  
cuatro escapar de la melancolía  
cinco aprender la nueva geografía  
seis no quedarse nunca sin la siesta  
siete el futuro no sería una fiesta  
y ocho no amilanarse todavía  
nueve vaya a saber quien es el fuerte  
diez no dejar que la paciencia ceda  
once cuidarse de la buena suerte  
doce guardar la última moneda  
trece no tutearse con la muerte  
catorce disfrutar mientras se pueda

Memorándum, Mario Benedetti

*A mi familia por darme el apoyo para llegar aquí y más*

*A los oídos compañeros de horas de risa, canto y llanto*

*A las voces de cuestionamiento, filosofía y regaño*

*A los brazos de apapacho y juego*

*A los días soleados nublados, nevados ... que he visto pasar*

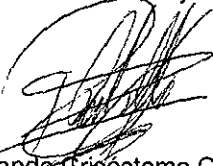
*A todos los que he tenido el placer de conocer*

*Gracias*

Jurado asignado:

Presidente : Prof. Miguel Antonio Costas Basin  
Vocal: Prof. Silvia de Socorro Pérez Casas  
Secretario: Prof. Rolando Crisóstomo Castillo Caballero  
1er Suplente: Prof. Aida Judith Gandara Tovar  
2do Suplente: Prof. Baldomero Gómez Reyes

Este trabajo se realizó en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de:



Prof. Rolando Crisóstomo Castillo Caballero

La supervisión técnica de

Prof. Salvador Ramos Solórzano

Desarrollada por



Pablo Andrés Ize Ludlow

## **GRACIAS**

A la UNAM y a la Facultad Química por tantas experiencias y aprendizajes.

Al Dr. Rolando Castillo por su guía y apoyo en este proyecto

Al M. C. Salvador Ramos y al M. C. José Campos por su apoyo técnico y orientación

# 1. INTRODUCCIÓN

*La dispersión de aceites en la superficie del agua, es un fenómeno conocido desde el siglo XVIII y ha sido un tema de investigación científica por más de cien años(1). Este fenómeno fue estudiado científicamente por primera vez por Agnes Pockels(2). En 1899 Lord Rayleigh propuso que al dispersarse el aceite sobre el agua se formaban capas de una sola molécula de espesor (1). También descubrió, que estas podían ser detectadas a través de una disminución en la tensión superficial y manipuladas al cambiar el área de la superficie de agua(2).*

A principios de siglo, Langmuir y Harkins (1), reconocieron que la formación de la monocapa y su estructura respondía al carácter anfifílico de las moléculas del aceite. También observaron que, al retirar lentamente un pedazo de vidrio sumergido en agua sobre la cual se había depositado una monocapa, éste salía seco y cubierto por la monocapa. Años más tarde su asistente, Blodgett, descubrió que se podían depositar varias capas una sobre otra, al repetir la operación (2), por lo que a estos depósitos se les conoce como películas de Langmuir - Blodgett.

Desde los trabajos pioneros como los de Rayleigh, Pockels, Harkins y Langmuir ha existido un interés constante por las monocapas impulsado por el deseo de entender su naturaleza así como por su relación con otras estructuras como bicapas y micelas(1). Por ejemplo, se han investigado monocapas de fosfolípidos, buscando entender mejor las bicapas de estos que sirven como modelos de membranas celulares.

El periodo moderno de investigación en películas de Langmuir – Blodgett, comenzó en los setentas con los trabajos de Kuhn y su grupo. Probablemente no sea coincidencia que este haya sido el principio de la revolución microelectrónica(2).

Una variedad de nuevas técnicas experimentales como la dispersión de rayos X, la microscopía de fluorescencia y la Microscopía de ángulo de Brewster han permitido obtener información sobre la estructura de las monocapas y observarlas directamente; lo que ha provocado un interés renovado en su investigación.

Hoy en día, se han logrado caracterizado el comportamiento de las monocapas de un gran número de sustancias con estructuras parecidas como los ácidos grasos y alcoholes con una cabeza hidrofílica y una cola hidrofóbica, observando que el comportamiento de las diferentes monocapas presenta similitudes importantes. Para poder comprender de manera más amplia el papel de cada una de las partes, surge la inquietud de estudiar un sistema con dos colas hidrofóbicas.

El objetivo de éste trabajo, es estudiar el diagrama de fase de la monocapa de Langmuir de la dioctadecil amina, observar las fases presentes y caracterizar las texturas que forman. Esta molécula, tiene la particularidad de tener dos colas del mismo tamaño unidas por una cabeza hidrofílica compuesta por un grupo amino.

Para esto, se desarrollarán isothermas de presión lateral vs densidad molecular ó área por molécula a distintas temperaturas, identificando en las isothermas las transiciones de fase. Simultáneamente, se observará la monocapa por medio de un microscopio de ángulo de Brewster con el fin de confirmar éstas transiciones y buscar otras que no sean detectables en las isothermas, así como caracterizar las texturas de las fases encontradas.

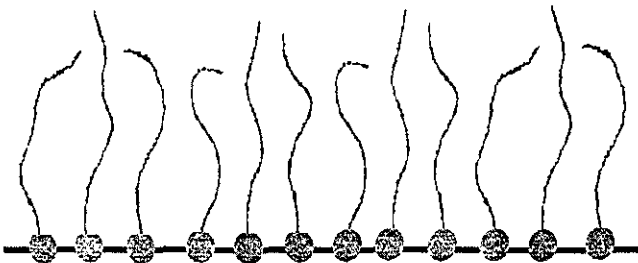


## 2. MONOCAPAS DE LANGMUIR Y SUS APLICACIONES.

En este capítulo, se hará una breve descripción de que es una monocapa de Langmuir y una película de Langmuir – Blodgett así cómo sus aplicaciones potenciales

### 2.1 MONOCAPAS DE LANGMUIR.

Las monocapas de Langmuir, se forman a partir de moléculas anfifílicas, estas son moléculas que tiene una parte hidrofílica (que muestran preferencia por estar en un medio acuoso, generalmente llamada cabeza polar) y una hidrofóbica (que muestran una preferencia por los medio no acuosos, llamada cola hidrofóbica) perfectamente delimitadas. Al llegar a una superficie de agua, las moléculas se orientarán espontáneamente con la parte hidrofílica en el agua y la hidrofóbica en al aire, cómo se muestra en la figura 2.1.



**FIGURA 2.1** MODELO DE MOLECULAS ANFIFÍLICAS EN UNA SUPERFICIE ACUOSA

La formación de la monocapa es espontánea al depositar el anfífilo en la superficie y dejar que la cubra toda, pero este proceso es lento para algunas sustancias cómo observaron Rayleigh y Pockels. En trabajos posteriores se observó que al hacer una solución con un disolvente muy volátil y depositarla, ésta cubría la superficie rápidamente y al evaporarse el disolvente la monocapa quedaba formada. Este es el sistema adoptado universalmente para la preparación de las monocapas. (2)

## 2.2 PELÍCULAS DE LANGMUIR - BLODGETT

Una vez formada la monocapa (figura 2.2 - A), esta puede ser transferida en una o más ocasiones a una superficie sólida (substrato), cómo se muestra en la siguiente figura:

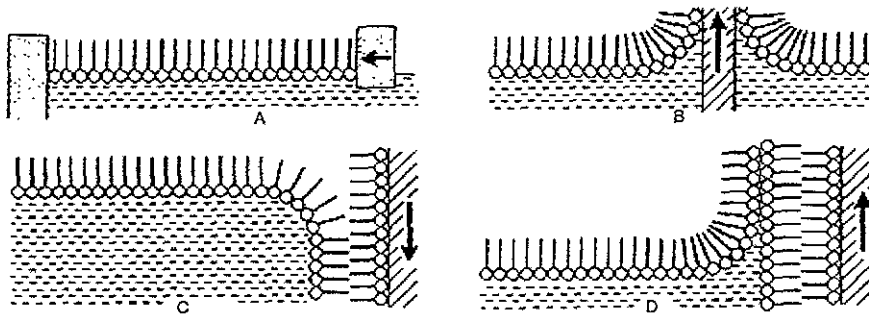


FIGURA 2.2. PELICULAS DE LANGMUIR BLODGETT (10)

Las propiedades del depósito, dependerán de la estructura de la monocapa depositada, así cómo de las propiedades del anfífilo que la forman y el número de capas aplicadas a la superficie. La teoría más simple sobre este fenómeno explica que la parte polar de la monocapa se pega directamente al substrato hidrofílico al emerger de la subfase (figura 2.2 - B), cuando este vuelve a ser sumergido las colas hidrofóbicas de la monocapa se adhieren (figura 2.2 - E), con esto la superficie es otra vez hidrofílica. A estos depósitos se llaman tipo Y (figura 2.2 - D).

Bajo algunas condiciones, las monocapas no se depositan de esta manera, por ejemplo cuando se agregan contra iones metálicos (especialmente  $Pb^{+2}$ ) a la subfase sobre la cual se forma la monocapa, el depósito solo ocurrirá al sumergir el substrato. Estos se llaman depósitos tipo X. También existe el comportamiento tipo Z que es el inverso, o sea sólo se deposita al emerger la superficie(2).

## 2.3. APLICACIONES

Existe una amplia gama de aplicaciones potenciales, tanto para las monocapas como para las películas de Langmuir – Blodgett. Algunas aplicaciones o campos de interés entorno a las monocapas de Langmuir son los siguientes:

- **Investigación de catálisis enzimática en membranas celulares.** Existe, un gran número de proteínas cuya capacidad de catálisis está fuertemente relacionada con su posición en la membrana celular, por lo que las monocapas representan una excelente forma de hacer estudios sobre éstas, ya que proporcionan la mitad de una membrana celular en condiciones controladas (3).
- **Tensoactivos pulmonares.** Una de las aplicaciones directas de mayor impacto en el campo de las monocapas de Langmuir, es el análisis y síntesis de los tensoactivos pulmonares, gracias a los cuales es posible la respiración en los seres vivos. Existen algunas deficiencias en neonatos y personas de edad avanzada con problemas pulmonares, en las cuales no se sintetiza naturalmente este tensoactivo en las células pulmonares, por lo que es necesario proporcionarlo de manera artificial. Existen grupos de investigadores que en la actualidad se dedica a estudiar este problema por medio de monocapas de Langmuir, orientándose en dos direcciones principales: entender cómo funciona el tensoactivo natural en los pulmones y cuál es su composición; así como en sintetizarlo de manera artificial para que pueda ser administrado como sustituto. (4)
- **Estructuras terciarias de proteínas.** Algunas proteínas tienen un carácter anfifílico en su estructura secundaria, por lo que al ser depositadas sobre una superficie de salmuera, se dispersan sobre ésta formando una monocapa. Las transiciones de fase de dicha

monocapa, pueden proporcionar información sobre la estructura terciaria de la proteína y entender su actividad fisiológica (5).

Las aplicaciones más directas y sobre las que se ha hecho un estudio más exhaustivo en los últimos años están enfocadas a las películas LB:

- **Aislamiento.** La tecnología micro electrónica, está basada en cómo fabricar y manipular películas delgadas, y las películas aislantes juegan un papel muy importante(2): en este campo las películas LB tienen un gran potencial, ya que al tratarse de películas orgánicas tienen características de aislante.
- **Capacitores.** En estas unidades es importante contar con un material dieléctrico (cómo las películas LB) en el cual se pueda controlar el espesor.(2)
- **Óptica no lineal.** Las películas LB de algunos compuestos de cadena larga, han probado tener coeficientes ópticos de segundo orden (2), mayores a los materiales usados actualmente para procesar señales ópticas en el campo de la comunicación por medio de fibras ópticas.
- **Sensores de gases.** Se han hecho investigaciones para la utilización de las películas de LB cómo sensores para la detección de gases, especialmente de aquellos que tiene un carácter oxidante, reductor, ácido o básico. Las moléculas del gas, se unen a las de la película, creando portadores de carga, estos pueden ser detectados al medir la conductividad de la película. Se ha observado que la velocidad de respuesta de las películas LB , es mayor a las de películas obtenidas por otros métodos.(2)

Las aplicaciones de las películas LB no son tan inmediatas como se esperaría, ya que aún, existen muchos problemas por resolver, como su poca resistencia a la temperatura y su fragilidad mecánica, pero el futuro parece ser promisorio(2).

### 3. TRANSICIONES DE FASES Y SUS DIAGRAMAS

En este capítulo, se describirá rápidamente que es una transición de fase en forma general, cómo se detectan las transiciones de fase en una monocapa y cuales son las fases más comunes que se han encontrado en los sistemas estudiados.

#### 3.1 ¿QUÉ ES UNA TRANSICIÓN DE FASE?

A temperatura ambiente y presión atmosférica, el agua es una sustancia líquida, pero cuando ésta se enfría por debajo de 273.15K se solidifica; y si se calienta a más de 373.15 K se evapora. En cada una de éstas temperaturas el agua sufre un cambio radical de propiedades – una transición de fase. A presiones elevadas, el agua presenta varias transiciones de fase adicionales entre una forma sólida y otra. Estos sólidos, llamados “hielo I”, “hielo II”, “hielo III”..., difieren unos de otros en la estructura cristalina que presentan y, en todas sus propiedades termodinámica, como el calor específico y la compresibilidad (6). Cada transición de fase se relaciona con una región inestable de la ecuación fundamental, aquella en la cual el criterio de estabilidad no se cumple local o globalmente, concavidad o convexidad. (cómo se ve en la figura 3.1).

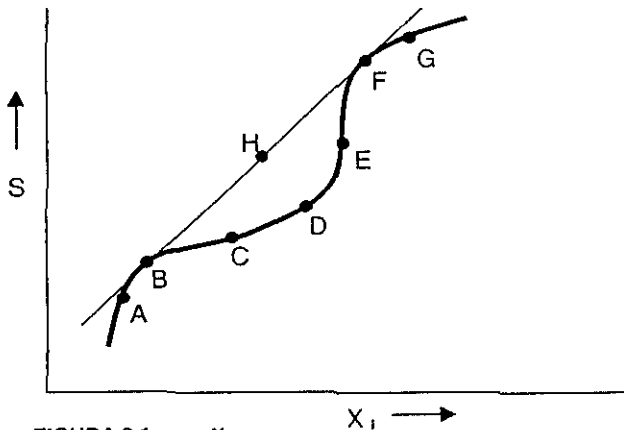


FIGURA 3.1,  $s$  vs  $X$

El criterio de estabilidad en la representación de la entropía es:

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} \leq 0$$

Una ecuación fundamental obtenida a partir de mecánica estadística o extrapolación de datos experimentales - cómo la de Van der Waals - puede no cumplir con la condición de concavidad. En la figura 3.1 se observa que los puntos BCDEF son inestables, por lo que el sistema debe cambiar. Si se tiene un sistema en el punto A y se le quiere llevar siguiendo la ecuación fundamental hacia la derecha se observará que entre los puntos A y B hay una sola fase, pero al llegar a B el sistema se vuelve inestable (no cumple con el criterio de estabilidad global), por lo que aparece una segunda fase, y el sistema ya no sigue la trayectoria calculada a partir de la ecuación, sino que seguirá por la recta BHF. Conforme el sistema se sigue llevando hacia la derecha la proporción del sistema que está en la segunda fase crece, la cantidad de cada una de las fases presentes cumple con la regla de la palanca, hasta llegar al punto F, donde todo el sistema se encuentra en la segunda fase (6).

Esta transición de fases se lleva a cabo entre dos estados termodinámicos lejanos, digamos un gas y un líquido, con propiedades diferentes. Este tipo de transiciones se conocen cómo transiciones de primer orden.

Cuando las dos fases entre las cuales ocurre la transición, corresponden a dos estados cercanos en el espacio termodinámico, la transición será de segundo orden. Transiciones de este tipo son las que ocurren en los puntos críticos.

Hasta el momento, sólo se ha hablado de transiciones observables a simple vista y, que ocurren en un espacio físico de tres dimensiones, pero esto es igualmente válido para sistemas bidimensionales como los que se estudian en este trabajo, con la diferencia de que en nuestro caso las variables medidas deben ser escaladas al tipo de sistema estudiado.

### **3.2. ISOTERMAS PRESIÓN SUPERFICIAL VS AREA**

El experimento más comúnmente realizado para el estudio de las monocapas de Langmuir es la determinación de isotermas presión superficial ( $\Pi$ ) vs  $a$  (3). Con este tipo de estudios, se desarrolló toda la investigación sobre las monocapas hasta hace algunos años, cuando empezaron a surgir otras técnicas que complementan la información obtenida de las monocapas.

El estado termodinámico de una monocapa, puede ser descrito por una ecuación de estado  $\Pi = \Pi(a, T)$  donde  $\Pi$  es la presión en dos dimensiones ( $\gamma_0 - \gamma$ , la tensión superficial del agua menos la tensión superficial de la monocapa),  $T$  es la temperatura y  $a$  es el área por molécula(3). Esta ecuación de estado es análoga a la ecuación tridimensional  $P = P(v, T)$  donde  $P$  es la presión del sistema  $v$  es el volumen específico y  $T$  es la temperatura(16). La forma de estas dos ecuaciones de estado es parecida, por lo que los primeros investigadores que realizaron estudios en monocapas, tomaron como base los nombres de las fases observadas en los sistemas tridimensionales para nombrar las fases de las monocapas, por lo que encontramos gases, líquidos y sólidos



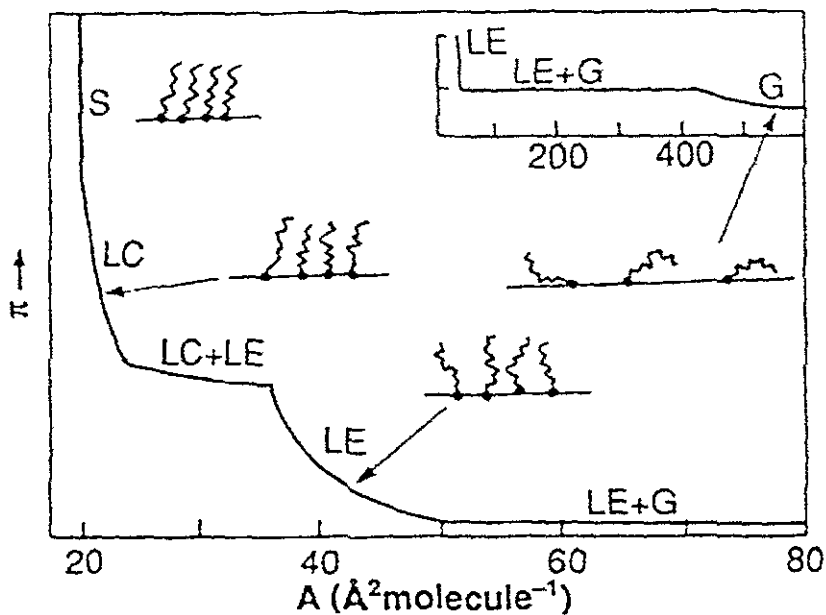


FIGURA 3.2. *Isoterma típica.* (16)

En una isoterma típica, cómo la mostrada en forma esquemática en la figura 3.2, se pueden distinguir la siguientes fases:

1. Si el área disponible es grande, las moléculas de la monocapa se mueven libremente por la superficie sin interactuar entre ellas, cómo un gas en dos dimensiones, por lo que a esta fase se le llama gas (G).
2. Al reducirse el área, comienza una primera transición entre el gas bidimensional y una fase condensada similar a un liquido en tres dimensiones, en el cual las moléculas empiezan a interactuar entre ellas, pero no existe una organización de las cabezas, esta fase se denomina liquido expandido (LE) siguiendo la nomenclatura de Adam y Harkins(1). La planicie observada en la isoterma indica una coexistencia de fases.

3. Después del líquido expandido se observa una segunda planicie de coexistencia, entre el líquido LE y una segunda fase condensada, líquido condensado (LC), la cual a pesar de su nombre no es un líquido sino un cristal líquido esméctico. En esta fase las cabezas presentan una organización y el área disponible por molécula es muy cercana al área transversal de la molécula.
  
4. En la isoterma se observa otra transición de fase, pero esta vez no presenta una planicie de coexistencia, solo un cambio en la pendiente. Esta última fase se llama simplemente sólido, y presenta una gran organización, tanto de las cabezas como de las colas, en este punto la monocapa presenta arreglos, es un *cristal en dos dimensiones*.
  
5. Al continuar la compresión, la presión sigue aumentando hasta llegar al colapso de la monocapa. En este momento existe una transición de un sistema bidimensional a uno tridimensional en el cual se forman multicapas, por lo que la presión superficial del sistema cae.

A pesar de que las isotermas son el método más popular para estudiar las monocapas, este sistema está muy lejos de ser ideal, ya que en la práctica, las mesetas de coexistencia rara vez son horizontales debido a las impurezas presentes en el sistema o a otros procesos como la formación de núcleos, las transiciones de fase son difíciles de observar, ya que experimentalmente *un cambio de pendiente en la isoterma se puede deber a una transición o simplemente a un error experimental*.

### **3.3. DIAGRAMAS DE FASE**

Existe, una gran cantidad de información que describe el comportamiento de las fases de monocapas insolubles en las intercaras aire / agua. Estos diagramas de fase de las monocapas de Langmuir de ácidos grasos, alcoholes y ésteres, presentan similitudes estructurales en las moléculas que los forman cómo ya se mencionó y han sido examinados por una gran variedad de métodos, empezando por los estudios clásicos de las isoterms presión superficial vs área y hoy en día por difracción y reflexión de rayos X (18), microscopía de fluorescencia (3) y microscopía de ángulo de Brewster (9). Los resultados termodinámicos y estructurales de los experimentos nos proveen una imagen general del diagrama de fases y de la naturaleza de las fases de la monocapa(1).

Por conveniencia estos resultados son presentados en un diagrama de  $\Pi$  vs  $T$  ya que la medición exacta del área por molécula presenta dificultades experimentales.

A lo largo de los años se ha observado que los diagramas de fases de los diferentes ácidos grasos estudiados son prácticamente los mismos, pero que están desplazados con respecto a la temperatura, dependiendo del número de carbonos de la parte hidrofóbica de las moléculas, aproximadamente  $5^{\circ}\text{C}$  por cada átomo de carbono.

Gracias a los datos obtenidos de rayos x, se cuenta con información precisa sobre la estructura de cada una de las fases presentes en las monocapas de ácidos grasos y, se ha observado que las fases condensadas presentan estructuras similares a las de las fases esmécticas de los cristales líquidos, como demostraron Bibo et al (8), en las cuales se pueden distinguir cuatro parámetros de orden: Parámetro de posición (PP), correlación de la posición en el plano; Inclinación molecular (IM), inclinación azimutal de las colas; Parámetro de orientación (PO); y Orden de Herinbone (OH). Cuando la fase presenta tanto parámetros de posición de largo alcance, como inclinación molecular, se pueden distinguir las distintas fases por la inclinación que tienen las colas (I - E), ya sea hacia el vecino más cercano (NN) o hacia el segundo vecino más cercano (NNN) (7, 17).

Cada uno de estos parámetros de orden, se cumplen en las fases ya sea en corto alcance(C), cuando el parámetro de orden decrece exponencialmente con la distancia, o cuasi largo (L) alcance, cuando el orden decrece algebraicamente. A continuación, se presenta una tabla con las diferentes fases encontradas así como sus parámetros, que resume el comportamiento observado en los sistemas estudiados(4).

Fase	estado	PP	MI	PO	OH	I - E
G	Gas					
L <sub>1</sub>	Líquido	C	C	C	C	
L' <sub>1</sub>	Mesofase	C	L	L	C	I
L <sub>2</sub>	Mesofase	C	L	L	C	NN
L' <sub>2</sub>	Mesofase	C	L	L	C	NNN
S'	Mesofase	L	L	L	L	NNN
L <sub>2</sub> ''	Cristal	L	L	L	L	NN
LS	Mesofase	C	C	L	C	
S	Mesofase	L	C	L	L	
CS	Cristal					
OV	Mesofase	L	L	L	C	NNN

A continuación se presenta como ejemplo el diagrama de fase del ácido graso C<sub>21</sub>

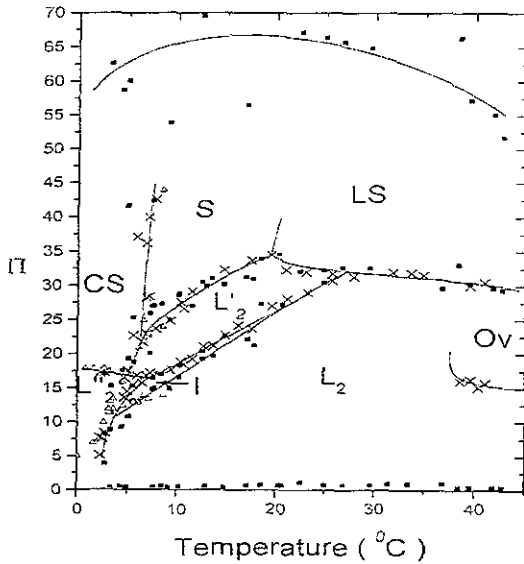


FIGURA 3.2, Diagrama de fases del C21 (9)

Algunas de estas fases son inclinadas como  $L_2$ ,  $L_2'$ ,  $L_2''$  y Ov. Como se observa en la tabla, algunas presentan inclinación hacia el vecino más cercano (NN), otras hacia el segundo vecino más cercano y recientemente se describió la fase I que presenta inclinación intermedia (18, 11). La estructura de las mesofases puede ser hexagonal (LS) o rectangular centrado en las caras ( $L_2$ ,  $L_2'$ ,  $L_2''$ , Cs, S y Ov). Las fases cristalinas pueden o no ser fases inclinadas como  $L_2''$  que presenta inclinación NN y CS que no presenta inclinación (9).

Existen algunas fases que no pueden ser detectadas por medio de isotermas de presión, y se requiere de otras técnicas para su estudio como microscopía de ángulo de Brewster o difracción de rayos X. Un ejemplo es la fase Ov descubierta en 1993 (18), esta sólo es detectable por los métodos mencionados ya que no existe una diferencia en el acomodo de las cabezas con respecto a la fase que la precede  $L_2$ , por lo que la transición entre las dos no se aprecia en una isoterma (9).

## **4. HERRAMIENTAS PARA EL ESTUDIO DE LAS MONOCAPAS DE LANGMUIR.**

Diversas técnicas de se han utilizado en el estudio de las monocapas, las cuales han cobrado especial importancia en los últimos años. A continuación, se describirán de manera general las principales técnicas utilizadas por los investigadores a nivel mundial y, con más detalle las que se utilizaron para el desarrollo de este trabajo.

### **4.1. *TECNICAS PARA OBTENER ISOTERMAS***

#### **4.1.1. PALANGANA DE LANGMUIR**

Para la formación de monocapas de Langmuir, se requiere una subfase y un dispositivo que permita tanto reducir el área disponible cómo medir la presión lateral; a éste dispositivo se le llama "palangana de Langmuir". El material con el que se construye la palangana, debe facilitar la limpieza de la misma y reducir la posibilidad de que la monocapa se contamine.

Existen otros factores que se deben de considerar para el diseño de una palangana cómo son las precauciones que hay que tomar para evitar la contaminación de la monocapa. Debe ser posible limpiar muy bien todas las partes de la palangana que entran en contacto con la monocapa o la subfase, rugosidad y grietas de la superficie alojan contaminantes potenciales por lo que hay que evitarlas(2).

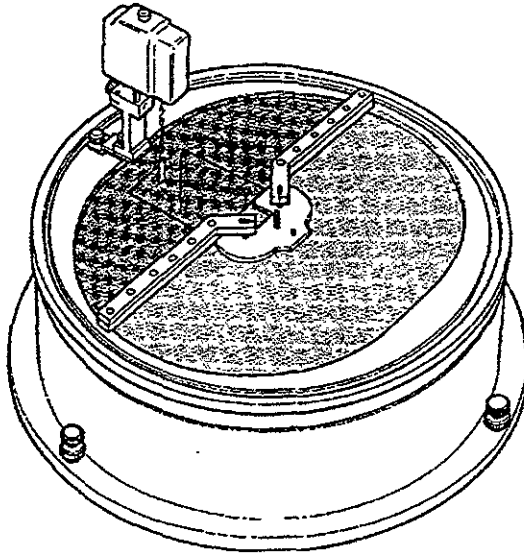


FIGURA 4.1. Palangana de Langmuir (12.)

#### 4.1.2. MATERIALES DE CONSTRUCCION

La selección del material para la construcción de la palangana, debe ser muy cuidadosa, ya que éste puede ser una causa de contaminación. Los metales fueron desde hace mucho excluidos como material que entren en contacto con la monocapa o la subfase por que causan contaminación con iones. El vidrio fue una opción muy popular hace algunos años especialmente para palanganas de perímetro constante, pero la solubilidad del vidrio en el agua es  $10^{-5}$  M y esto puede causar cambios en la formación, propiedades y comportamiento de la monocapa. En la actualidad los polímeros son los materiales más aceptados, pero deben tomarse en cuenta una serie de precauciones. Se deben evitar polímeros para los cuales se utilizan plastificantes o algún aditivo que tenga actividad superficial en su fabricación, ya que se difunden fuera del material, contaminando el sistema(2).

El polímero más utilizado para la fabricación de palanganas, ya sean de perímetro constante o de barrera rígida, es el poli-tetrafluoruro de etileno (PTFE). Este es el polímero más hidrofóbico que se conoce, es químicamente inerte y puede ser sometido a una limpieza muy agresiva.

Pero también presenta algunos inconvenientes:

- No es un termo plástico, por lo que no puede ser moldeado, sino que las piezas se hacen a partir de un bloque sólido del polímero el cual se pule y tornea hasta obtener la forma buscada, esto resulta en una superficie con poros, los cuales pueden albergar contaminantes.
- Las distintas piezas de PTFE son difíciles de pegar
- Al ser sometido a una carga constante, el PTFE tienden a quebrarse o deformarse, por lo que deben ser reforzadas con metal, el cual no puede estar en contacto con la subfase. (2)

#### 4.1.3. PRESIÓN SUPERFICIAL

Los estudios realizados en el campo de las monocapas, tienen por objetivo conocer cuál es el ordenamiento de la monocapa y por lo tanto las fases presentes en el sistema, el parámetro termodinámico más utilizado en el campo es la medición de la presión superficial.

La presión superficial está definida como :

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad \text{ec. 4.1}$$

donde  $\gamma_0$  es la tensión superficial de la subfase sin tensoactivo y  $\gamma$  es la tensión de la superficie con el tensoactivo.

Existen varios métodos en la literatura para medir la presión superficial, desde los más simples como los de capilaridad hasta algunos más complejos. Para el estudio de las monocapas



se requiere de métodos que nos den una respuesta rápida, para poder seguir el proceso de compresión en una computadora. Por otro lado es indispensable que el método escogido no introduzcan contaminantes en el sistema. Dos métodos que cumplen con estas características son método de Wilhelmy y el de Langmuir (2).

#### 4.1.3.1. MÉTODO DE LANGMUIR.

Este método consiste en medir la diferencia de tensiones superficiales entre una superficie de agua de referencia la cual está separada de la superficie sobre la que se deposita la monocapa por medio de una barrera flotante sostenida por una película flexible, al medir la fuerza lateral ejercida sobre la barrera y conocer la longitud de la misma se obtiene la presión lateral o superficial. La película que sostiene la barrera debe ser suficientemente flexible para no ejercer ninguna torsión sobre ésta (2)

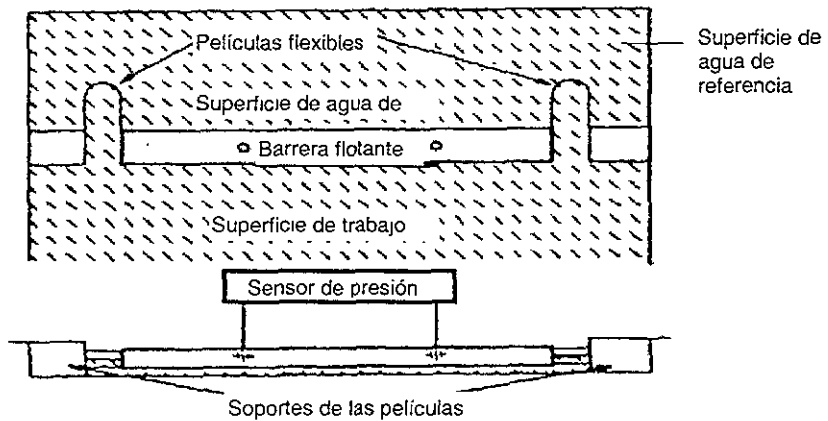


FIGURA 4.2 METODO DE LANGMUIR (2)

No profundizaré más en este método, ya que el más usado es el de Wilhemly y es el que se utilizó para el desarrollo de este trabajo.

### 4.1.3.2. MÉTODO DE WILHELMY

A diferencia del método de Langmuir, en este no es necesario tener una superficie de agua cómo referencia y no está conectado a las orillas de la palangana (2), lo cual lo hace más práctico. Consiste en medir las fuerzas verticales que actúan sobre una placa que cuelga sobre la superficie.

Las fuerzas involucradas son: La tensión superficial, la fuerza gravitacional y la fuerza de flotación debido al líquido desplazado por la placa. Suponiendo una placa rectangular el balance de fuerzas es el siguiente:

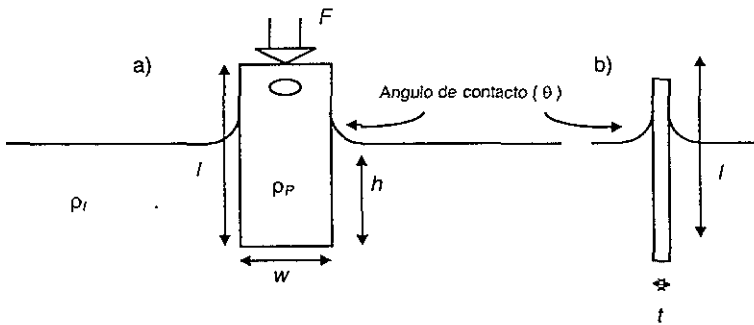


FIGURA 4.3 PLACA DE WILHELMY, a) VISTA FRONTAL b) VISTA LATERAL

Por lo tanto tenemos

$$F = \rho_p * g * l * w * t + 2 * \gamma * (t + w) * \cos(\theta) - \rho_l * g * l * t * w \quad \text{ec. 4.2}$$

Donde  $\rho_p$  y  $\rho_i$  son las densidades de la placa y de la subfase respectivamente;  $l$ ,  $t$  y  $w$  son las dimensiones de la placa;  $h$  es la porción de la placa sumergida;  $g$  es la aceleración gravitacional;  $\gamma$  es la tensión superficial y  $\theta$  es el ángulo de contacto entre la subfase y el material del cual esta hecha la placa. En el balance de las fuerzas se está despreciando la otra fase, el aire, ya que su densidad es muy pequeña con respecto a la del agua .

El ángulo de contacto con la superficie, debe de ser lo más cercano a cero, para poder evitar una futura compensación de la medición, debido a la variación del mismo con respecto al ángulo de contacto de equilibrio. Existen, muchos materiales que tiene ángulo de contacto cercano a cero cuando están limpios, cómo el platino y la mica, pero al estar en contacto con la monocapa se cubren de tensoactivo (2), cambiando así las densidad de la placa y variando con esto la sensibilidad de la medición. El papel filtro es la opción más popular, ya que es resistente a este efecto y presenta una opción muy económica.

Cómo se desea medir el cambio en la tensión superficial de la ecuación 4.2 obtenemos:

$$\Delta\gamma = \frac{\Delta F}{2*(t+w)} + \frac{\rho_i * t * w * \Delta h}{2*(t+w)} \quad \text{ec. 4.3}$$

Donde  $\Delta F$  es el cambio en la fuerza ejercida por el sistema sobre la placa.

En la ecuación 4.3 observamos que el cambio en la tensión superficial depende del cambio en la fuerza sobre la placa y del cambio en la posición de la misma.

Por medio de este sistema se puede medir la presión superficial por dos métodos:

1. Al medir el cambio en la fuerza sobre la placa tal que esta permanezca en la misma posición ( $\Delta h = 0$ ) en el cual obtenemos que la presión superficial sería:

$$\Pi = -\Delta\gamma = -\frac{\Delta F}{2 * (w + t)} \quad \text{ec. 4.4}$$

2. Al medir el cambio en la posición de la placa al aplicarle una fuerza constante en dirección contraria, donde la presión superficial sería:

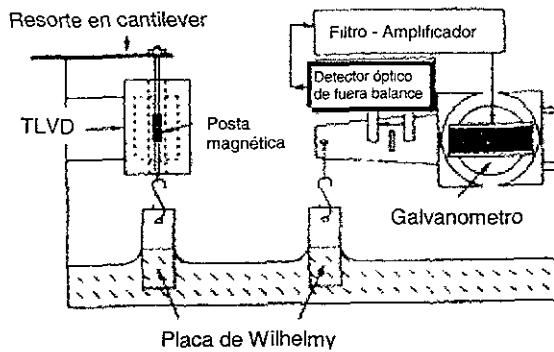
$$\Pi = -\Delta\gamma = -\frac{\rho_l * g * w * t}{2 * (w + t)} \Delta h \quad \text{ec. 4.5}$$

Si tenemos una placa delgada, el espesor ( $t$ ) se vuelve despreciable con respecto a  $w$  por lo que la ecuación 4.5 se transforma en:

$$\Pi = -\Delta\gamma = -\frac{1}{2} * \rho_l * g * t * \Delta h \quad \text{ec. 4.6}$$

Cómo podemos observar, la técnica es más sensible si se utiliza una placa muy delgada.

Para transformar la fuerza medida a una señal eléctrica, se coloca un resorte en cantilever al cual se le mide la deformación utilizando un TLVD (transformador lineal de variable diferenciable)(2) o utilizando una balanza eléctrica que consta de un galvanómetro, el cual ejerce suficiente fuerza para que la placa no cambie su posición, la cual es medida ópticamente. La corriente aplicada al galvanómetro es la señal utilizada ya que representa la magnitud de la fuerza aplicada.



**FIGURA 4.4 METODO DE WILHELMY(2)**

#### 4.1.4. EQUIPO UTILIZADO

Los experimentos, se realizaron en una palangana circular hecha de aluminio adonizado con superficie de politetrafluoruro de etileno (PTFE) marca Nima (Nº TKB 2410 A, cómo la que se muestra en la figura 4.1), el área total de la palangana es de  $1200\text{cm}^2$ , de las cuales son utilizables  $1000\text{cm}^2$  con una profundidad de 5 mm, con excepción del pozo de deposición en el cual la profundidad es de 15 cm. Para evitar vibraciones en la palangana esta cuenta con un cojín neumático(10).

Las barreras están hechas de PTFE sobre un soporte de aluminio y, son movidas por dos motores eléctricos de corriente directa; su posición es medida por dos potenciómetros, obteniéndose una precisión de  $0.1\text{cm}^2$ . Las barreras se mueven en un intervalo de velocidades entre 0 y  $1000\text{cm}^2/\text{min}$ .

La presión superficial es medida por medio de una placa de Wilhelmy, utilizando un rectángulo de papel filtro cómo placa, ésta cuelga del brazo de un galvanómetro. La fuerza aplicada

para mantener el brazo en la misma posición, se mide a partir de la corriente utilizada para mantenerlo en esa misma posición.

La palangana es controlada por una computadora, estas están conectadas por medio de una interface, la cual traduce las señales de análogas a digitales de 12 bits; tanto la interface como el software para el control de la palangana son fabricados por Nima.

## **4.2. MICROSCOPIA DE ÁNGULO DE BREWSTER**

### **4.2.1 ANTECEDENTES**

*Durante muchos años el estudio de las monocapas se apoyó principalmente en las isothermas de presión superficial vs área. Al paso de los años se fue depurando esta técnica, y surgieron otras como elipsiometría y espectroscopía(3) pero ninguna de estas técnicas aporta información sobre el arreglo molecular de la monocapa*

Adefantos técnicos más recientes dieron lugar a la Microscopía de Fluorescencia (1), en la que se introduce una pequeña cantidad de un anfifilo fluorescente en la monocapa; al hacer incidir un haz de luz polarizada se excita al anfifilo fluorescente y se recoge la señal en un microscopio, pudiendo así observar *las distintas coexistencias de fase de la monocapa. Esto se debe, a que el anfifilo tendrá preferencia a concentrarse en una fase u otra de la monocapa y, al hacer incidir un haz polarizado de luz sobre la superficie, se podrán observar distintos dominios que corresponden a distintas fases.*

Existe cierta polémica sobre esta técnica, ya que al introducir una impureza en el sistema, el comportamiento de la monocapa se puede ver afectado, pero al tratarse de una pequeña cantidad se espera que no exista una diferencia importante. Al utilizar esta técnica se debe de hacer un estudio en el que se *compare el cambio del comportamiento con respecto a la*

concentración de la impureza. La presencia de esta impureza puede traer como consecuencia que la observación de una transición de fases difiera de la observada por otras técnicas. (11). Otro defecto de esta técnica es la falta de sensibilidad para detectar algunas transiciones de fases (11) las cuales se deben principalmente a un cambio en la orientación de las colas en las faces densas.

Una herramienta muy útil desarrollada en los últimos años es la difracción de rayos X (3) que nos permite conocer la estructura de las monocapas en el plano de la subfase, al hacer incidir un haz de rayos x altamente colimado proveniente de un sincrotrón, en ángulo rasante sobre la superficie. El espectro obtenido contiene información del arreglo molecular de la monocapa, tanto del arreglo de las cabezas sobre la superficie, como la orientación de las colas (3). Debido a que la intensidad de la difracción es pequeña, a pesar de estar utilizando un haz muy potente, estos estudios sólo son posibles en fases condensadas. Esta técnica no es fácil de utilizar, ya que las instalaciones requeridas son muy costosa y el personal debe estar muy capacitado.

Debido a que no existía ninguna técnica que fuera sencilla, versátil y confiable, investigadores de distintas partes del mundo siguieron en busca de un método que ayudara a caracterizar las fases de las monocapas que fuera fácil de desarrollar y que no introdujera una impureza que afectara el comportamiento del sistema.

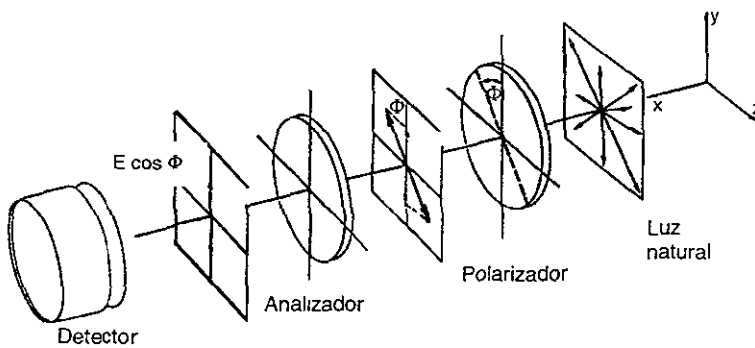
A principios de los noventa dos grupos reportaron el desarrollo de una nueva técnica, Hennon y Meunier (12) y Hönig y Möbius (13), la *microscopía de ángulo de Brewster (BAM)*. Gracias a su versatilidad y facilidad de uso, hoy en día existen versiones comerciales de un microscopio de ángulo de Brewster de fabricación alemana (Nanofilm Technologie GmbH).

#### 4.2.2 LUZ POLARIZADA

La luz corresponde a la radiación electromagnética en la banda angosta de frecuencias de alrededor de  $3.84 \cdot 10^{14}$  Hz hasta  $7.7 \cdot 10^{14}$  Hz . Como onda electromagnética la luz está descrita por un campo eléctrico y un magnético perpendiculares entre sí.



Una haz de luz polarizada en un plano es aquel en que la orientación del campo eléctrico es constante, aunque su magnitud y signo varíe con el tiempo. Al incidir la luz natural en un polarizador lineal solamente será transmitida la luz que esté en un estado  $P$ , esto es sólo la componente del campo óptico que tenga orientación paralela al eje de transmisión del polarizador.

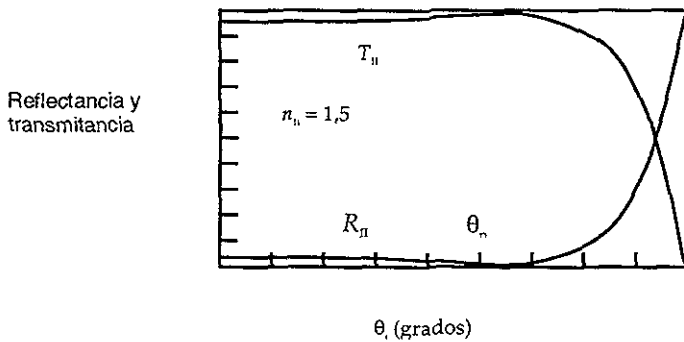


**FIGURA 4.7.** Polarizador lineal y analizador. (14)

Si introducimos un segundo polarizador o analizador, cuyo eje de transmisión es vertical cómo se ve en la figura 4.7. , el campo transmitido será proporcional al ángulo que se forma entre los dos polarizadores.  $E = E_0 \cos(\phi)$ , donde  $E_0$  es el campo transmitido por el primer polarizador. Es evidente que el campo transmitido será máximo cuando  $\phi$  es igual a  $0^\circ$  o  $180^\circ$  y será cero en  $\phi = 90^\circ$ . (14)

### 4.2.3 ÁNGULO DE BREWSTER

Para una superficie o intercara entre dos materiales dieléctricos diferentes, la reflexión que se obtiene de una onda incidente no polarizada es función del ángulo de incidencia.



**FIGURA 4.8** Variación de la reflexión vs el ángulo de incidencia. (14)

Cómo se observa en la figura existe una relación entre los ángulos para la cual no hay reflexión paralela al plano de incidencia

Este comportamiento lo describen las ecuaciones de Fresnel asumiendo que se trata de una intercara ideal(aquella en la cual el índice de reflexión cambia abruptamente del valor de una de las fases al de la otra)

$$r_{\perp} \equiv \left[ \frac{E_{or}}{E_{oi}} \right]_{\perp} = -\frac{\text{sen}(\theta_i - \theta_t)}{\text{sen}(\theta_i + \theta_t)} \quad \text{ec. 4.8}$$

$$r_{\parallel} \equiv \left[ \frac{E_{or}}{E_{oi}} \right]_{\parallel} = \frac{\tan(\theta_i - \theta_t)}{\tan(\theta_i + \theta_t)} \quad \text{ec. 4.9}$$

Donde  $r_{||}$  y  $r_{\perp}$  son los coeficientes de reflexión paralelo y perpendicular al plano de incidencia,  $E_{or}$  es la amplitud del campo eléctrico reflejado y  $E_{oi}$  es la amplitud del campo eléctrico incidente;  $\theta_i$  y  $\theta_r$  son los ángulos de incidencia y reflexión.

La reflectancia es la proporcional al cuadrado de las magnitudes de la amplitud de campo, por lo tanto :

$$R_{||} = r_{||}^2 = \left[ \frac{E_{or}}{E_{oi}} \right]_{||}^2 = \frac{\tan^2(\theta_i - \theta_r)}{\tan^2(\theta_i + \theta_r)} \quad \text{ec. 4.10}$$

$$R_{\perp} = r_{\perp}^2 = \left[ \frac{E_{or}}{E_{oi}} \right]_{\perp}^2 = \frac{\sin^2(\theta_i - \theta_r)}{\sin^2(\theta_i + \theta_r)} \quad \text{ec. 4.11}$$

Cómo se puede observar en las ecuaciones la reflectancia perpendicular al plano de incidencia nunca va a ser cero, pero la paralela al plano es cero cuando  $\theta_i + \theta_r = 90^\circ$  ya que el denominador es infinito.

La reflectancia perpendicular al plano para una intercara real no llega a ser cero pero si tiene un mínimo en una ángulo determinado

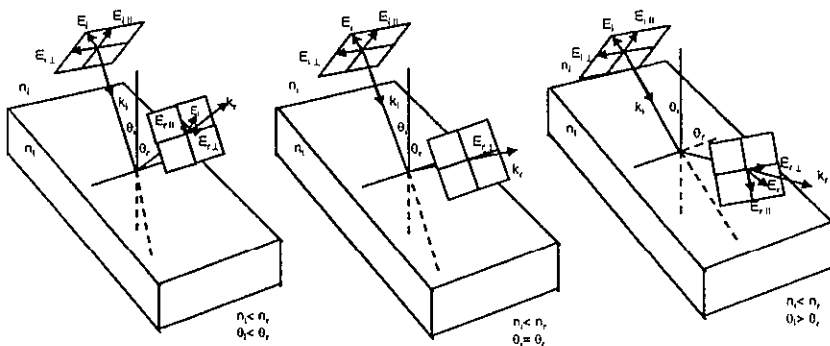
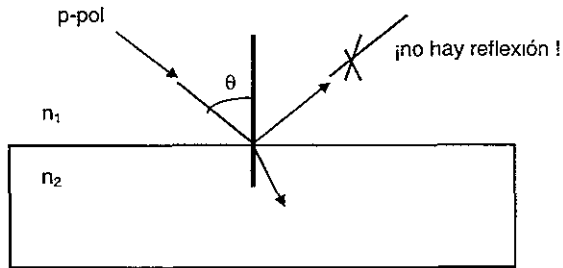


FIGURA 4.9. Gráfica de reflectancia vs ángulo para la intercara aire - vidrio. (14)

Este ángulo está definido como el ángulo de Brewster, y es aquél en el que un haz polarizado p incidente a una intercara ideal no tiene reflexión:



**FIGURA 4.10.** *Ángulo de Brewster (15)*

o matemáticamente:

$$\tan\theta = \frac{n_2}{n_1} \qquad \text{ec. 4.7}$$

Hasta el momento solo hemos hablado de una intercara ideal, pero la reflexión obtenida en el ángulo de Brewster en una intercara real es función de los factores que se describirán en la siguiente sección

#### 4.2.4. VARIACIÓN DE LA REFLECTIVIDAD EN UNA INTERCARA REAL

Para una intercara real, como aire -agua, la reflectividad de la misma no es cero en el ángulo de Brewster, pero es mínima, esta variación con respecto al cero es originada por varios factores:

- El espesor de la intercara. Debido a que en una intercara ideal el índice de reflectividad no varía instantáneamente en la superficie, sino que existe un espesor ( $l$ ) en el cual el índice de reflexión no es igual a  $n_1$  ni a  $n_2$  sino que es función de la altura  $n=n(z)$  a través del

espesor de la interfase. Al introducir una monocapa en la intercara el valor del índice de reflexión variará en una espesor del orden de  $\sim 20 \text{ \AA}$ . Las ecuaciones que describen esto fueron obtenidas por Drude a finales del siglo pasado (12).

- La rugosidad de la intercara. Para intercaras líquidas la rugosidad se debe a fluctuaciones térmicas, pero con una monocapa depositada en una intercara de agua - aire las fluctuaciones térmicas son despreciables frente a la tensión superficial(12).
- La anisotropía de la monocapa. Algunas fases condensadas de la monocapa son ópticamente anisotrópicas, esta puede aumentar la intensidad del haz reflejado. Si la anisotropía de la monocapa no tiene un eje de simetría vertical, entonces la luz reflejada es función de la orientación de la monocapa(12).

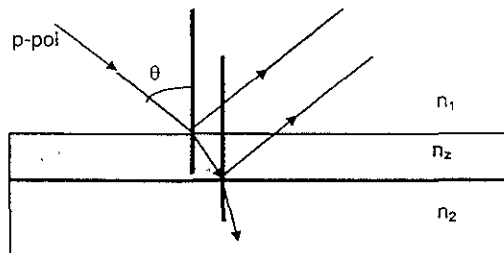


FIGURA 4.11. Ángulo de Brewster con monocapa (15)

## 4.5. EQUIPO UTILIZADO.

Se utilizó un microscopio de fabricación alemana marca Nano film technologie, modelo M1+ / 60. Este microscopio consta de tres partes principales: una óptica; controlador del microscopio y una de control de la cámara.

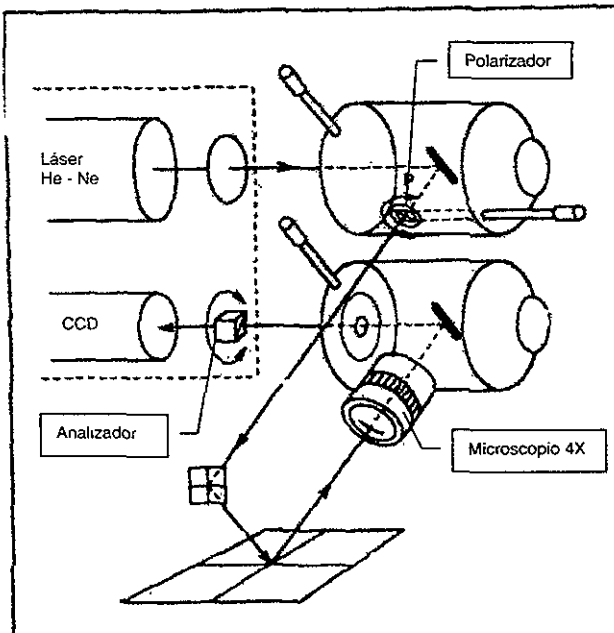


FIGURA 4.12. Diagrama del microscopio de ángulo de Brewster

En el Microscopio de ángulo de Brewster (Bam) la interfase es iluminada en el ángulo de Brewster ( $53^\circ$  para la interfase aire - agua) con un haz polarizado  $p$  proveniente de una láser de He-Ne ( $10\text{ mW}$ ). El haz reflejado es recibido por un microscopio 4X orientado en el eje de propagación de la luz reflejada (12). La imagen es captada por una cámara de alta definición. Dependiendo de la resolución de la cámara se pueden observar objetos de aproximadamente  $2\ \mu\text{m}$  (13).

Existen dos limitaciones en la calidad de la imagen. La primera se debe a los patrones de interferencia causados por los componentes ópticos del sistema(13). Y la segunda es causada por inclinación de la monocapa con respecto al eje del objetivo, por lo que la imagen esta en foco en una franja delgada (12).

Estas limitaciones pueden ser superadas cuando se dispone de un sistema de análisis al de la imagen, ya que ésta es construida uniendo diferentes franjas en foco de la misma ocapa, obteniendo así la imagen completa en la computadora.

Si se coloca un analizador en la trayectoria del haz reflejado, la técnica es sensible a la isotropía óptica de la monocapa, ocasionada por la inclinación de las colas de las moléculas que rman, por lo que se pueden observar distintos dominios con diferente inclinación azimutal.

El microscopio cuenta con motores que permiten desplazarlo en x y y z, los cuales son rolados desde el panel principal.

Tanto el ángulo de incidencia y reflexión, la polarización del haz, cómo la posición del zador con respecto al polarizador pueden ser modificados.

## 5. METODOLOGIA.

### 5.1. PREPARACIÓN DE LA MONOCAPA.

Se pueden formar monocapas con equipo bastante primitivo y bajo condiciones bastante precarias, esto lo demostró Langmuir en un experimento filmado y realizado en un estudio utilizando una cacerola y agua de la llave(2), pero los resultados de estos experimentos no son repetibles, ya que la composición de la subfase, así como la contaminación de la superficie afectan la formación de la monocapa.

Existen dos tipos de contaminantes que pueden afectar a la monocapa: los de naturaleza iónica que se unen electrónicamente a las cabezas hidrofílicas; y los tensoactivo que se concentran en la superficie afectando el acomodo de la monocapa aun en pequeñas concentraciones.

Los contaminantes pueden provenir de distintas fuentes, la principal de éstas es la subfase, generalmente agua. Tradicionalmente ésta se obtenía por destilación y reducción con permanganato, logrando una pureza aceptable, pero hoy en día se ha optado por recurrir a sistemas con resinas de intercambio iónico y carbón activado, los cuales producen agua con un mayor grado de pureza y se consiguen comercialmente.

Otra posible fuente de contaminantes son los disolventes utilizados en el laboratorio. Estos se utilizan para dos fines: para la limpieza de la palangana y sus partes; y como disolvente para la preparación de la solución para depositar la monocapa. Los contaminantes provenientes de los disolventes son generalmente de naturaleza tensoactiva, por lo que una pequeña cantidad de estos tiene repercusiones importantes en los resultados obtenidos. Se pueden obtener disolventes de alta calidad por medio de destilación, pero generalmente se utilizan disolventes comerciales de la más alta pureza disponible.



La grasa de los dedos es básicamente una mezcla de lípidos y tiene mucha actividad superficial, por lo que ninguna parte de la palangana que esté en contacto con la subfase o la monocapa debe ser tocada con las manos desnudas. Esto se consigue utilizando guantes limpios y libres de tensoactivos cuando se esta manipulando los componentes de la palangana(2).

Por último, el polvo suspendido en el aire es otra fuente de contaminación. Una manera de resolver esto es que el experimento se realice en un cuarto limpio libre de polvo, grado electrónico, pero una manera más económica de lograr esto es colocar la palangana dentro de una campana de flujo laminar, la única inconveniencia es que esta puede introducir vibraciones en el sistema debido al motor de la campana, las cuales afectan el desarrollo del experimento y la precisión de las mediciones.

Toda parte del equipo que esté en contacto con la monocapa o la subfase debe ser limpiado periódicamente. Es importante señalar que se puede realizar la limpieza ya sea con alguna solución detergente (tomando en cuenta que estos pueden ser fuente de contaminación y es recomendable que la concentración del tensoactivo sea menor a la concentración micelar crítica); con agua caliente; con algún disolvente; con agentes oxidantes o alguna combinación de las anteriores. Cualquiera de las opciones escogida presenta una serie de cuidados que hay que tomar en cuenta(2).

La metodología seguida, los reactivos utilizados así como el ambiente de trabajo en el cual se llevaron acabo los experimentos son necesarios para evitar o minimizar la contaminación por cualquiera de estas fuentes.

## 5.2. REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados en el desarrollo de este trabajo son de la más alta pureza disponible en el mercado.

Reactivo / sustancia	Marca	Pureza / precisión
Di octadecil amina	Fluka	> 99%
Buffer de referencia: pH = 4.01	Hycel de Mexico	$\pm 0.01$ @ 25°C
pH = 7.00	Hycel de Mexico	$\pm 0.01$ @ 25°C
Cloroformo	Sigma-Aldrich	99.9%
Acido Clorhídrico	Merck	37% + agua

### 5.3. SUBFASE

La subfase utilizada para el desarrollo de este diagrama fue agua obtenida de un sistema de purificación marca Bransted ( NANOpure UV) del cual se obtiene ultra pura ( resistividad  $\sim 10^{18}$  M $\Omega$ /cm) . Para aumentar la eficiencia y vida útil del sistema se le alimenta con agua destilada.

El agua pasa por una cama de absorción, dos camas de intercambio iónico y una última de desionización en cama mixta, existe otra etapa de oxidación con UV y dos de filtración; una de ultrafiltración y otra de filtración por membrana.

Las especificación del agua al salir son:

Resistividad	→	ASTM tipo I , hasta 18 M $\Omega$ /cm.
Bacterias	→	menor de 1 CFU/100ml
Partículas	→	menores de 2 micrones
Carbón orgánico total	→	menor 3 ppb

### 5.4. CONTROL DE pH Y TEMPERATURA

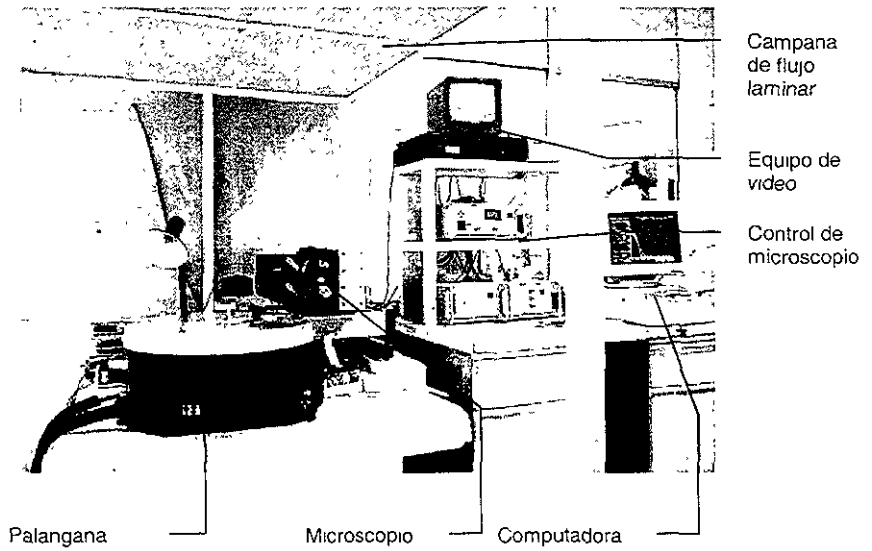
El pH de la subfase se fijo mediante una titulación potenciométrica, el electrodo utilizado fue un electrodo de vidrio marca Cole Parmer con una solución de Plata / Cloruro de Plata, con una fuente Horizon ecologie modelo 5998-10. El electrodo fue calibrado con Soluciones Buffer de referencia de pH 4.001 y 7.00. Se utilizo par la titulación una solución  $\sim 1$ M de HCl preparada a partir de HCl fumante usando cómo disolvente agua ultrapura.

El control de temperatura se llevo a cabo con un baño marca Cole Parmer, con una solución de agua con alcohol etílico. La medición de la temperatura se lleva acabo de forma puntual en la subfase por medio de un termistor.

## **5.5. AMBIENTE DE TRABAJO**

Todos los experimentos se realizaron en un cuarto limpio libre de polvo, el aire en el cuarto es filtrado al entrar al laboratorio y dentro del mismo, para este fin se utilizan filtros de aire de tres etapas: prefiltrado, para partículas grandes; filtro de carbón activado, para gases y un filtro HEPA, este está hecho de fibra de vidrio empacada y remueve partículas de hasta 3  $\mu$  m de diámetro. Adicionalmente los experimentos se llevaron a cabo bajo una campana de flujo laminar vertical aislada del cuarto mediante una cortina de plástico.

El laboratorio cuenta con un sistema de aire acondicionado para controlar la temperatura del mismo. Hay que aclarar que este sistema no introduce aire del exterior, sino que recircula el aire del cuarto.



**FIGURA 5.1.** *Fotografía del laboratono.*

## 5.6. DESCRIPCION DEL MÉTODO

La palangana se enjuaga todos los días con cloroformo para retirar partículas insolubles en agua, las cuales se concentran en la superficie, esto se hace tallando ligeramente la superficie de la palangana con pañuelos desechable libres de tensoactivos y que no sueltan partículas (Kimwipes EX-L), el exceso de cloroformo es retirado mediante un sifón. Para este proceso de limpieza se desmontan las barreras y el sensor de presión. Las barreras son limpiadas con cloroformo de la misma manera que el resto de la palangana.

La subfase se prepara cómo se explicó anteriormente. Una vez obtenido el pH deseado se llena la palangana hasta que el nivel del agua rebase el borde por 1mm aproximadamente. Es necesario limpiar la superficie de material insoluble que no fue retirado con el cloroformo, esto se hace succionando la superficie del agua con una pipeta Pasteur esterilizada conectada al sifón, este proceso es más eficiente si paralelamente a la succión se cierran las barreras.

Para asegurarnos que la superficie está limpia se monta el sensor de presión, se abren las barreras y se hace una compresión monitoreando la presión, si al final de la compresión la presión no es  $> 0.5 \text{ mN/m}$  se puede considerar que la superficie esta limpia, adicionalmente el proceso se vigila en al microscopio de ángulo de Brewster y se toma en cuenta si se observaron partículas insolubles.

Una vez que la superficie esta limpia, se procede a depositar la monocapa, esto se hace goteando la solución de la amina, con una concentración de  $\sim 1 \text{ mg}/\mu\text{l}$ , con una micro jeringa, se dejan caer las gotas sobre la superficie procurando que la aguja de la jeringa este lo más cerca posible del agua pero sin tocarla. Ya depositada es necesario esperara a que el disolvente se evapore en su totalidad por lo que antes de comenzar el experimento se deben dejars pasar uno 20 minutos.

Se realizaron dos tipos de experimentos a varias temperaturas: el primero fue la obtención de isothermas y observaciones en el microscopio, en el cual ya depositada la monocapa se hacía una compresión a velocidad constante (20-50  $\text{cm}^2 / \text{min.}$ ) Hasta llegar al colapso de la monocapa, con base en los datos obtenidos de estos experimentos se pudo hacer un diagrama preliminar. Ya que se tenían identificadas las fases presentes y sus transiciones se hizo un segundo tipo de experimentos, en los cuales se preparaba la monocapa y se comenzaba la compresión siempre a la misma velocidad, pero al observar una transición en el microscopio se detenía la compresión y se expandía la monocapa, hasta volver a observar la transición, esto con el objeto de verificar la reversibilidad de la transición.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 6.1 DEPENDENCIA CON EL pH.

La fase experimental inicial de este trabajo fue determinar cuál era el efecto del pH de la subfase en el comportamiento de la monocapa de la dioctadecil amina, es preciso mencionar que no se encontró en la literatura ninguna referencia al respecto, ya que no se ha realizado un estudio sistemático de esta molécula. Existen algunas isotermas reportadas a  $\text{pH} = 4$  o mayores.

La figura 6.1, muestra una serie de isotermas a  $25^\circ\text{C}$  y distintos pH, en ésta es evidente que existe una relación estrecha entre el comportamiento de la monocapa y el pH de la subfase.

Esta figura no sólo muestra que el comportamiento cambia con el pH de la subfase, también se observan dos comportamientos principales con una zona intermedia de transición.

Para pH superiores a 4.5 la monocapa presenta un primera planicie hasta un área de  $\sim 30$  mN/m momento en el cual existe un cambio de pendiente y la presión empieza a subir rápidamente. En este caso el BAM fue de mucha utilidad ya que desde el comienzo de la compresión se observó que la monocapa estaba aglomerada en zonas muy definidas, dejando espacios libres de tensoactivo (figura 6.2). Estos "vacíos" se van reduciendo al continuar la compresión (figura 6.3). Se observó que la monocapa colapsa a presiones bajas,  $\sim 10$  mN/m (figura 6.4), formando multicapas, más no se observa que la presión baje en este momento, sino que sigue aumentando



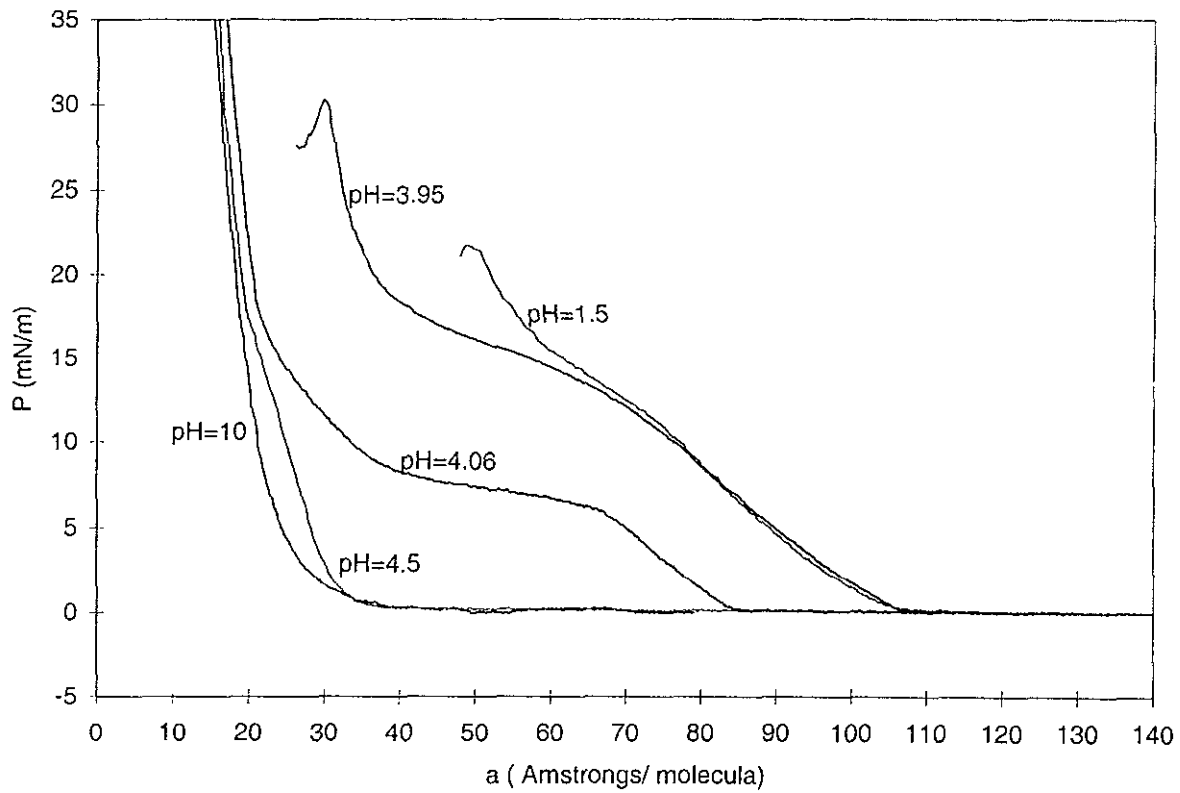
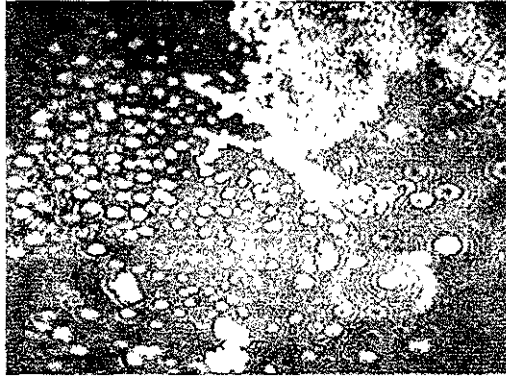
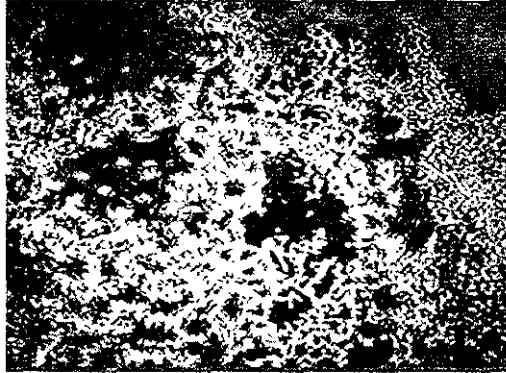


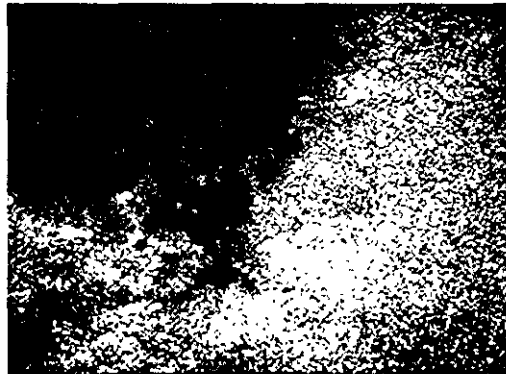
FIGURA 6.1. Isothermas a 25°C a distintos pHs



**FIGURA 6.2.** Monocapa de la dioctadecil amnia a  $\text{pH} = 4, T = 25.8$  y  $\Pi = 0$



**FIGURA 6.3.** Monocapa de la dioctadecil amnia a  $\text{pH} = 4, T = 25.8$  y  $\Pi = 0.2$



**IGURA 6.4.** Monocapa de la dioctadecil amnia a  $\text{pH} = 4, T = 25.8$  y  $\Pi = 20$

En pH inferiores a 4 el comportamiento de la monocapa es muy distinto (figura 6.5), se observa una primera meseta que llega hasta un área de  $\sim 100 \text{ \AA}^2$  / molécula, en esta zona se observa en el BAM una monocapa homogénea sin contraste (figura 6.6). Al continuar la compresión aparecen puntos en el BAM (figura 6.7) a  $\Pi \sim 5 \text{ mN/m}$ , los cuales evolucionan a "estrellas" de seis picos (figura 6.8), ya que esta evolución es paulatina y no existe evidencia en las isoterms de que exista una transición de fase entre estas texturas, creemos que es la misma fase que sigue un proceso de maduración. Conforme la compresión continúa, los brazos de las estrellas crecen formando hilos delgados que se entrelazan. Cuando la presión llega a  $\sim 14 \text{ mN/m}$  se observa en el BAM que el contorno de las estrellas pierde definición, obteniéndose una superficie marmoleada (figura 6.9), la cual permanece hasta el colapso de la monocapa ( $\Pi \sim 24 \text{ mN/m}$ ).

A pH intermedios, entre 4 y 4.5, se observan en el BAM, partes de la monocapa aglomeradas y espacios libres que a grosso modo se comporta como una monocapa en un pH inferior a 4.

En la zona de transición el comportamiento de la monocapa es extremadamente sensible a un cambio en el pH de la subfase, como se observa en la figura 6.1, un cambio en el pH de apenas dos décimas representa un cambio significativo en el comportamiento de la monocapa. La precisión del potenciómetro utilizado en la medición del pH no es mayor que esto. Para evitar que la precisión del potenciómetro fuera un problema se optó por estudiar el diagrama de fases en una zona donde la monocapa fuera menos sensible. Como se observó que a pH menores de 4 la monocapa presentaba un comportamiento más rico en fases se tomó la decisión de estudiarla a un pH de 3.0, ya que a estas condiciones el comportamiento de la monocapa es más estable a un cambio en el pH de la subfase.

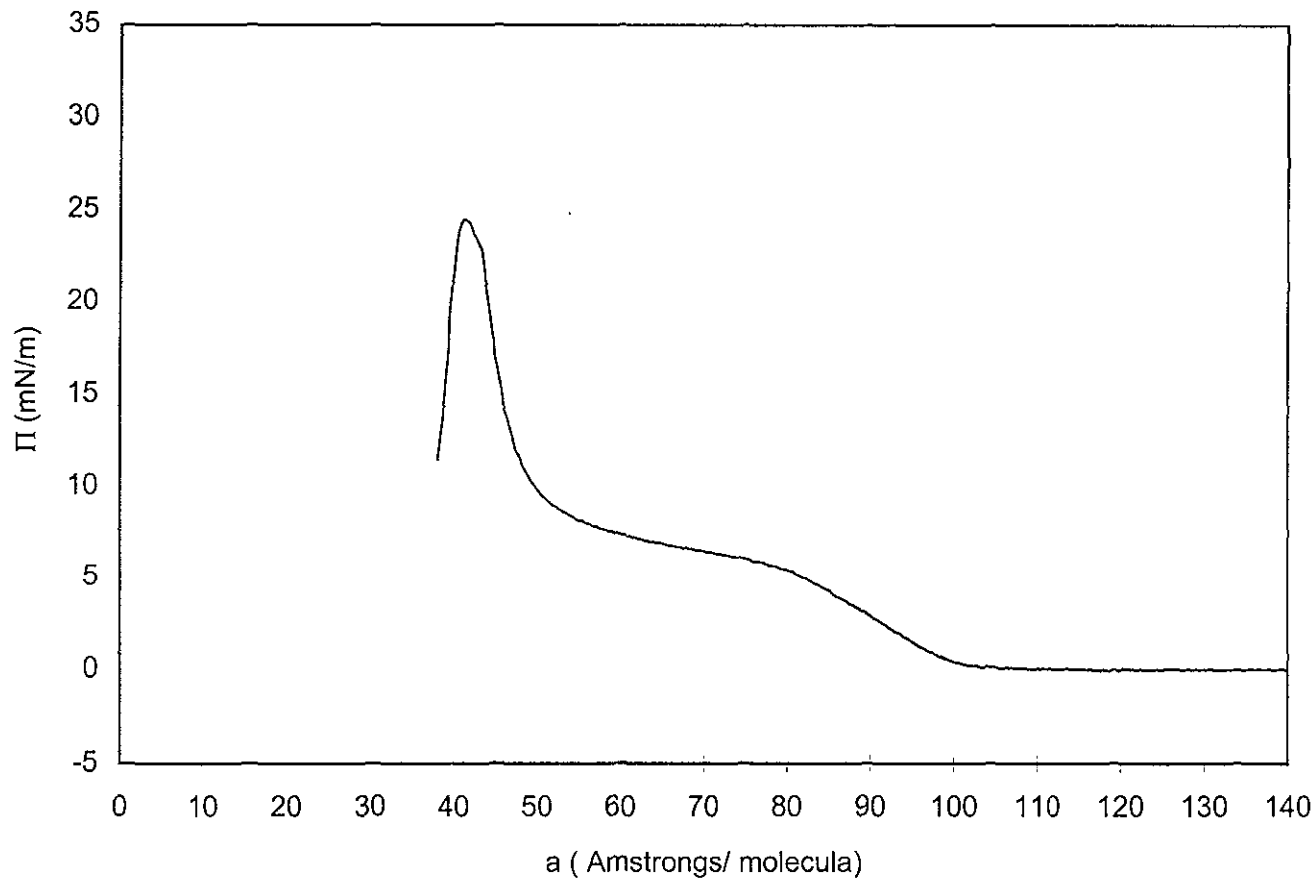
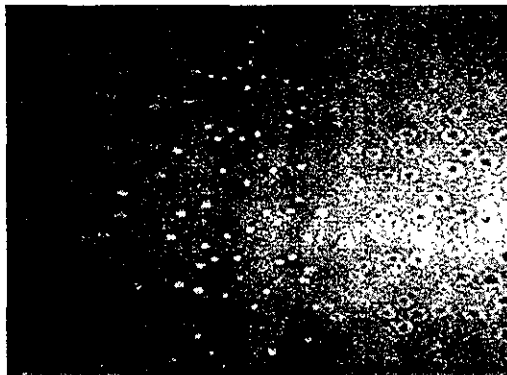


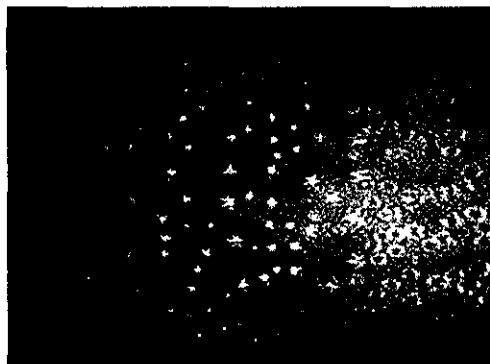
FIGURA 6.5. Isotherma a pH= 3 y T = 20



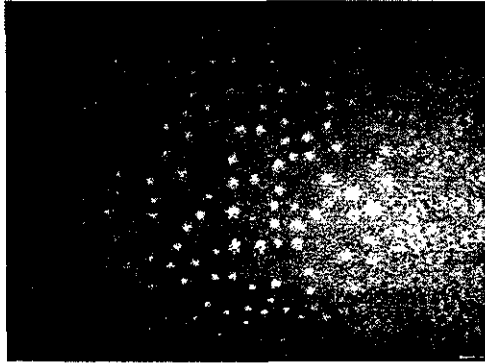
**FIGURA 6.6.** Monocapa de la dioctadecil amina a  $\text{pH} = 3.07$ ,  $T = 22.5^\circ\text{C}$ ,  $\Pi = 0$



**FIGURA 6.7** Monocapa de la dioctadecil amina a  $\text{pH} = 3.07$ ,  $T = 22.5^\circ\text{C}$   $\Pi = 5$



**FIGURA 6.8** Monocapa de la dioctadecil amina a pH = 3.07 T=22.5°C  $\Pi=10.8$



**FIGURA 6.9** Monocapa de la dioctadecil amina a pH = 3.07, T=22.5°C,  $\Pi=12.8$

Se cree que la diferencia entre éstos comportamientos se debe a la repulsión o atracción entre las cabezas de la molécula, donde los puentes de hidrógeno entre las cabezas deben jugar un papel muy importante.

## 6.2 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA.

Para obtener el diagrama de fases de la monocapa de la dioctadecil amina se realizaron una serie de isotermas a distintas temperaturas obteniéndose para cada una de estas las distintas transiciones de fase a partir de los cambios de pendiente de la isoterma así cómo de las observaciones simultáneas con el BAM. Es importante señalar que en algunos casos el análisis de las isotermas no revela las transiciones ocurridas, ya que para alguna no existe un cambio en la pendiente y para otras puede existir un cambio pero no se observa ya que por ser muy pequeño se puede confundir con un error experimental. En estos casos el microscopio de ángulo de Brewster es fundamental ya que provee información de las transiciones.

En la figura 6.10 se presentan un a serie de isotermas a distintas temperaturas y a un pH de  $3.0 \pm 0.2$ . Se observa que a altas temperatura ( $35^{\circ}\text{C}$ ) la isoterma se "levanta" en una área de  $110 \text{ \AA}^2 / \text{molécula}$  y con una pendiente pronunciada. En esta primera isoterma es difícil determinar una transición de fase, a temperaturas más bajas la isoterma muestra transiciones más claras y se levantan en áreas por molécula más pequeñas.

El colapso de la monocapa varía con la temperatura cómo se aprecia en la misma figura, a temperaturas altas la isoterma muestra un colapso a  $15 \text{ mN/m}$  mientras que al disminuir la temperatura el colapso se observa a presiones más altas.

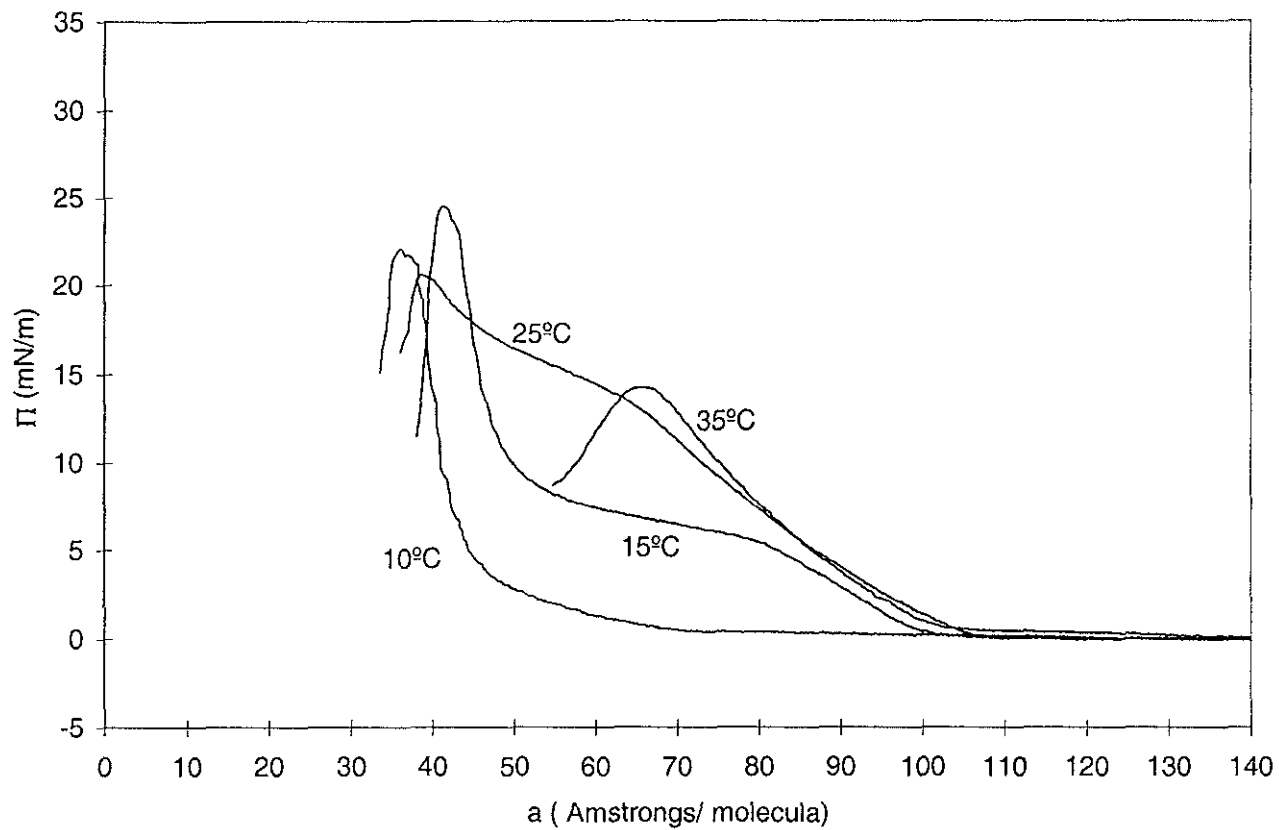


FIGURA 6.10. Isotermas a pH= 3



### 6.3 DIAGRAMA DE FASES

A continuación se muestra una isoterma realizada a 15°C y un pH ~3 (figura 6.11), en ésta isoterma se observa una transición de fases con una meseta lo cual hablaría de una transición de primer orden con una zona de coexistencia, a diferencia de las isotermas de P vs v de un componente aquí se observa que en la monocapa de Langmuir estudiada las zonas de coexistencia no son horizontales cómo se podría esperar, sino que la transición ocurre en un intervalo de  $\Pi$ . Esto se atribuye a la presencia de impurezas en el sistema o a la existencia de otros procesos aun no reportados en este sistema (formación de núcleos o micelas)

Al hacer experimentos para comprobar la reversibilidad de las transiciones de fase de la monocapa, se encontró que la  $\Pi$  a la cual esta ocurría al comprimir no era la misma que al expandir. Por ejemplo se realizo este experimento a 27.8°C y se observó un a transición en el BAM a ~13 mN/m al estar comprimiendo. Al expandir la misma monocapa el cambio de una fase a la otra se observo a ~9 mN/m, esto indica que hay histeresis propia de una transición de primer orden.

En la figura 6.12 se muestra el diagrama de fases obtenido para la monocapa de Langmuir de la diotadecil amina. Se distinguen cinco fases: a presiones bajas y temperaturas de entre 10 y 35 °C, existe un fase de no contraste fluida (figura 6.13) a la cual se llamo  $L_1$  (Líquido 1); a temperaturas más bajas (7.5- 10°C) se observa una segunda fase fluida a la cual se llamo  $L_2$ . Al resto de las fases observadas se les llamó "sólidos" ya que en el BAM presentan una textura rígida. A presiones más altas y temperaturas entre 10 y 35°C se encuentra la primera fase sólida que se caracteriza por formar puntos los cuales a través de un aparente proceso de nucleación evolucionan a estrellas de seis picos (figura 6.14), a esta fase se le llamó sólido estrellado (SE); la segunda fase sólida se caracteriza por presentar una textura marmoleada (figura 6.15) y es observable a presiones elevadas y temperaturas de entre 10 y 27.5°C, a esta fase se le llamó simplemente solido (S) . La ultima fase encontrada se observa a temperaturas bajas (7.5 a 15°C ) y

iones altas ( $>9\text{mN/m}$ ) y se caracteriza por formar un sólido uniforme que no presenta dominios, ranos (figura 6.16) a ésta se le llamó C.

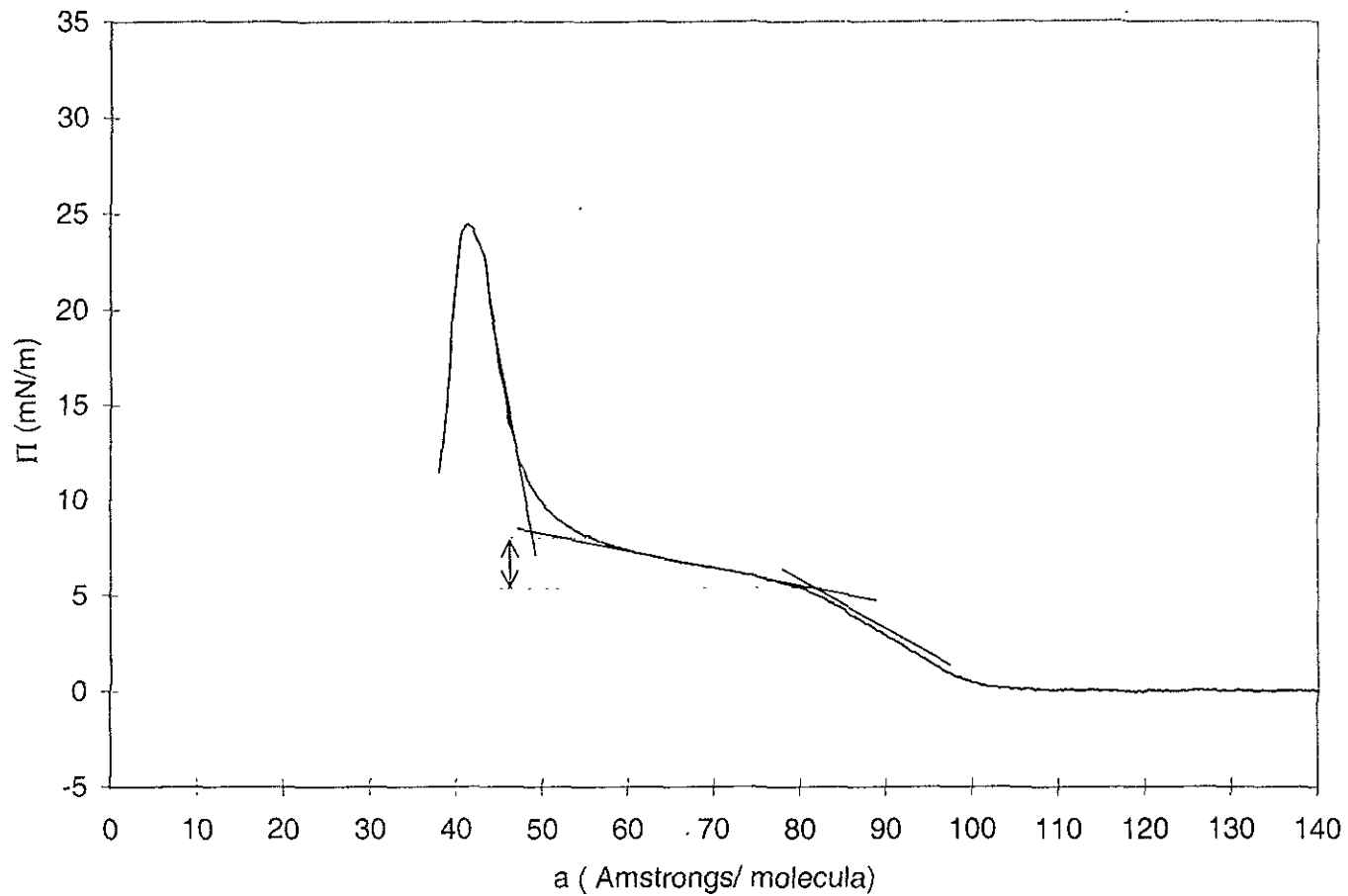


FIGURA 6.11. Isoterma a pH= 3 y T = 15°

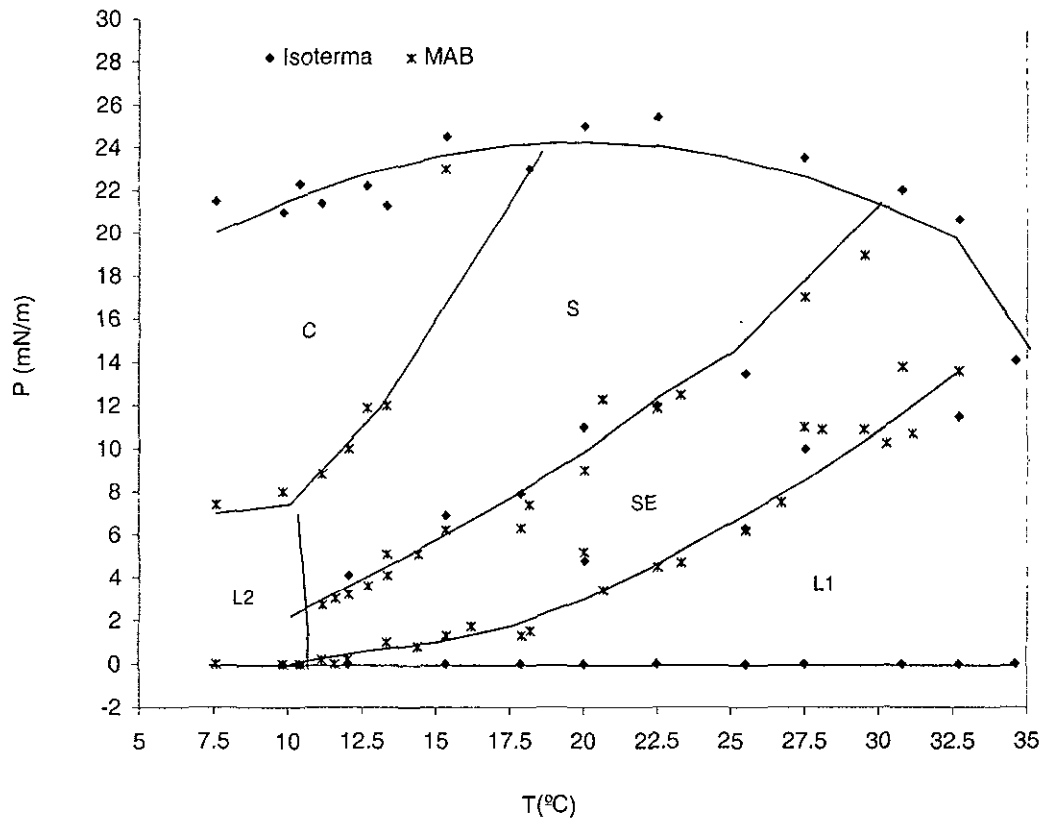


FIGURA 6.12. Diagrama de fases de la monocapa de Langmuir de la Dioctadecil Amina

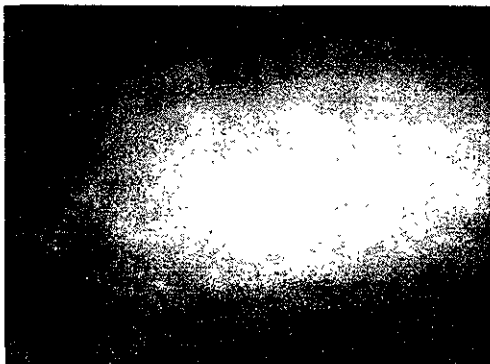


FIGURA 6.13 Monocapa de la dioctadecil amina a  $\text{pH}=2.95$ ,  $T=30.25$ ,  $\Pi=0$

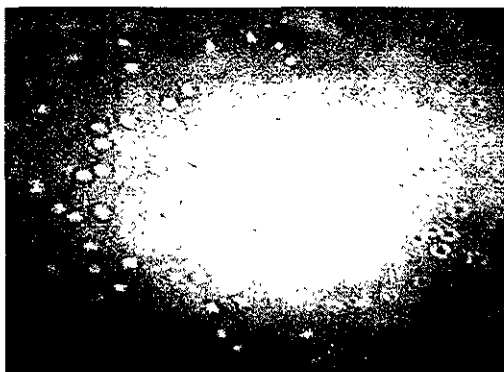


FIGURA 6.14 Monocapa de la dioctadecil amina a  $\text{pH}=3.02$ ,  $T=17^\circ\text{C}$ ,  $\Pi=3.8$

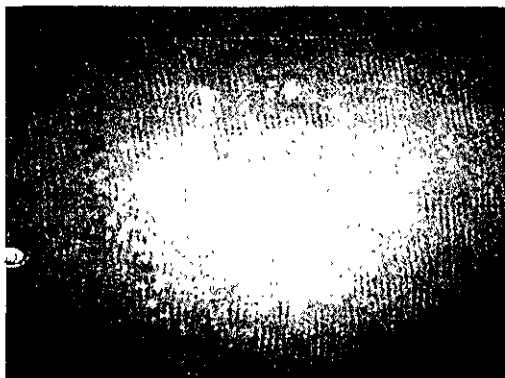


FIGURA 6.15 Monocapa de la dioctadecil amina a  $\text{pH}=3.02$ ,  $T=12^\circ\text{C}$ ,  $\Pi=10.8$

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

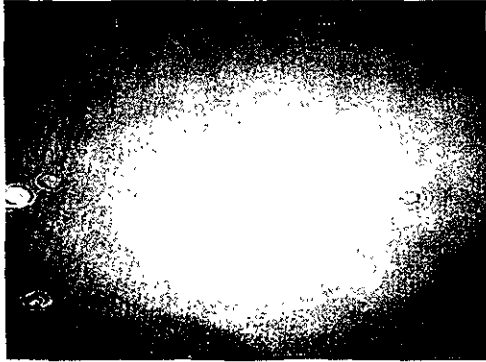


FIGURA 6.16 Monocapa de la dioctadecil amina a  $\text{pH} = 3.02$  y  $T=12^{\circ}\text{C}$   $\Pi=12.8$

## 7. CONCLUSIONES

En éste trabajo se presentó un análisis completo del comportamiento de la monocapa de Langmuir de la dioctadecil amina, mediante isothermas de  $\Pi$  vs  $a$  así cómo observaciones con microscopio de ángulo de Brewster .

Se comprobó que existe una dependencia marcada del comportamiento de la monocapa con el pH de subfase, observándose dos comportamientos distintos separados por una zona de transición, en pH mayores a 4.0 la monocapa no presenta transiciones de fases, observándose sólo un aglomeramiento de las moléculas en zonas compactas, dejando espacios libres entre las "islas" de monocapa, mientras que debajo de la zona de transición se observaron cinco fases nuevas, se caracterizaron sus texturas y se localizaron en un diagrama de fases  $\Pi$  vs  $T$ . Cómo no se dispone de datos sobre el arreglo molecular de cada una de las fases se les asignó un nombre apoyándose en las observaciones del BAM.

Para completar este trabajo se requiere de estudios posteriores de la misma monocapa en dos direcciones principales:

Determinar la estructura de las fases por medio de difracción de rayos X, ya que al poseer dos colas hidrofóbicas el arreglo que presentan no es equivalente a las fases de cristales líquidos esmécticos con las cuales se han caracterizado las estructuras observadas en las monocapas de ácidos grasos y otras moléculas de una sola cola hidrofóbica,

Desarrollar un estudio del efecto del pH sobre el comportamiento de la monocapa, profundizando en las fuerzas existentes entre las cabezas, la dependencia de estas con la concentración de protones y el papel de los co - iones, buscando determinar el papel que juegan

las distintas fuerzas intermoleculares de las cabezas el agua (puentes de hidrogeno, fuerzas de Van de Waals, fuerzas electrostáticas)

Por último se deben realizar estudios detallados de monocapas de moléculas que sirvan como puente de análisis entre la dioctadecil amina y los ácidos grasos por ser los más estudiados, ya que las diferencias estructurales de estas moléculas consisten en dos factores, el grupo hidrofílico y el número de colas hidrofóbicas, es necesario complementar la información presentada con estudios de moléculas con cabeza amina y una sola cola (octadecil amina) así como esterios, estos últimos aportando información del comportamiento de otra molécula con la misma estructura hidrofóbica que la molécula estudiada con una cabeza diferente.



## 8 BIBLIOGRAFIA

1. M. Knobler. En *Advances in Chemical Physics*; I. Prigogine, S. A. Rice (edit); (Wiley, New York 1990, p 397).
2. I. R. Peterson . *Langmuir Blodgett Films on Microelectronics* en *Molecular Electronics*. J. Ashwell( edit.); (Wiley, New York , 1992, p 117).
3. D . Andelman, F. Brochard C. Knobler, F. Rondelez in : W.M. Gelbrat, A. Sahul, D Roux. En *Micells, Membranes, Microemulsions, and Monolayers*.(Springer, New York, 1994, p 559).
4. J.A. *Biophysics*, 72,p2782(1997).
5. V. M. Bolaños-García, J. Mass-Oliva, S. Ramos, R Castillo. *JPC* 103, 6236 (1999)
6. Callen. *Thermodynamics* (Wiley International Edition, 1960)
7. E. Teer, C. M. Knobler, C. Lutz, S. Wurlitzer, J. Kildae, T. M. Fischer. *J Chem. Phys.* 106, 1913(1997).
- 8 . A. M. Bibo , C. M. Knobler, I. R. Peterson. *J Phyc. Chem.* 95, 5591 ( 1991).
9. S. Ramos, R Castillo. *J Chem . Phyc.* 110,7021(1999).
10. Manual Nima 2a ed. 1991(Nima Tecnology ltd.) .
11. S. Rivière, S. Hénon, J . Meunier, D. K. Schwatz, M. - W. Tsao, C. M. Knobler. *J Chem. Phycs.* 101, 10045 ( 1994).
12. Hénon, J Meunier. *Rev. Sci. Instrum.* 62, 936 (1991).
13. D. Honig, D. Mobius. *J. Phys. Chem.* 95, 4590 (1991).
14. E. Hecht, A. Zajac. *Optica*. (Addison - Wesley Iberoamerican, 1986).
15. Manual BAM1 +, (Nano film technologie, 1994) .
16. Knobler. *Sience.* 249, 879 (1990).
17. V. M. Kaganer, I. R. Peterson, R. M. Kenn, M.C. Shih, M. Durbin, P. Dutta. *J. Chem. Phys.* 102, 9412 (1995).
18. G.A. Overbeck, D. Moibus. *J Phys. Chem.* 97, 7999 (1993).