Real Academia de Farmacia
Sección Galicia

LA INTERFASE AIRE/AGUA:

MONOCAPAS DE EXTENSION

DISCURSO DE INGRESO

EXCMO. SR. D. JOSE MIÑONES TRILLO

Santiago de Compostela, 2002

CONTENIDO

PRESENTACIÓN.....5

I. PROPIEDADES DE LAS SUPERFICIES LÍQUIDAS. 9

1.1. LA REGIÓN DE TRANSICIÓN ENTRE FASES: INTERFASE. 9

1.2. TENSIÓN SUPERFICIAL. 12

1.3. ADSORCIÓN. LA ECUACIÓN DE GIBBS. 19

II. CAPAS MONOMOLECULARES (MONOCAPAS). 30

2.1. MONOCAPAS DE ADSORCIÓN. 30

2.2. MONOCAPAS DE EXTENSIÓN. 30

III. PROPIEDADES DE LAS MONOCAPAS 46

3.1. CONCEPTO DE PRESIÓN SUPEFICIAL. 46

3.2. ISOTERMAS DE COMPRESIÓN. ESTADOS SUPERFICIALES. 47

3.2.1. Interpretación molecular de los estados superficiales. 58

3.2.1.1. Monocapas en estado gaseoso. 58

3.2.1.2. Monocapas en estado expandido. 64

3.2.1.3. Monocapas en estado condensado. 68

3.2.1.4. Transiciones de fases. 72

3.3. INFLUENCIA DE DIFERENTES FACTORES SOBRE LAS PROPIEDADES DE LAS MONOCAPAS. 87

3.3.1. Influencia de la temperatura. 88

3.3.2. Influencia del pH de la subfase. 92

3.3.3. Influencia de los electrólitos en la subfase. 95

3.4. POTENCIAL DE SUPERFICIE. 103

3.4.1. Modelo de Helmholtz 103

3.4.2. Modelo de Vogel y Möbius. 107

3.4.3. Modelo de Demchak-Fort. 109

3.4.4. Modelo de Oliveira. *111*
3.5. REFLECTIVIDAD DE LA SUPERFICIE. 118
3.5.1. Fundamento. *119*
3.5.2. Características del microscopio BAM. *125*

IV. ESTABILIDAD DE LAS MONOCAPAS. 127

4.1. PÉRDIDA DE MOLÉCULAS POR EVAPORACIÓN. 128
4.2. PÉRDIDA DE MOLÉCULAS POR DESORCIÓN. 128
4.3. PÉRDIDA DE MOLÉCULAS POR COLAPSO. 133
4.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ESTABILIDAD DE LAS MONOCAPAS. 145
4.4.1. Presión superficial. *145*
4.4.2. Temperatura. *145*
4.4.3. pH de la subfase. *146*
4.4.4. Composición de la subfase. *148*

V. MONOCAPAS MIXTAS. 149

5.1. MISCIBILIDAD DE LOS COMPONENTES 149
5.1.1. Regla de las fases de Crisp: deducción de la misma. *153*
5.1.2. Aplicación de la regla de las fases de Crisp a monocapas en la interfase aire/agua. *161*
5.1.2.1. Monocapas de un solo componente. 161
5.1.2.2. Monocapas de dos componentes. 163
5.1.3. Funciones termodinámicas de exceso en monocapas mixtas. *171*
5.1.4. Interacciones en monocapas mixtas. *176*
5.1.4.1. Procedimientos para determinar el área molecular parcial. 177
5.1.4.2. Parámetros de interacción. 181

VI. BIBLIOGRAFIA 186

"A D. Benito Regueiro, profesor,

compañero y amigo"

Excmo y Magfco. Sr. Rector.

Excmo Sr. Presidente de la Real Academia de Farmacia.

Ilma. Sra Decana de la Facultad de Farmacia.

llmos. Sres

Sras.y Sres. Compañeros.

Aún a riesgo de que pueda ser considerado como un mero protocolo, quiero que mis primeras palabras sean de agradecimiento a las autoridades que presiden este acto, por haber tenido la deferencia de aparcar por un momento sus obligaciones del cargo que ostentan para estar presentes y acompañarme en mi ingreso en la Academia de Farmacia de Galicia, demostrándome así su afecto y amistad.

También mi gratitud a los compañeros que me precedieron en la Academia, por haber consentido que fuese yo el que pusiese el broche final a esta primera fase de ingreso de los que, por nuestra condición de académicos correspondientes o numerarios, ya pertenecemos a la Real Academia Nacional de Farmacia.

Quién ingresa en una Academia como ésta, tiene por costumbre elogiar a su antecesor en el sillón que ocupa. Pero en esta ocasión no ocurre así, pues se trata de un puesto a estrenar; ello me exime de elogios a los antecesores, pero me da pie para recordar en este momento a una persona muy querida, que primero fue mi profesor durante mis estudios de Farmacia, y que después tuve la suerte de contar con su amistad en los últimos años de su vida. Me refiero a Don Benito. Sobra el apellido, pues en esta Universidad todos sabemos a quién corresponde este tratamiento, al que él, en su

sencillez, siempre respondía con ese fino sentido del humor que le caracterizaba: "Don Benito, pueblo de Badajoz ". A D. Benito Regueiro, primer miembro numerario de esta Academia de Farmacia de Galicia, le rindo mi homenaje particular de cariño y afecto dedicándole este discurso.

También quiero recordar a dos personas, en este caso afortunadamente vivas, a las que desde hace mucho tiempo me siento muy unido profesional y afectuosamente: me refiero a mis maestros, los Profesores D. Serafín García Fernández y D. Pablo Sanz Pedrero. Al primero le debo mi reclutamiento a la Cátedra de Fisico-Química de la Facultad de Farmacia y la orientación de mis primeros pasos en el campo de las monocapas, inculcándome las características que, según él, debería tener un buen investigador: ciencia, paciencia y conciencia.

D. Pablo Sanz fue mi tutor y orientador durante los quince años que permaneció en Santiago, infundiéndome día a día la ilusión por la enseñanza y la investigación en unos tiempos difíciles para estos menesteres, que procurábamos suplir, los que formábamos su equipo, con ilusión y esperanza.

Para ambos, mi recuerdo emocionado, con la esperanza de que sigamos contando con su presencia durante mucho tiempo.

Por último, deseo manifestar mi agradecimiento a los que me acompañáis en este acto. Sé que estáis más por pleitesía a la amistad que por el interés que mi discurso pueda despertar. También a mis compañeros y colaboradores del Departamento, mi gratitud por contribuir a que el trabajo cotidiano no sea una carga, sino una satisfacción.

Permitidme, finalmente, que tenga un recuerdo para mi familia, que comparte conmigo los honores de este acto. Y uno muy especial para mi

esposa, con la que voy apilando años de unión en bonanzas y en borrascas, y sin cuyo apoyo no podría superar momentos de desaliento que, como es natural, "haberlos, haylos".

Debo confesar que la búsqueda del tema más adecuado para el discurso de esta Academia ha constituido para mí un problema de cierta envergadura, puesto que si bien la Química Física presenta una amplitud suficiente como para poder ofrecer un extenso abanico de temas interesantes, no existe duda alguna de que el uso habitual del lenguaje matemático, imprescindible en toda cuestión fisicoquímica que se aborde con un cierto rigor, plantea tales obstáculos en el caso de un discurso de este tipo, eminentemente leído, que un importante grupo de cuestiones de evidente interés ha de quedar necesariamente descartado.

Por ello, decidí que el objeto de esta exposición fuese un tema relacionado con la investigación que vengo desarrollando y que sirviera de guía a los doctorandos que se quieren adentrar en el campo de investigación de las monocapas, los cuales encuentran serias dificultades a la hora de conseguir bibliografía actualizada en español, que les permita introducirse en esta línea de investigación. Con esta revisión del tema, espero facilitar su conocimiento.

LA INTERFASE AIRE/AGUA:MONOCAPAS DE EXTENSION.

I. Propiedades de las Superficies líquidas.

1.1. La región de transición entre fases: Interfase.

En rigor, es incorrecto hablar de la superficie libre de un sólido o de un líquido, puesto que la misma no existe como tal. En efecto, cualquier fase de un sistema se encuentra siempre en contacto con otra, de modo que el término adecuado, que hace referencia a la superficie de separación de ambas fases, debe ser el de ***interfase.*** En esta revisión, una de las fases a considerar será el agua, mientras que la otra será el aire, no puro, sino conteniendo vapor de agua. Ahora bien, las propiedades de la interfase líquido-gas son poco sensibles a la naturaleza de éste, por lo que es lo mismo considerar la interfase agua/aire como la del agua en equilibrio con su propio vapor. Con independencia de esto, por tradición se suele denominar a tal interfase con el término de *superficie del agua*, sin tener en cuenta que se trata en realidad de una superficie de separación, cuyas propiedades difieren notablemente de las de cada una de las fases que forman la misma.

En efecto, la interfase es una región de transición, por lo que no es homogénea, debido a que el entorno de las moléculas situadas en la misma es diferente al que existe en cada una de las fases por separado. Por ejemplo, en el sistema bifásico agua/aire de la **Figura 1.1,** todas las moléculas contenidas en la fase aire son de oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y de otros componentes del aire, situadas más o menos alejadas unas de otras, y con la característica libertad de movimiento de una fase gaseosa. Sin embargo, las

moléculas de agua se encuentran más empaquetadas, por lo que poseen una limitada libertad de movimiento, interaccionando más fuertemente unas con otras. Puesto que la *capa interfacial* (interfase) ABCD posee tan sólo un espesor de unos pocos diámetros moleculares (de 10 a 100Å), las moléculas contenidas en la misma gozan de propiedades comunes a las dos fases, variando continuamente las mismas a lo largo de la región interfacial, tal como se muestra en la **Figura 1.2,** en la que las líneas discontínuas marcan los límites de la región interfacial, la cual, como se ve, no es homogénea.

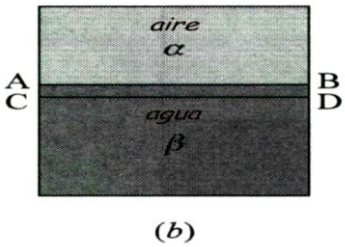


Figura 1.1.- *Sistema bifásico e interfase aire/agua.*

Como consecuencia del pequeño espesor de la interfase, el número de moléculas contenido en la misma es muy pequeño (del orden de 1 molécula por 10 millones existentes en la fase volumen). Por este motivo, los efectos superficiales sobre las propiedades del sistema son prácticamente despreciables. Es por ello por lo que en la mayoría de las ocasiones se prescinde de los mismos, estudiando sólo las propiedades de la materia contenida en el interior de las fases volumen. Sin embargo, existen sistemas en los que los efectos superficiales son significativos: tal es el caso de los sistemas coloidales, en los que la relación superficie/volumen es importante, existiendo una gran cantidad de materia contenida en la superficie, de modo que en estos casos no puede despreciarse el efecto que sobre la totalidad del sistema ejercen las propiedades de las moléculas que se encuentran en la interfase.

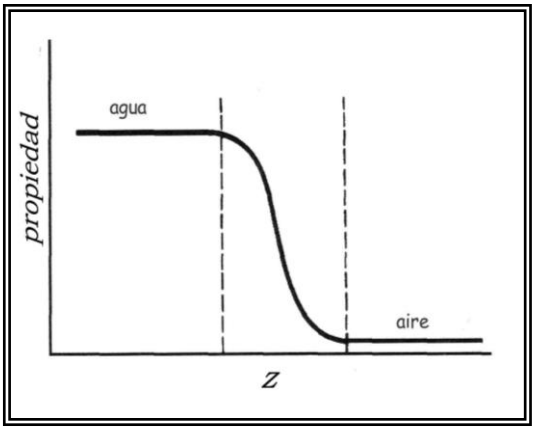


Figura 1.2.- *Variación de una propiedad del sistema al pasar de una fase a otra.*

Por otra parte, muchos de los fenómenos de interés para el químico, físico, biólogo o ingeniero tienen lugar en las interfases, implicando sólo a la región superficial, sin participar en los mismos las otras partes del sistema. Tal es el caso de muchas reacciones químicas que tienen lugar, por ejemplo, en la interfase sólido/gas, actuando el sólido como catalizador (catálisis heterogénea), de modo que las mismas se llevan a cabo con mayor rapidez y especificidad que las correspondientes reacciones en fase volumen. Lo mismo sucede con otras muchas reacciones que ocurren en los sistemas biológicos (catálisis enzimática).

Muchas propiedades y funciones de la membrana celular, en cuyo caso las interfases desempeñan un papel muy importante, se han obtenido utilizando sistemas que se comportan como modelos de tales membranas. Tal es el caso de los liposomas, vesículas, bicapas y monocapas. La gran ventaja de esta última técnica, frente a las demás, es que puede estudiarse el comportamiento superficial de las monocapas a diferentes presiones o concentraciones superficiales, lo que permite conocer el papel de la orientación de las moléculas constituyentes de la membrana en las propiedades de la misma.

La formación de monocapas sobre la superficie del agua es también la base de un nuevo campo de investigación con aplicaciones tecnológicas. En efecto, la transferencia de estas monocapas a soportes sólidos *(monocapas de Langmuir-Blodgett o LB*) ha permitido la construcción de materiales con nuevas aplicaciones: ópticas, eléctricas, semiconductores, electrónicas, etc. En ocasiones, estas monocapas actúan de manera "pasiva", como capas de separación de los componentes de los circuitos electrónicos. No obstante, si se eligen convenientemente los compuestos, pueden actuar de manera "activa", formando filmes con propiedades ópticas o eléctricas específicas, como consecuencia de la disposición de las moléculas en diferentes capas ordenadas en determinadas posiciones geométricas. Esta área de investigación es conocida como *ingeniería molecular*, con importantes aplicaciones en los campos de la microelectrónica y de las telecomunicaciones.

1.2. Tensión superficial.

La tensión superficial es una propiedad que se manifiesta en la superficie de los líquidos y que, como veremos, es consecuencia de las fuerzas intermoleculares de los mismos. Esta propiedad es la responsable de ciertos hechos que aparentemente contradicen las leyes de la hidrostática, tales como el ascenso o descenso de un líquido a través de tubos capilares o el que sobre la superficie del agua floten cuerpos con mayor densidad.

Para llegar a su concepto, imaginemos una interfase ABCD que separa dos fases: una líquida (fase α) y otra vapor (fase β) (**Figura 1.3).** Las moléculas situadas en la interfase experimentan menos atracciones que las que se encuentran en el interior de la masa líquida, ya que es insignificante su interacción con las moléculas de la fase vapor, como consecuencia de que la concentración de las mismas en tal interfase es muy baja. Si recordamos que las interacciones moleculares atractivas provocan una disminución de la

energía del sistema (potencial de Lennard-Jones), de lo anterior se deduce que las moléculas de la interfase poseen una energía media superior a las que se encuentran en la fase líquida, por lo que para aumentar el área de la interfase se debe realizar un trabajo sobre el sistema (puesto que dicho aumento implica trasladar las moléculas desde el interior del líquido hasta la capa superficial). Por lo tanto, un incremento de la interfase requiere un aporte de energía. Por esta razón, los sistemas tienden a adoptar la configuración que corresponde a la menor superficie posible, ya que en esta situación la estabilidad del sistema es máxima (mínima energía). Así, una gota aislada de líquido es esférica, ya que la esfera es la forma tridimensional con menor relación superficie/volumen.

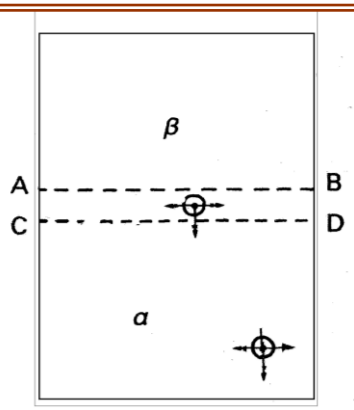


Figura 1.3.- *Sistema de dos fases α y β separadas por una interfase.*

Esta tendencia de los sistemas a adquirir la mínima superficie se traduce en la existencia de una fuerza que se manifiesta en la interfase, la cual, al referirse a la unidad de longitud, recibe el nombre de *tensión interfacial o tensión superficial.* Cuando una de las fases es un gas, el término tensión superficial es el que se usa con mayor frecuencia. La evidencia de esta fuerza se puede poner de manifiesto mediante el experimento reseñado en la **Figura 1.4,** en el que se muestra una película de disolución jabonosa, que ocupa un área ABCD, que se ha formado después de haber introducido el bastidor de alambre en el interior de tal disolución. Si se deja libre la varilla deslizable AD, ésta se desplazará hacia BC, pues de este modo disminuye la superficie libre de la película, cumpliéndose la condición de mínima energía. Para que esto no ocurra, será preciso aplicar a la varilla deslizante una fuerza

F que compense la resultante de todas las fuerzas que ejerce la película a lo largo de todo el perímetro de la varilla, es decir, se debe cumplir que:

$$F = 2.f = 2.\ \gamma.\ l \qquad [1.1]$$

expresión en la que el factor "2" se ha introducido para dar cuenta que "f" es sólo la resultante de las fuerzas que actúan sobre cada una de las caras de la película. Experimentalmente se demuestra que "f" es proporcional a la longitud, "l", de la superficie, siendo "γ" la constante de proporcionalidad, la cual recibe el nombre de tensión superficial. En consecuencia,

$$\gamma = F/2l\ . = f/l \qquad [1.2]$$

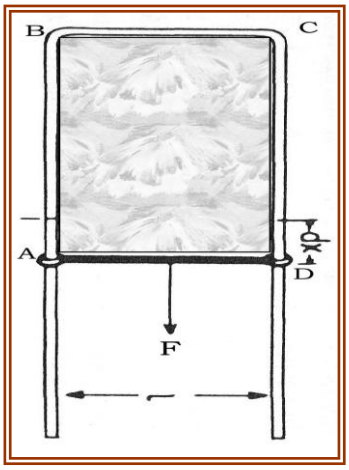


Figura 1.4.- *Desplazamiento de la película como consecuencia de la tensión superficial.*

Se trata, pues, de una fuerza por unidad de longitud, con unidades de din/cm o Nw/m.

Si en lugar de mantener en equilibrio la película ABCD, se le obliga a desplazarse una distancia dx, como consecuencia de someterla a una fuerza F+dF, el trabajo realizado sobre el sistema será:

$$dw = (F + dF)dx = Fdx + dFdx \cong Fdx = 2\ \gamma\ l\ dx$$

$$dw = \gamma\, dA \qquad [1.3]$$

ya que $dF\, dx \cong 0$ y $2\, l\, dx = dA$ (variación infinitesimal experimentada por la superficie de la película).

Puesto que para aumentar el área de la interfase se requiere realizar un trabajo sobre la misma (es decir, sobre el sistema) y tal trabajo se considera negativo, de acuerdo con el criterio de signos "egoísta" utilizado en Termodinámica, la expresión [1.3] se transforma en $dw = -\gamma\, dA$, con el fin de que la tensión superficial resulte una magnitud positiva. Cuanto mayores sean las interacciones intermoleculares en un líquido, mayor será el trabajo necesario para trasladar las moléculas desde el interior del mismo hasta su superficie, por lo que el valor de γ también será mayor.

Supóngase ahora que el sistema de dos fases α y β se encuentra situado en una caja rectangular, de volumen V, dotada de un pistón (**Figura 1.5),** de modo que desplazando el mismo no sólo se aumente en una cantidad infinitesimal el área de la interfase, sino también el volumen del sistema. En esta situación, además del trabajo $-\gamma\, dA$, necesario para aumentar la superficie de la interfase, existe un trabajo $P\, dV$ asociado con el cambio de volumen del sistema, (positivo, puesto que $dV>0$), siendo P la presión existente en el interior de cada fase. Por tanto, el trabajo total realizado sobre el sistema es:

$$dw = -\gamma\, dA + P\, dV \qquad [1.4]$$

(en esta expresión, γ es en realidad la tensión interfacial entre α y β, es decir $\gamma.^{\alpha\beta}$)

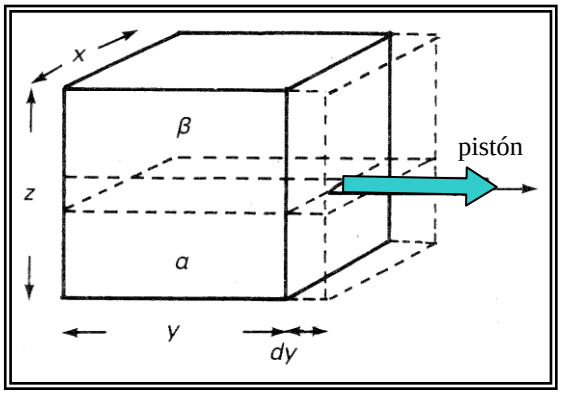


Figura 1.5.- *Sistema de dos fases α y β. Un desplazamiento infinitesimal del émbolo (dy) provoca un incremento del volumen del sistema (dV) y del área de la interfase.*

Se puede relacionar este trabajo con otras funciones termodinámicas. Así, la variación de energía interna del sistema vendrá dada por:

$$dU = \delta q - \delta w = T\,dS + \gamma\,dA - P\,dV$$

en donde se ha supuesto un proceso reversible, para el que $\delta q_{rev} = T\,dS$ (segundo principio de la Termodinámica).

De la misma forma, la variación de entalpía es:

$$dH = dU + d\,(PV) = (TdS + \gamma dA - PdV) + PdV + VdP = TdS + \gamma dA + VdP$$

y la variación de energía libre de Gibbs será:

$$dG = dH - d(TS) = VdP - SdT + \gamma dA \qquad [1.5]$$

y en un proceso a presión y temperatura constante:

$$(dG)_{P,T} = \gamma\,dA \qquad [1.6]$$

expresión que pone de relieve que el trabajo necesario para aumentar la superficie de un líquido (γdA) es un trabajo neto, es decir, que no se debe a una variación de volumen, el cual se identifica con la energía libre de Gibbs.

De [1.6] se deduce que:

$$\gamma = (\partial G/\partial A)_{P,T} \qquad [1.7]$$

expresión en la que la tensión superficial representa la energía libre por unidad de superficie, denominándose por ello *energía libre superficial*. Puesto que a presión y temperatura constante, un proceso espontáneo va acompañado de una disminución de G, la disminución del área superficial es un proceso espontáneo, ya que de acuerdo con [1.7] un valor negativo de dA conduce a otro también negativo de dG.

La existencia de una fuerza en la superficie de los líquidos, que tiende a reducir el área de la misma, es la causa de que la presión de equilibrio, P, en el interior de las fases α y β sea diferente a la presión que hay que ejercer sobre el pistón, P_{ext}, de la Figura 1.5 para conseguir que el sistema y el pistón se encuentren en equilibrio. En efecto, teniendo en cuenta que el volumen de este sistema es: $V = x\,.y\,z$, y que $dV = x\,z\,dy$ (puesto que el desplazamiento del pistón sólo se realiza a lo largo del eje Y) y que el área de la interfase es: $A = x\,y$, por lo que $dA = x\,dy$, la expresión [1.4] queda:

$$dw = F\,dy = -\gamma\,(x\,dy) + P\,(x\,z\,dy)$$

y, por lo tanto, la fuerza ejercida sobre el pistón (o sobre el sistema), desde el exterior, es:

$$F = -\gamma\,x + P\,x\,z \qquad [1.8]$$

y puesto que la presión ejercida desde el exterior sobre el pistón es:

$$P_{ext} = F/A = F/\,x\,z \qquad [1.9]$$

sustituyendo el valor de [1.8] en la expresión [1.9], resulta:

$$P_{ext} = P - \gamma/z \qquad [1.10]$$

En el interior de las fases α y β de la Figura 1.5, la presión es uniforme e igual a P en todas las direcciones. Sin embargo, en la interfase, la presión en la dirección z es igual a P, pero no lo es en las direcciones *x* e *y*, ya que de

acuerdo con la ecuación [1.10] la presión externa ejercida por el pistón a lo largo del eje *y*, es decir P_y, es menor que la presión en el interior de las fases. Por simetría, $P_y = P_x$ en la interfase y, en consecuencia, ésta no es homogénea, de modo que P_x y P_y dependen de la coordenada *z* en esta región. Cuando la interfase es extremadamente delgada ($z \approx 0$), la presión en esta zona coincide con la del interior de las fases.

La ecuación [1.8] muestra que la fuerza realizada sobre el sistema es :

$$F = -\gamma\, x + P.x\, z$$

y, de acuerdo con la tercera ley de Newton, esa misma fuerza, pero de signo contrario, es la realizada por el sistema. Por lo tanto, la presencia de la interfase da lugar a la aparición de una fuerza (γ x) que ejerce el sistema en una dirección opuesta a la fuerza asociada con la presión, P, del sistema. Puesto que "x" es la longitud de la línea de contacto entre la interfase y el pistón, la magnitud γ es la *fuerza por unidad de longitud* que ejerce el sistema sobre el pistón, como consecuencia de la existencia de la interfase. Es decir, el sistema se comporta como si las dos fases estuvieran separadas por una fina membrana tensa; este es el origen del nombre "**tensión superficial**". Los insectos que se mantienen sobre la superficie del agua aprovechan esta propiedad de la interfase.

1.3. Adsorción. La ecuación de Gibbs.

Prácticamente, todas las sustancias disueltas alteran la tensión superficial o interfacial de los líquidos. Aquellas que la disminuyen tienden a concentrarse en la interfase, denominándose *tensoactivos o surfactantes*.

En condiciones de equilibrio, la cantidad de soluto adsorbido en la interfase está relacionada con la variación de la tensión superficial con la concentración. Tal relación viene dada por la ecuación de Gibbs, basada en el modelo propuesto en 1878 por este autor. Existen otros modelos alternativos, como el propuesto por Guggenheim en 1940, que se acercan más a la situación física real, puesto que en el mismo se considera la interfase como una fase tridimensional con un cierto volumen, energía interna, entropía, etc, en tanto que en el modelo de Gibbs el sistema real se sustituye por un sistema hipotético en el que la interfase no presenta volumen, aunque posee valores distintos de cero para el resto de las propiedades termodinámicas. Comparado con el modelo de Gibbs, el de Guggenheim es más fácil de visualizar, y más próximo a la situación real. Sin embargo, el modelo de Gibbs está más extendido y es el que vamos a adoptar.

En la aproximación de Gibbs, el sistema real, consistente en dos fases α y β separadas por una interfase (**Figura 1.6 a**), se sustituye por un modelo hipotético en el que las fases α y β se separan por una superficie de espesor nulo: la superficie divisoria de Gibbs (**Figura 1.6 b**).

Por definición, las fases α y β a ambos lados de la superficie tienen las mismas propiedades intensivas que las fases α y β del sistema real. La posición de la superficie divisoria en el modelo es algo arbitraria, pero generalmente se encuentra dentro de la región interfacial del sistema real.

El modelo de Gibbs atribuye a la superficie divisoria cualquier propiedad termodinámica necesaria para que el modelo tenga el mismo volumen total, la misma energía, entropía y las mismas cantidades de componentes que el sistema real. Usaremos un superíndice σ para las propiedades de la superficie divisoria; ésta tiene espesor y volumen nulos: $V^{\sigma} = 0$.

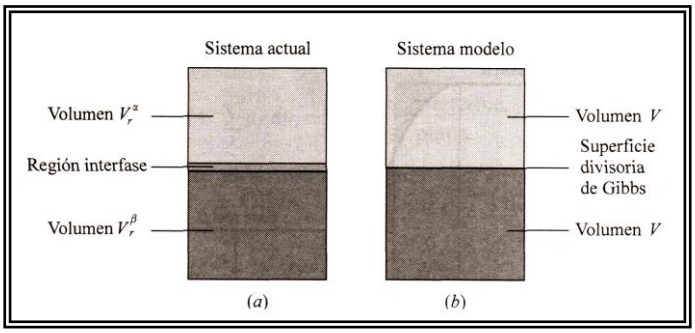


Figura 1.6.- *a) Sistema bifásico; b) modelo de Gibbs*.

Si V es el volumen del sistema real y V^{α} y V^{β} son los volúmenes de α y β en el modelo, se tiene que $V = V^{\alpha} + V^{\beta} + V^{\sigma}$ pero al ser$V^{\sigma} = 0$, resulta que $V = V^{\alpha} + V^{\beta}$. Del mismo modo, la energía libre total del sistema del modelo será $G^{\alpha} + G^{\beta} + G^{\sigma}$, donde G^{σ} es la *energía libre de exceso* de la superficie. Por definición esta energía total debe ser igual a la energía libre total G del sistema real:

$$G = G^{\alpha} + G^{\beta} + G^{\sigma} \quad ; \quad G^{\sigma} = G - G^{\alpha} - G^{\beta}$$

Los mismos argumentos sirven exactamente para la entropía:

$$S^{\sigma} = S - S^{\alpha} - S^{\beta}$$

y también son aplicables a la cantidad de componente i:

$$n_i^{\alpha} = C_i^{\alpha} V^{\alpha} \quad ; \quad n_i^{\beta} = C_i^{\beta} V^{\beta} \quad ; \quad n_i^{\sigma} = n_i - n_i^{\alpha} - n_i^{\beta}$$

siendo C_i^{α} la concentración de i en la fase α del sistema real (y por definición, del modelo), n_i^{α} y n_i^{β} los moles de i en las fases α y β del modelo, n_i^{σ} los moles de i en la superficie divisoria y n_i los moles totales de i

en el sistema real y, por ende, en el modelo. La cantidad n_i^σ se llama *cantidad superficial de exceso del componente i*, que puede ser positiva o negativa.

De la definición : $n_i^\sigma = n_i - (n_i^\alpha + n_i^\beta) = n_i - (C_i^\alpha V^\alpha + C_i^\beta V^\beta)$ se deduce que n_i^σ es la diferencia entre la cantidad de i en el sistema real y la cantidad de i que existiría en el sistema si la homogeneidad de las fases α y β se mantuviese hasta la superficie divisora.

Escribamos ahora la expresión para dG^σ. Como hemos visto antes (ecuación [1.5]), la expresión para dG en un sistema cerrado en que los efectos de superficie sean significativos es:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma\, dA$$

Para un sistema abierto, hay que añadir los términos:

$$\Sigma\mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha + \Sigma\mu_i^\beta\, dn_i^\beta + \Sigma\mu_i^\sigma\, dn_i^\sigma$$

siendo μ_i^α, μ_i^β y μ_i^σ los potenciales químicos de i en las fases α, β y en la fase superficial del modelo.

En el equilibrio, $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma$, por lo que sacando factor común, queda:

$$\Sigma\mu_i\, d(n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma) = \Sigma\mu_i\, dn_i$$

siendo μ_i el potencial químico de i en cualquier punto del sistema.

Así, para un sistema abierto de dos fases en equilibrio, como es el propuesto:

$$dG = -SdT + VdP + \gamma\, dA + \Sigma\mu_i\, dn_i$$

Es decir, respecto a un sistema abierto en fase volumen, nos encontramos que la presencia de la interfase conduce al término adicional γ dA.

Para las fases α y β del modelo de Gibbs, se tiene:

$$dG^{\alpha} = -S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dP + \Sigma\mu i\ dni^{\alpha}$$

$$dG^{\beta} = -S^{\beta}dT + V^{\beta}dP + \Sigma\mu i\ dni^{\beta}$$

Como hemos visto antes: $G^{\sigma} = G - G^{\alpha} - G^{\beta}$, por lo que también se cumple que:

$$dG^{\sigma} = dG - dG^{\alpha} - dG^{\beta}$$

Así pues, teniendo en cuenta que: $S^{\sigma} = S - S^{\alpha} - S^{\beta}$, que $V = V^{\alpha} + V^{\beta}$ y que $n_i^{\sigma} = n_i - (n_i^{\alpha} + n_i^{\beta})$, resulta:

$$dG^{\sigma} = -(S - S^{\alpha} - S^{\beta})\ dT + (V - V^{\alpha} - V^{\beta})\ dP + \gamma\ dA + \Sigma\mu_i\ d(n_i - n_i^{\alpha} - n_i^{\beta})$$

$$dG^{\sigma} = -S^{\sigma}\ dT + \gamma\ dA + \Sigma\mu_i\ dn_i^{\sigma}$$

y a temperatura constante:

$$dG^{\sigma} = \gamma\ dA + \Sigma\mu_i\ dn_i^{\sigma} \qquad [1.11]$$

Integremos ahora esta ecuación para un proceso en el cual se aumenta el tamaño del sistema en el modelo desde cero hasta un valor finito a T, P y composición constantes. El área de la interfase aumentará desde cero hasta A y los n_i^{σ} moles de i desde cero hasta n_i^{σ}, mientras que γ y todos los μ_i son constantes, por lo que queda:

$$\int_0^{G^{\sigma}} dG^{\sigma} = \gamma \int_0^{A} dA + \sum \mu i \int_0^{ni^{\sigma}} dni^{\sigma}$$

$$G^{\sigma} = \gamma A + \Sigma\mu_i\ n_i^{\sigma} \qquad [1.12]$$

Esta ecuación es similar a la regla usual de aditividad para la energía libre, pero contiene el término adicional γA.

Obtengamos ahora la diferencial total:

$$dG^{\sigma} = \gamma\ dA + A\ d\gamma + \Sigma\mu_i\ dn_i^{\sigma} + \Sigma\ n_i^{\sigma}\ d\mu_i \qquad [1.13]$$

Comparando (o restando) las ecuaciones [1.11] y [1.13],resulta:

$$A\, d\gamma + \Sigma\, n_i^{\sigma}\, d\mu_i = 0 \qquad [1.14]$$

que es una forma de la ecuación de Gibbs-Duhem superficial. Gibbs definió la concentración superficial de exceso (o adsorción) como:

$$\Gamma_i^{\sigma} = n_i^{\sigma} / A \qquad [1.15]$$

que puede ser, claro está, positivo o negativo, según lo sea n_i^{σ}. Dividiendo por A en la ecuación [1.14], resulta:

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i^{\sigma}\, d\mu_i \qquad [1.16]$$

que para una disolución de dos componentes es:

$$d\gamma = -\Gamma_1^{\sigma}\, d\mu_1 - \Gamma_2^{\sigma}\, d\mu_2 \qquad [1.17]$$

ambas expresiones son formas de la **isoterma de adsorción de Gibbs**.

Esta ecuación relaciona la variación de la tensión superficial, γ, con la variación de los potenciales químicos, los cuales, a temperatura y presión constantes, están determinados por la composición del sistema. A primera vista, parece que sería posible utilizar la ecuación de Gibbs para determinar la adsorción (concentración superficial de exceso) de cada componente a partir de la variación de la tensión superficial con la composición. Por ejemplo:

$$\Gamma_1 = -\,(\partial\gamma/\partial\mu_1)_{T,\,\mu 2}$$

Sin embargo, no podemos hacerlo porque es imposible variar independientemente μ_1 o μ_2.

Veamos como se puede resolver este problema. Supongamos que la concentración C_i del componente i en el sistema real varía con la coordenada z como indica la curva $C_i(z)$ de la **Figura 1.7**. La interfase se encuentra entre z_1 y z_2 y la superficie divisora se ha colocado en z_0.

El sistema, que comienza en z = 0 y se extiende hasta z = b, lo supondremos dividido en porciones de espesor infinitesimal paralelas a la interfase. La cantidad de i en cada elemento será:

$$dn_i = C_i\, dV = C_i\, A\, dz$$

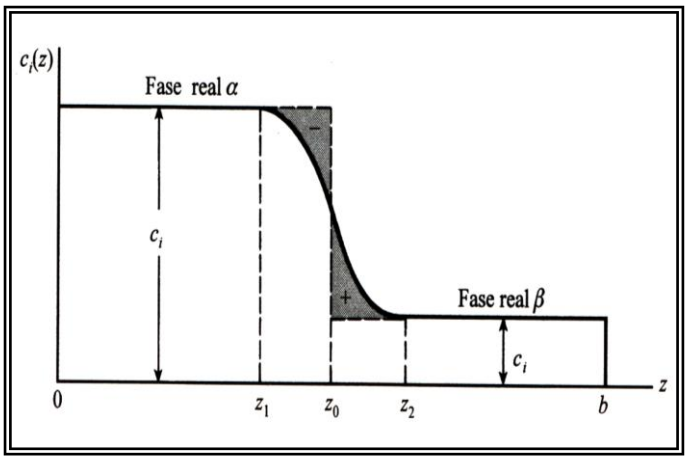


Figura 1.7.- *Variación de la concentración de i con la coordenada z.*

La cantidad de i en el sistema será:

$$ni = \int_0^b dni = \int_0^b CiAdz = \int_0^{z_0} CiAdz + \int_{z_0}^b CiAdz$$

En el modelo que hemos ideado se cumple que la concentración en la fase α (hasta z_0) es constante, e igual a C_i^{α} , lo mismo que en la fase β (de z_0 a *b*), en donde es igual a C_i^{β}. Así pues:

$$ni^{\alpha} = Ci^{\alpha}V^{\alpha} = Ci^{\alpha}Az_0 = \int_0^{z_0} Ci^{\alpha}Adz$$

$$ni^{\beta} = Ci^{\beta}V^{\beta} = Ci^{\beta}A(b - z_0) = \int_{z_0}^b Ci^{\beta}Adz$$

Sustituyendo en $n_i^{\sigma} = n_i - n_i^{\alpha} - n_i^{\beta}$, se obtiene:

$$ni^{\sigma} = \int_{0}^{z_0} (Ci - Ci^{\alpha})Adz + \int_{z_0}^{b} (Ci - Ci^{\beta})Adz,$$

y finalmente, dividiendo por A y teniendo en cuenta que $\Gamma_i^{\sigma} = n_i^{\sigma}/A$

$$\Gamma i^{\sigma} = \int_{0}^{z_0} (Ci - Ci^{\alpha})dz + \int_{z_0}^{b} (Ci - Ci^{\beta})dz$$

La primera integral es igual a la parte negativa sombreada de la figura y la segunda es el área sombreada positiva. En nuestra figura las áreas positiva y negativa son más o menos iguales; por tanto Γ_i es aproximadamente cero para la superficie divisoria que hemos elegido. Si la superficie divisora se mueve para la derecha, Γ_i será negativo y si se mueve para la izquierda, será positivo. Podemos, pues, variar en forma arbitraria los valores numéricos de los excesos superficiales (adsorciones), ajustando la posición de z_0.

Es norma general ajustar la posición de z_0, de forma que la concentración superficial de exceso de uno de los componentes, habitualmente el disolvente, se haga igual a cero. Mediante este ajuste:

$$\Gamma_1^{\sigma} = 0$$

Sin embargo, por lo general, esta posición de la superficie divisoria no da valores cero para las concentraciones superficiales de exceso de los otros componentes. Según esto, para un sistema de dos componentes y de acuerdo con [1.17], la isoterma de Gibbs será:

$$-d\gamma = \Gamma_2^{\sigma}\, d\mu_2$$

donde Γ_2^{σ} (a veces $\Gamma_{2,1}^{\sigma}$) es la adsorción relativa de 2 respecto a 1.

Dado que: $\mu_2 = \mu_2^{*} + RTln a_2$; $d\mu_2 = RTdln a_2 = RT\, da_2/a_2$. Por lo tanto:

$$-d\gamma = \Gamma_2^{\sigma}\ RTdln a_2$$

$$\Gamma_2^{\sigma} = -1/RT(\partial\gamma/\partial ln a_2)_T = -\, a_2/RT(\partial\gamma/\partial a_2)_T \qquad [1.18]$$

y en disolución diluida ideal:

$$\Gamma_2^{\sigma} = -1/RT(\partial\gamma/\partial \ln C_2)_T = -C_2/RT(\partial\gamma/\partial C_2)_T \qquad [1.19]$$

expresiones, todas ellas, conocidas como **isotermas de adsorción de Gibbs**.

Como es habitual, al soluto se le identifica con el subíndice 2. La concentración superficial en exceso, Γ_2^{σ} , puede ser positiva o negativa. En el primer caso, habrá una acumulación de soluto en la superficie y se dice que hay *adsorción* superficial del mismo; parte de las moléculas de soluto han emigrado del interior a la superficie. Por el contrario, si Γ_2 es negativa existe una *desorción* superficial y parte o todas las moléculas de soluto emigran hacia el interior.

Estas adsorciones o desorciones producen una variación en la tensión superficial,γ, dada por la ecuación de Gibbs. Si hay adsorción (Γ_2 es positiva), γ disminuye al aumentar la concentración de soluto, o sea, las moléculas que entran en exceso en la superficie rebajan la tensión superficial y se llaman entonces *superficialmente activas, o tensioactivas*. Por el contrario, si hay desorción (Γ_2 es negativa), γ aumenta con C_2, es decir, las pocas moléculas de soluto que quedan en la superficie hacen aumentar la tensión superficial respecto al disolvente puro. A estas sustancias se les denomina *inactivas.*

a) <u>Sustancias superficialmente activas</u>.

Veamos su comportamiento molecular. Como la tensión superficial es una medida de las interacciones moleculares, los tensoactivos, que la rebajan, serán compuestos que presenten interacciones menores con el disolvente que las existentes entre las moléculas de éste. Por ello, tienden a escapar del líquido, pues energéticamente son más favorables los contactos solvente-solvente que los de solvente-soluto. El efecto será máximo cuanto mayor sea esta diferencia, pero no tanto como para que el soluto precipite.

A este tipo de solutos pertenecen la mayor parte de los componentes orgánicos con una cierta solubilidad en agua, los cuales suelen contener una parte polar (por ejemplo, un grupo OH, COOH, CO, NH_2 , etc) y una parte hidocarbonada apolar. Tales solutos dan lugar a un descenso continuo de la tensión superficial a medida que aumenta su concentración, tal como se observa en las curvas AA y Ac de la **Figura 1.8**.

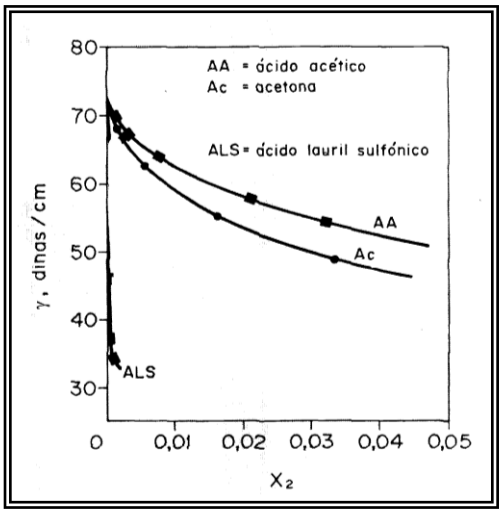


Figura 1.8.- *Variación de la tensión superficial con la concentración de sustancias activas.*

En la superficie, estas moléculas se orientan con el grupo hidrofílico dirigido hacia el agua y el resto alifático hacia fuera (**Figura 1.9**), reduciendo las interacciones desfavorables entre la cadena alifática y el agua. De ahí su adsorción positiva. Es claro, por otra parte, que γ debe disminuir, ya que en la capa superficial van a abundar cada vez más las interacciones cadena -cadena, que son menos fuertes que las de agua-agua del disolvente puro.

Cuando la densidad superficial es elevada, las moléculas tienden a ordenarse para dejar sitio a las demás, dando lugar a una "cristalización superficial" (**Figura 1.9 b**).

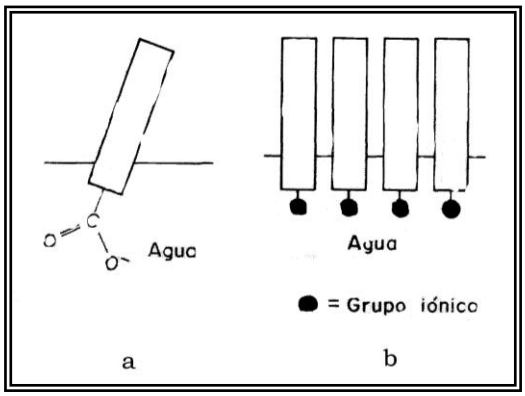


Figura 1.9.- *Orientación en la superficie del agua de las moléculas de sustancias activas.*

Dentro de este grupo de sustancias activas también se encuentran otras que se caracterizan por provocar un brusco descenso de la tensión superficial cuando se aumenta su concentración, hasta que aquella adquiere un valor constante (***Figura 1.8***, curva ALS). Presentan este comportamiento las sales de ácidos orgánicos de larga cadena (jabones, $R\text{-}COO^- Na^+$), las sales de sulfato de alquilo ($R\text{-}O\text{-}SO_3^- Na^+$), los compuestos de amonio cuaternario [$R\text{-}N^+(CH_3)_3Cl^-$], compuestos de polioxietileno ($R\text{-}(OCH_2\text{-}CH_2\text{-})_nOH$, en donde n está comprendido entre 5 y 15 y, en general, todos los detergentes que al disminuir notablemente la tensión superficial del agua, facilitan la eliminación de las partículas grasientas de suciedad de las superficies sólidas.

b) Sustancias inactivas.

Las sustancias de este tipo interaccionan con el disolvente y son muy solubles en él. Por ello, tienden a huir de la superficie y originan desorción, aumentando la tensión superficial. Ahora bien, este efecto no es muy pronunciado, ya que es originado por las moléculas que quedan en la superficie, que no son muchas (véase la **Figura 1.10**, en la que las pendientes son pequeñas). Para un aumento sensible de γ hay que disolver mucho soluto, puesto que las moléculas tienden a escapar al interior, originando un efecto menor.

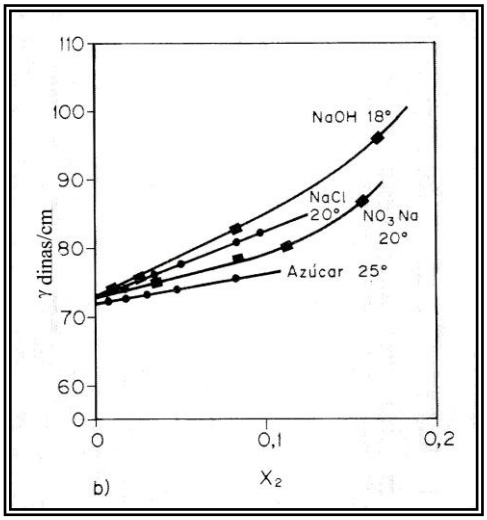


Figura 1.10.- *Variación de la tensión superficial con la concentración de sustancias inactivas.*

II. Capas monomoleculares (monocapas).

2.1. Monocapas de adsorción.

Tal como acabamos de ver, un soluto tensoactivo se concentra o adsorbe en las interfases líquido/gas o líquido/líquido formando una capa de mayor concentración en la que las moléculas se empaquetan en una película de espesor de una sola molécula; en tal caso se dice que se ha formado una película monomolecular de adsorción o *monocapa_de adsorción*. (***Figura 1.9.b***). Esta monocapa se encuentra en equilibrio reversible con la disolución, ya que en cada instante un cierto número de moléculas se disuelven en la subfase y, simultáneamente, igual número de aquellas pasan a la película, de modo que estadísticamente el número de las que constituyen la monocapa permanece invariable. Por la isoterma de adsorción de Gibbs se puede conocer la concentración superficial de esta película (o más exactamente, su exceso de concentración con respecto a la masa de la disolución) o bien su valor inverso, es decir, su área molecular media.

2.2. Monocapas de extensión.

Un gran número de sustancias insolubles y no volátiles, tales como ácidos grasos y alcoholes de larga cadena con un grupo polar en uno de sus extremos, se extiende de forma espontánea (o con ayuda de algún artificio) sobre la superficie del agua, originando una película semejante a las de adsorción, pero en la que no tiene lugar ningún intercambio entre las moléculas de la misma y las del medio subyacente. Cuando el espesor de la película formada se corresponde con el de una molécula, aquella recibe el nombre de *película de Langmuir o monocapa*. Tal monocapa representa el límite máximo de adsorción en la interfase, puesto que todas las moléculas están concentradas en la misma.

Termodinámicamente, el proceso espontáneo de extensión de una sustancia A sobre un líquido B deberá ir acompañado de una disminución de energía libre, por lo que, teniendo en cuenta que en dicho proceso desaparece la interfase entre el líquido B y su vapor, sustituyéndose por otras dos nuevas (la del líquido A y su vapor y la que se forma entre A y B) (**Figura. 2.1**), se debe cumplir que:

$$(dG)_{P,T} = G_{final} - G_{inicial} = (\gamma_A\, dA + \gamma_{AB}\, dA) - \gamma_B\, dA < 0 \qquad [2.1]$$

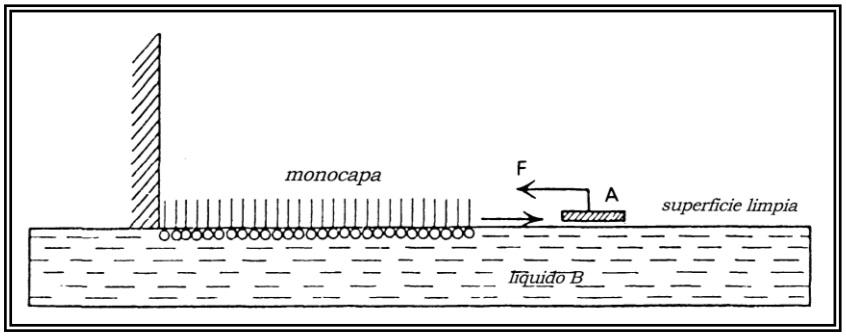


Figura 2.1- *Extensión de una sustancia A sobre un líquido B.*

La condición de extensión se suele expresar también en función de los trabajos de adhesión y de cohesión, definiéndose el primero como el trabajo necesario para disminuir en $1cm^2$ la interfase entre dos líquido A y B y aumentar en esta misma cantidad las superficies de A y su vapor y la de B y su vapor (**Figura. 2.2**), es decir:

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \qquad [2.2]$$

expresión conocida como **ecuación de Dupré**.

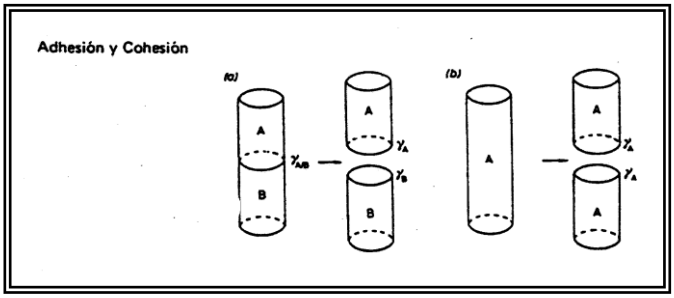


Figura 2.2- *Trabajo de adhesión (a) y de cohesión (b).*

Combinando las ecuaciones [2.1] y [2.2], y considerando dA = 1cm^2, se obtiene que la condición para la extensión es:

$$W_{AB} > 2\gamma_A \qquad [2.3]$$

es decir, el trabajo de adhesión entre el líquido A y el líquido B debe ser superior a $2\gamma_A$, el cual representa el trabajo de cohesión de la sustancia A (trabajo necesario para separar en dos partes una columna de 1cm^2 de sección del líquido A). Por lo tanto, de acuerdo con Harkins[1] , se producirá extensión de una sustancia sobre agua si aquella "gusta" más del agua que de sí misma, es decir, si el trabajo de adhesión (que representa una medida de la atracción entre la sustancia y el agua) es mayor que el de cohesión. A la diferencia entre estos dos trabajos se le llama *coeficiente de extensión,* **S**,de Harkins[2]:

$$\mathbf{S} = W_{AD} - W_C = (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}) - 2\,\gamma_A$$

$$\mathbf{S} = \gamma_B - (\gamma_A + \gamma_{AB}) \qquad [2.4]$$

que, de acuerdo con [2.1], representa la disminución de energía libre del sistema, por unidad de área, en el proceso de extensión de un líquido sobre otro:

$$\mathbf{S} = -\,(\partial G/\partial A)_{P,T} \qquad [2.5]$$

La condición termodinámica, pues, para que una sustancia se extienda sobre la superficie de otra es que el valor de ***S*** sea mayor que cero. De acuerdo con esto, es evidente que si una sustancia A se extiende sobre otra B, ésta no lo hará sobre la primera, ya que entonces el valor de ***S*** sería negativo. Confirma esto el hecho de que casi todos los líquidos orgánicos se extienden sobre agua, mientras que la extensión de ésta sobre aquellos se verifica en muy pocos casos.

Algunas sustancias que poseen un coeficiente de extensión negativo, y que por tanto son incapaces de extenderse en monocapas, pueden hacerlo, tal como puso de manifiesto Hardy[3], si se les añade una pequeñísima cantidad de un compuesto tensoactivo, soluble en aquellas. La explicación de este efecto se basa en que la sustancia añadida actúa disminuyendo el valor de la tensión superficial de la disolución a extender y, por tanto, del trabajo de cohesión, que se hace menor que W_{AB}. Dervichian[4,5´] ha utilizado este fenómeno con el fin de obtener una mejor extensión de las disoluciones de proteínas sobre la superficie del agua, para lo cual añade a las mismas una pequeña cantidad de alcohol amílico, que se evapora inmediatamente después de la extensión.

Si la superficie de la subfase contiene impurezas y éstas actúan disminuyendo la tensión superficial de la misma, el coeficiente de extensión resulta afectado desfavorablemente, ya que, de acuerdo con la ecuación [2.2] de Dupré, al disminuir γ_B disminuye también el trabajo de adhesión. Si, por el contrario, las sustancias presentes en el líquido soporte actúan aumentando la tensión superficial de éste, como en el caso de los electrólitos, producen un efecto contrario, es decir, favorecen la extensión, lo que ha sido aprovechado en algunos casos para lograr la extensión de compuestos que no forman monocapas estables, a base de utilizar como subfase disoluciones saturadas de nitrato de sodio o con un 50% de sulfato amónico[6]. Naturalmente, la presencia de sustancias extrañas afecta también a la tensión

interfacial γ_{AB}, pero la magnitud de este fenómeno es considerablemente inferior al anteriormente expuesto, por lo que no es necesario tenerlo en cuenta.

A la vista de los valores del *coeficiente de extensión* que aparecen en la bibliografía[1], se saca la conclusión de que aquellos compuestos que poseen carácter hidrofóbico exclusivo y los que son puramente hidrofílicos (valores de ***S*** negativos) no son capaces de formar monocapas sobre la supeficie del agua; por el contrario las forman aquellas que poseen a la vez ambos caracteres, ya que los grupos polares son las responsables de la extensión, a causa de su afinidad con el agua, mientras que los restos hidrofóbicos actúan impidiendo la difusión de la sustancia extendida hacia el interior de la subfase. Tales sustancias reciben el nombre de *anfifílicas* o *anfipáticas* y para que las películas obtenidas sean estables, es necesario que el carácter hidrofóbico del resto apolar sea lo suficientemente grande como para contrarrestrar la atracción que experimenta el grupo polar por el agua. Sin embargo, si las cadenas hidrocarbonadas son excesivamente largas, la adhesión lateral entre las mismas puede impedir su extensión directa, siendo en este caso necesario, para facilitar la extensión, su disolución previa en un disolvente adecuado, denominado *disolvente de extensión*, el cual deberá ser soluble en la subfase o ser volátil. Además, deberá ser químicamente inerte respecto al material que forma la monocapa y a la subfase, pudiendo ser tanto un compuesto simple como una mezcla de disolventes, químicamente puros, libres de impurezas que puedan formar monocapas.

Desde los primeros estudios de Langmuir en 1917, en los que puso de manifiesto que los ácidos grasos saturados de cadena larga forman sobre la superficie del agua monocapas en las que las moléculas presentan el mismo valor del área de la sección transversal, cualquiera que sea la longitud de las cadenas, multitud de sustancias han sido ensayadas como formadoras de monocapas. Gaines[7] divide a estas sustancias en dos grupos:

a) Sustancias simples que son suficientemente insolubles en agua, pero cuyas moléculas poseen una atracción tal por la subfase que le permiten ser esparcidas y dispersadas sobre la supeficie.

b) Materiales poliméricos, incluyendo ciertas proteínas, que se adsorben en la interfase agua/aire.

Las "clásicas" sustancias simples formadoras de monocapas, tales como ácidos y alcoholes grasos, con una estructura molecular compuesta de una cadena larga (más de 10 átomos de carbono), hidrofóbica o no polar, y un grupo funcional polar o hidrofílico (-COOH, –OH, etc.), pueden formar películas monomoleculares insolubles cuando se extienden sobre la superficie del agua. El grupo polar tiende a conferirle solubilidad en el agua, mientras que la parte hidrófoba repele el contacto con la misma. El balance entre estos dos fenómenos determina el que una sustancia pueda formar o no una monocapa insoluble. En ausencia de grupos polares no se forma monocapa alguna sobre la supeficie del agua; tal es el caso de hidrocarburos de cadena larga, como el decano ($C_{10}H_{22}$) o el cetano ($C_{16}H_{36}$), los cuales flotan sobre el agua en forma de gotas o "lentes", sin llegar a extenderse; sin embargo, sobre otras subfases líquidas (mercurio, aceite, etc.) pueden llegar a hacerlo, debido a la existencia de otros tipos de atracciones diferentes a las interacciones dipolo-agua. Por lo tanto, desde el punto de vista de la extensión en monocapas, la idea de solubilidad se debe sustituir por otra más genérica: la atracción hacia la superficie de la subfase. En el caso de la interfase agua/aire, tal atracción implica, por lo general, la existencia de grupos polares. Adam[8] propone una clasificación de los grupos funcionales terminales existentes en derivados hidrocarbonados atendiendo a su "efectividad" para formar monocapas, como consecuencia de su atracción hacia el agua. Tal clasificación figura en la **Tabla 2.1**, que consituye una buena guía para predecir la formación de una monocapa estable, si bien

deberán considerarse también otros factores, tal como veremos a continuación.

Muy débil (ningún film)	Débil (films inestables)	Fuerte (films estables, con cadenas C_{16})	Muy Fuerte (se disuelven con cadenas C_{16})
Hidrocarburos	$-CH_2OCH_3$	$-CH_2OH$	$-SO_3^-$
$-CH_2I$	$-C_6H_4OCH_3$	-COOH	$-OSO_3^-$
$-CH_2Br$	$-COOCH_3$	-CN	$-C_6H_4SO_4^-$
$-CH_2Cl$		$-CONH_2$	$-NR_3^+$
$-NO_3$		-CH=NOH	
		$-C_6H_4OH$	
		$-CH_2COCH_3$	
		$-NHCONH_2$	
		$-NHCOCH_3$	

Tabla 2.1: *"Efectividad" de los grupos funcionales para formar monocapas, en virtud de su atracción hacia el agua (orden creciente de atracción de arriba abajo).*

Además de las interacciones existentes entre los grupos funcionales y la subfase, también son importantes las establecidas entre las moléculas de la sustancia que forma la monocapa. Así por ejemplo, las películas de los alcoholes grasos constituidos por cadenas hidrocarbonadas saturadas son más estables que las de los films formados por compuestos análogos de cadenas con dobles enlaces. Esto es debido al mayor empaquetamiento de las moléculas en el primer caso, lo que ocasiona un aumento de las fuerzas intermoleculares de dispersión entre las cadenas, que tienden a estabilizar las

moléculas en el filme. Lo mismo sucede cuando las cadenas hidrocarbonadas se encuentran ramificadas, por introducción de restos alquílicos en las mismas, en cuyo caso las áreas moleculares de las monocapas no sólo se encuentran incrementadas con relación a las que poseen los filmes de los mismos compuestos con cadenas rectas, sino que también son menos estables.

En el caso de *polímeros* deben ser aplicados otros criterios. La formación de una monocapa estable depende también del balance existente entre la atracción por la superficie de la subfase y las fuerzas de cohesión del polímero a extender, aunque en estos casos no se requiere un alto grado de insolubilidad del mismo. Según Crisp[9] únicamente es necesario que las unidades monoméricas que forman el polímero tengan una energía de adsorción finita para que la monocapa formada sea estable. En efecto, puesto que la molécula contiene un gran número (n) de monómeros, la energía libre de adsorción de la molécula (n $\Delta G_{monómero}$.) puede llegar a ser elevada, aunque la energía libre por monómero ($\Delta G_{monómero}$) sea relativamente pequeña. En estas condiciones, el polímero no es capaz de abandonar la interfase, puesto que para ello se tendrían que desorber todos los monómeros a la vez, lo que es muy poco probable. Sólo en el caso de que la energía de adsorción de cada segmento fuese negativa, se originaría un filme inestable que se disolvería. Esto es lo que sucede cuando ciertos polímeros, tales como poli (ácido acrílico) o poli (ácido metacrílico), que se extienden sobre agua acidulada, se ionizan por elevación del pH de la subfase, solubilizándose en la misma[10]. En el otro extremo, polímeros sin grupos polares no pueden formar monocapas. Algunos autores[11,12] han publicado datos del comportamiento de materiales tales como poliestireno y poli (cloruro de vinilo) cuando se depositan sobre agua, observándose que las áreas ocupadas muestran claramente que el material se encuentra en forma de gotas. La incorporación de residuos hidrofílicos, tales como los de acetato de vinilo,

metacrilato de metilo o ácido acrílico, incrementa notablemente el área ocupada por el polímero extendido, aunque no llega a ser suficiente como para que la extensión sobre la subfase sea completa[11].

Desde el punto de vista termodinámico, una monocapa de polímero completamente extendida, con cada una de las unidades monoméricas situadas en la interfase, es el estado energéticamente más favorable hacia el que tiende el sistema, ya que su formación espontánea va acompañada de una disminución de la energía libre del mismo. En este estado de extensión completa, el filme ocupa un área molecular máxima, que se reproduce cuando se varía el tipo de disolvente o la concentración de la disolución de extensión, siempre que tal variación conduzca a la obtención de una monocapa completamente extendida. Cuando esto no sucede, el área molecular del filme varía al modificarse las condiciones experimentales

Cuando se trata de grandes macromoléculas, como los polipéptidos y las proteínas, conteniendo un gran número de residuos, que deberían estar todos situados en la superficie para alcanzar el estado energéticamente más favorable, es posible que esto no suceda por varias causas: a) porque la superficie disponible para el desplegamiento completo de las cadenas polipeptídicas sea insuficiente; b) porque no se haya esperado el tiempo suficiente para completar el proceso anterior; c) porque la barrera de energía correspondiente al proceso de desplegamiento es tan elevada que no se llega a alcanzar la completa extensión de la proteína. En estas situaciones, no todos los residuos están en contacto con la superficie, adoptando las cadenas polipeptídicas diferentes conformaciones en la interfaz, tal como se muestra en la **Figura. 2.3**. Los segmentos en contacto con la misma constituyen una *fila*, mientras que los situados entre las filas, suspendidos en el interior del agua, reciben el nombre de *bucles* (loops), siendo las *colas* los segmentos terminales de la cadena, que suelen estar cargados y, por lo tanto, inmersos en el seno de la fase acuosa.

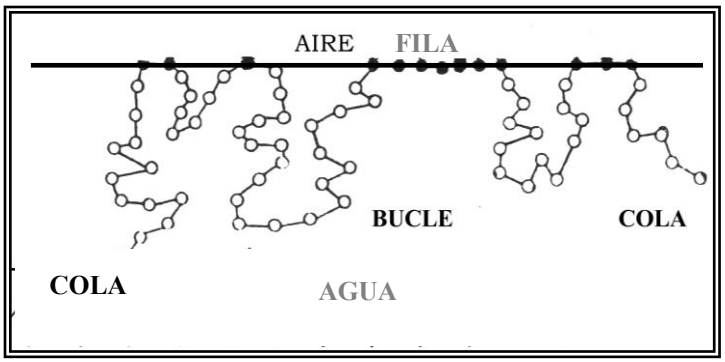


Figura 2.3- *Conformaciones de una cadena de polipéptido en la interfase aire/agua.*

La distribución de filas, bucles y colas en una proteína extendida en la interfase depende de su flexibilidad, de la naturaleza de la subfase, del tipo de disolvente de extensión, del área de la superficie, del tiempo de espera después de esparcir la proteína y del estado de compresión al que se somete la monocapa. Con frecuencia se tiene observado que por compresión de un filme bien extendido se fuerza a los segmentos a salir fuera de la interfase, hacia la subfase, formando bucles y colas.

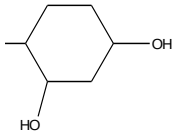
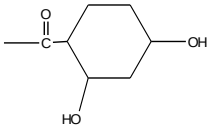
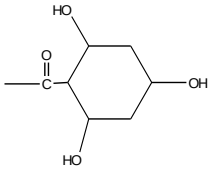
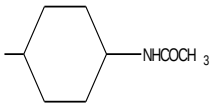
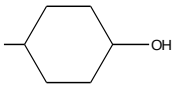
Como consecuencia de esto, desde los primeros estudios de monocapas de proteínas y polímeros se han sugerido diversos procedimientos para lograr una extensión completa de los mismos. La técnica más antigua consistía en la aplicación cuidadosa de pequeñas gotas de disolución de extensión mediante un cuentagotas colocado cerca de la superficie[13,14] . Otro procedimiento consistía en incluir en la disolución de extensión una pequeña cantidad de una sustancia superficialmente activa, tal como el n-propanol o isopropanol[15], que se extiende rápidamente sobre la superficie y luego se disuelve, dejando la monocapa inalterada. El acetato sódico o cloruro potásico también se ha incluido en las disoluciones de extensión[16], puesto que probablemente colabora a la disminución del potencial eléctrico creado por las moléculas cargadas de proteína, el cual se opone a la adsorción de las

mismas. Trurnit[17] sugirió que el método más satisfactorio para asegurar la completa extensión es el de dejar fluir la disolución de proteína a través de una varilla de vidrio colocada verticalmente en el interior de la subfase. En esta situación, la disolución de extensión es distribuida en una capa fina justo antes de alcanzar la superficie de la subfase y, si aquella es suficientemente diluida, las macromoléculas se adsorben rápidamente en la interfase agua/aire. Muramatsu y Sobotka[18] y otros autores [19,20] han encontrado que el método de Trurnit conduce a buenos resultados en algunos casos.

En macromoléculas con grupos ionizables, la presencia de cargas eléctricas en las mismas conduce a pérdidas de la monocapa por disolución, las cuales son las responsables de que las áreas ocupadas por los filmes varíen con el pH. En estas circunstancias, la extensión es más completa cuando el pH de la subfase es próximo al del punto isoeléctrico del polímero o de la proteína, en donde su carga neta alcanza el mínimo valor y la macromolécula es menos soluble. Del mismo modo, la utilización como subfases de disoluciones salinas fuertemente concentradas[21,22] (10-35% $(NH_4)_2SO_4$ ó 95% $NaNO_3$) produce en algunos casos una reducción tan grande de la solubilidad del polímero que la monocapa puede considerarse como si fuese “insoluble en agua”, si bien el sistema es completamente diferente, por lo que en la interpretación de los resultados deberá tenerse en cuenta el hecho de que las sales pueden modificar las propiedades del film como consecuencia de su adsorción al mismo.

En la **Tabla 2.2** se exponen los derivados hidrocarbonados más importantes que son capaces de originar monocapas estables cuando se extienden en la interfase agua/aire. Las referencias bibliográficas relativas a cada serie corresponden a los trabajos más relevantes en cada caso.

Series	**Número mínimo (n) de átomos de carbono en la cadena para originar un film condensado**	**Referencia**	**Grupo funcional (X)**
Acidos grasos (saturados, insaturados, de cadena ramificada, dibásicos, bromoácidos, etc.)	n = 12	(7, 8, 23-26)	-COOH
Alcoholes grasos	n = 11	(7, 8, 27, 28)	-OH
Aminas	n = 13	(7, 8, 29-32)	$-NH_2$
Amidas	n = 13	(7, 8, 33)	$-CONH_2$
Acetamidas	n = 16	(7, 35)	$-NHCOCH_3$
Metil cetonas	n = 14	(7, 8, 34)	$-COCH_3$
Ureas	n = 13	(7, 35-37)	$-NHCONH_2$
Nitrilos	n = 17	(7, 8, 38)	-CN
Aldoximas	n = 14	(7, 33- 39)	-CH=NOH
Esteres de ácidos grasos y de alcoholes grasos		(7, 8, 40, 41)	-COOR

Glicéridos	Monoglicéridos (n = 16) Diglicéridos y Triglicéridos (n = 10 por cadena)	(7, 8, 42-44)	$-COOCH_2-CHOH-CH_2OH$ $-COOCH_2-CHCOOR-CH_2OH$ $-COOCH_2-CHCOOR-CHCOOR$
Alquil resorcinoles	n = 18	(7, 46)	
Acil resorcinoles	n < 7	(7, 46)	
Acil floroglucinoles	n < 7	(7, 46)	
Acetanilidas	---	(7, 47)	
Alquil ciclohexanoles	n = 11	(7, 48)	

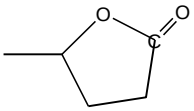
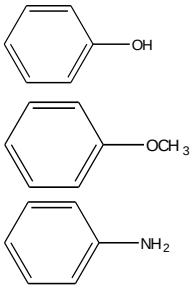
Lactonas	---	(7, 45)	
Fenoles y otros compuestos simples p-sustituidos	n = 12 --- ---	(7, 47)	
Compuestos con grupos polares aromáticos	---	(49-51)	Naftaleno Antraceno Pireno Perileno Quinona Cumarina

Tabla 2.2: *Compuestos hidrocarbonados (CnH_{2n+1}) que forman monocapas estables.*

En la **Tabla 2.3** figura un conjunto de compuestos de interés biológico y bioquímico que forman monocapas estables sobre la superficie del agua.

Grupo	Compuestos	Referencias
Fosfoglicéridos (fosfolípidos)	Acidos fosfatídicos, fosfatidil colinas (lecitinas), fosfatidil etanolaminas(cefalinas), fosfatidilserinas, fosfatidilinositoles, fosfatidil gliceroles, cardiolipinas, plasmalógenos	(8, 52-56)
Esfingolípidos	Esfingosinas, ceramidas, esfingomielinas, cerebrósidos, sulfátidos, gangliósidos	(57-60)
Esteroides	Esteroles (colesterol, ergosterol, sitosterol, estigmasterol, etc.) Acidos biliares (desoxicólico, cólico, colánico, etc)	(8, 61-69)
Vitaminas	Vit. A (retinol), vit. E (α-tocoferol), vit. K_1, plastoquinonas, ubiquinonas	(8, 70-72)
Pigmentos	Clorofilas, carotenos, retinal, xantinas, porfirinas, hematinas	(8,73-79)
Proteínas, polipéptidos y antibióticos	Albúmina, hemoglobina, caseína, citocromo, pepsina, melitina, poliaminoácidos, ciclosporina, valinomicina, gramicidina, anfotericina	(8, 80-94)

Tabla 2.3: *Compuestos de interés biológico y bioquímico que forman monocapas estables.*

Otros compuestos más complejos, con importantes aplicaciones tecnológicas, que también forman monocapas estables, figuran en la **Tabla 2.4.**

Grupo	Compuestos	Referencias
Polímeros	Poliacrilatos, polimetacrilatos, polivinilos, polisiloxanos, celulosa (derivados), nylon (algunos), poliláctico, poliisopreno	(8, 9, 95-102)
Compuestos macrocíclicos y complejos organometálicos	Calixarenos, calixresorcinarenos, fullerenos, ftalocianinas, etercoronas(derivados), azacoronas (derivados), ferrocenos	(103-121)
Compuestos aromáticos anfifílicos	Derivados p-terfenilos, ciano alquilfenilos, colorantes, ácidos polifenil carboxílicos	(122-127)

Tabla 2.4: *Compuestos complejos de aplicación tecnológica que forman monocapas estables.*

III. Propiedades de las monocapas

3.1. Concepto de Presión Supeficial.

El concepto de presión superficial está íntimamente ligado al de tensión superficial y su relación es muy sencilla. Para ello, supongamos una cubeta llena de agua que se encuentra dividida en dos compartimentos por medio de una barrera flotante (flotador) que separa la superficie del agua limpia, de tensión superficial γ_{agua}, de otra que contiene la monocapa, de tensión interfacial (agua/monocapa) γ_m (**Figura. 3.1**). Como quedó demostrado en la sección I, la interfase agua/aire da lugar a la aparición de una fuerza ($\gamma_{agua} \cdot x$) que tira del flotador hacia la derecha de la Figura 3.1, mientras que la interfase agua/monocapa origina una fuerza ($\gamma_m\ x$) que tira del mismo hacia la izquierda. Como $\gamma_{agua} > \gamma_m$ existe una fuerza neta [$(\gamma_{agua} \cdot x) - (\gamma_m \cdot x)$] dirigida hacia la derecha; esta fuerza neta, por unidad de longitud (x), recibe el nombre de **presión superficial**:

$$\pi = \gamma_{agua} - \gamma_m \qquad [3.0]$$

Como señala Dervichian[128], el nombre de presión "superficial" es incorrecto, ya que se trata de una fuerza (neta) que actúa a lo largo de todo el perímetro que delimita la monocapa, y no sobre la superficie del recinto; de ahí que el nombre correcto debería ser el de presión "lineal". Realmente, el calificativo de "superficial" fue introducido con el fin de resaltar el hecho de que las moléculas del filme están localizadas en la superficie, en lugar de ocupar un volumen como en el caso de un gas, intentando diferenciar de este modo la presión originada por la existencia de una monocapa en la superficie del agua de la presión que ejerce un gas.

3.2. Isotermas de compresión. Estados superficiales.

Si la barrera móvil de la **Figura 3.1** se desplaza hacia la derecha, se reduce el área A de la monocapa y se incrementa su concentración superficial $\Gamma = n/A$ (de acuerdo con [1.15]). Este incremento de la adsorción de moléculas de la monocapa hace disminuir aún más γ_m y aumentar la presión superficial, obteniéndose una curva típica de π frente a A (a temperatura constante) a medida que se comprime la película; tal curva recibe el nombre de **isoterma de compresión**, la cual presenta muchas analogías con las isotermas que obtuvo Andrews en sus experiencias sobre la compresión de los gases con el fin de licuarlos. Así, se observa la presencia en la misma de distintas regiones que revelan la existencia de diferentes estados de la monocapa, similares a los que presentan los sistemas tridimensionales, y que reciben el nombre de **estados o fases superficiales**. Tal es el caso de los estados *gaseoso, líquido y sólido* que puede adoptar una monocapa según su grado de compresión.

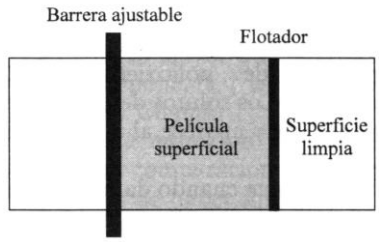
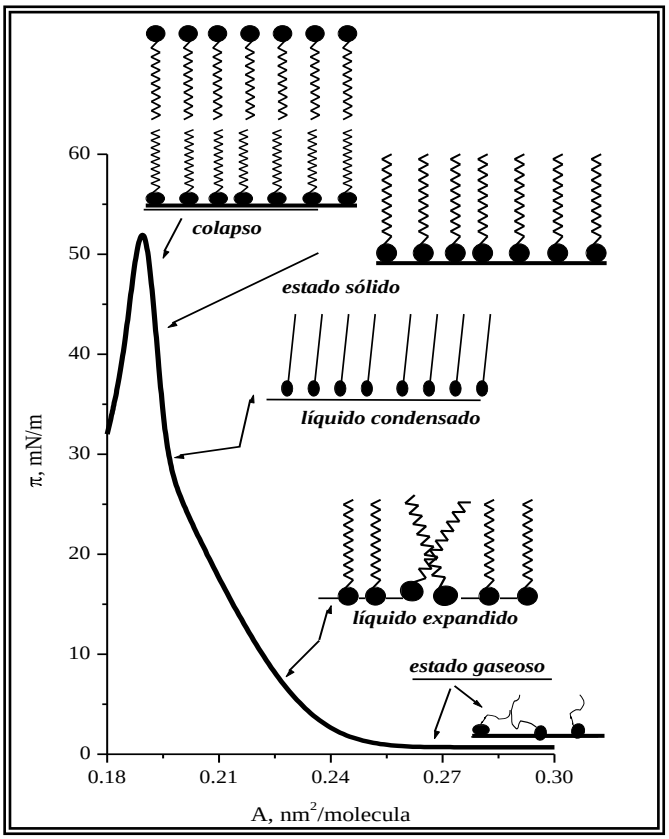


Figura 3.1.- *Concepto de presión superficial.*

Además de éstos, se conocen otros estados superficiales que no presentan analogía alguna con los de los sistemas tridimensionales. Así, el estado de "*líquido expandido*" es un estado coherente, análogo al de un líquido, fácilmente compresible, que se presenta a concentraciones superficiales inferiores a las correspondientes a la fase líquida propiamente dicha, denominada también como "*líquido condensado*" para diferenciarla de la anterior (**Figura 3.2**).



B

Figura 3.2- *Típica isoterma presión-área de una monocapa.*

Entre ambos estados, en algunas monocapas se presenta un estado de líquido intermedio (I), caracterizado por una elevada compresibilidad (**Figura 3.3**); algunos autores consideran a este estado "*intermedio"* o de "*transición*" como una fase constituida por pequeños islotes de la monocapa en estado de líquido condensado inmersa en un filme en estado de líquido expandido. En la **Figura 3.3** se observan también los estados de transición a filmes gaseosos, los cuales se presentan a bajas presiones superficiales (<1mN/m). La línea continua π^V muestra una transición del estado de líquido expandido al gaseoso, mientras que la discontinua (π^V) corresponde a una transición directa del estado condensado al gaseoso. En ambos caos, la

transición se caracteriza por una presión superficial constante (transición de primer orden) denominada "*presión de vapor superficial*", que, en definitiva, es la presión superficial correspondiente al equilibrio entre el filme gaseoso y el expandido (o condensado). Se trata, por lo tanto, de una presión equivalente a la de vapor de un líquido o de un sólido en sistemas tridimensionales, de la misma forma que la transición "*líquido expandido-gas*" es equivalente a una vaporización y la de "*líquido condensado-gas*" a una sublimación.

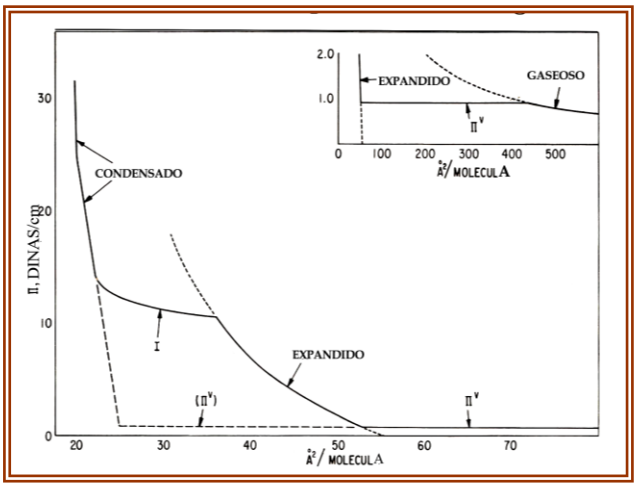


Figura 3.3- *Isoterma π-A mostrando los diferentes estados de la monocapa y transiciones entre ellos.*

Harkins[1] ha preconizado la existencia de otra fase superficial, denominada *superlíquido* (LS), que presenta la pequeña compresibilidad del estado sólido, pero que a ciertas temperaturas es menos viscosa que la de "*líquido condensado"*, a partir de cuya fase se forma por elevación de la presión. Puesto que muestra algunas propiedades características del estado líquido y otras del estado sólido, se le denomina también *fase LS*. No obstante, esta fase no suele aparecer descrita en la bibliografía.

Estas fases y sus características diferenciales, así como las nomenclaturas utilizadas para las mismas por Harkins[1], Adam[8] y Dervichian[129], aparecen expuestas en la **Tabla 3.1**.

Símbolo	**Denominación**			**Propiedades**
	Harkins	Adam	Dervichian	
G	Gaseoso	Gaseoso (vapor expandido)	Gaseoso	Curva π/A hiperbólica rectangular C_S = 0,04 m/mN.
L_1 ó L_e	Líquido expandido	Líquido expandido	Líquido	C_S elevada, de 2 a $7x10^{-2}$ m/mN.
I	Líquido intermedio ó de transición	Intermedio o de transición	Mesomorfo expandido	C_S elevada,de 2 a $5x10^{-1}$ m/mN.
L, L_2 ó Lc	Líquido condensado	Condensado. Empaquetado por grupos polares	Mesomorfo	C_S de 5 a $10x10^{-3}$ m/mN.
LS	Super-líquido	Condensado. Empaquetado por las cadenas	Sólido	C_S de 5 a $10x10^{-4}$ m/mN
S	Sólido			

Tabla 3.1: *Estados o Fases superficiales.*

Un parámetro muy utilizado para diferenciar las distintas fases superficiales es la **compresibilidad** de la monocapa, que se define (por analogía con la compresibilidad en fase volumen) como :

$$C_S = -1/A\ (\partial A/\partial \pi)_T \qquad [3.1]$$

en donde A es el área molecular del filme.

El valor inverso de la compresibilidad, llamado **módulo de compresibilidad superficial o elasticidad** (C_S^{-1}), es también utilizado para describir las propiedades de la monocapa; su valor está relacionado con la pendiente de la curva π/A y posee unidades de din.cm^{-1} (ó mN/m), las mismas que la tensión superficial.

Es evidente que para una superficie limpia el valor de C_S^{-1} es cero, aumentando el mismo con la cantidad de material presente en la interfase. Por lo general, C_S^{-1} depende también del estado superficial de la monocapa, siendo mayor en filmes condensados. Davies y Rideal[130] proponen los valores de C_S^{-1} expuestos en la **Tabla 3.2** para los diferentes estados superficiales.

El módulo de compresibilidad o la elasticidad de una película es una medida de su resistencia a cambiar de área. Altos valores de elasticidad son característicos de filmes que presentan una estructura con un elevado grado de cohesión en la superficie. Cuando se comprime este tipo de películas, las moléculas de la monocapa se resisten a cambiar de conformación y, por lo tanto, ejercen una mayor resistencia a la compresión, que se traduce en un aumento de presión superficial. Si las moléculas en la superficie cambian de estructura rápidamente durante la compresión, o si no están densamente empaquetadas en la superficie, no dan origen a elevadas presiones superficiales.

Estado de la monocapa (fase)	C_S^{-1}(mN/m)
Gaseoso	0-12
Líquido expandido (L_1)	15-50
Líquido intermedio (I)	50-100
Líquido condensado (L_c)	100-250
Sólido (S)	1000-2000

Tabla 3.2: *Valores del módulo de compresibilidad de las diferentes fases en una monocapa.*

Un parámetro característico de las monocapas, que se obtiene a partir de la isoterma de compresión, es el **área molecular**, la cual permite conocer en muchos casos, especialmente en filmes condensados, el tamaño y la forma de las moléculas, así como su orientación en la interfase. Por desgracia, no existe un criterio uniforme para seleccionar los puntos más significativos de la curva π-A de una monocapa condensada que permita determinar la sección transversal de la molécula con cierta seguridad. Sólo cuando la isoterma es una línea recta vertical desde la presión cero hasta el final de la compresión, no existe problema alguno, pero no obstante, en la mayoría de los casos, las isotermas presentan una cierta curvatura a bajas presiones superficiales y una pendiente elevada a presiones más elevadas, de forma que el área molecular puede cambiar un 20%, o más, según el punto de la curva. Un método tradicional es de extrapolar la parte correspondiente a altas presiones (la de más pendiente) a $\pi = 0$, y tomar el "*área extrapolada a presión cero", A_0* , como característica del filme (**Figura 3.4**). Si existe alguna curvatura en la curva π-A, tal extrapolación puede ser algo incierta. Langmuir y Schaefer[131] critican el procedimiento sobre la base de que "*no existe ninguna razón teórica para que A_0 sea considerada de particular*

significación". Indican que es mejor considerar el área a una presión superficial elevada arbitraria, tal como 15 ó 30 mN/m. (A_{15} ó A_{30}), aunque esto no parece ser mejor razón teórica.

Otros investigadores, principalmente de la escuela francesa, prefieren utilizar el área observada en las inflexiones o discontinuidades de las curvas π-A, las cuales se presentan cuando existe una transición de fases de la monocapa. Por lo tanto, están asociadas con algún cambio en la estructura o comportamiento del filme y suelen ser fácilmente observables y muy reproducibles. En la **Figura 3.4**, el área A_T corresponde al área cuando la monocapa pasa del estado de líquido condensado al de sólido.

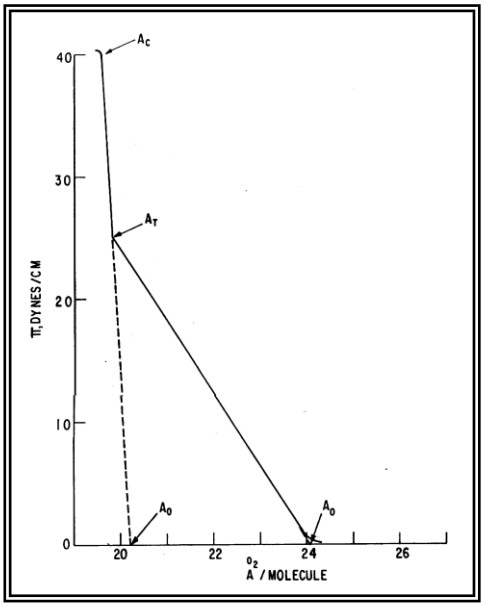


Figura 3.4.- *Areas moleculares "características" de una monocapa.*

Otro ejemplo de área de transición es la que corresponde al colapso de la monocapa, A_C, la cual es el área mínima que pueden ocupar las moléculas cuando forman un filme coherente; a áreas inferiores, tiene lugar la expulsión de las mismas para originar una fase tridimensional. Ahora bien,

en muchas ocasiones, el punto de colapso no está bien definido, puesto que depende de factores cinéticos, tal como la velocidad de compresión, especialmente en filmes condensados.

Quizá, de todas las áreas características la mejor definida sea la que corresponde a la **presión de extensión de equilibrio (π_e)**, aunque esta área es difícil de evaluar. La presión de extensión de equilibrio es la que ejerce la monocapa de una sustancia cuando se encuentra en equilibrio con el compuesto en estado tridimensional, es decir, en forma de sólido o de líquido. Su determinación se lleva a cabo esparciendo el material sólido, líquido, o bien una disolución concentrada del mismo, sobre la superficie del agua contenida en una cubeta de reducidas dimensiones y midiendo la presión superficial ejercida por el material en el momento en que se estabiliza, lo que se suele alcanzar después de 30 minutos, como mínimo, en cuyo caso la presión superficial no varía más de 0,1 mN/m. En el caso de la isoterma representada en la **Figura 3.4**, que corresponde a una monocapa de ácido esteárico, la presión de extensión de equilibrio es del orden de 5 mN/m, de forma que el área correspondiente a la misma es próxima a 23 $Å^2$/molécula. Si se trata de sustancias parcialmente solubles, se suele hablar de "*presión de extensión en estado estacionario*", que se identifica como aquella a la cual la velocidad de esparcimiento del cristal para formar una monocapa es igual a la velocidad de disolución del mismo en la interfase [132]. Esta presión es inferior a π_e a la misma temperatura, siendo muy dificil su medida precisa, ya que para ello se requiere que exista un gran exceso de cristales en la superficie.

Un parámetro termodinámico importante, que también se puede obtener a partir de las isotermas π-A, es la **energía libre de compresión** de la monocapa, ΔG_C, que representa el trabajo necesario para comprimir la película desde el estado de gas ideal, en el que no existe contacto alguno entre las moléculas, hasta un determinado estado condensado, en el que se supone la existencia de un importante empaquetamiento molecular. Por lo tanto, este parámetro es una medida de la energía intermolecular (energía de cohesión y de repulsión entre las cadenas hidrocarbonadas, así como de los grupos polares) de la monocapa en un determinado estado de empaquetamiento, ya que se supone que en el estado de gas ideal no existe contacto alguno. La determinación de ΔG_C, es decir, del trabajo de compresión, se puede llevar a cabo a partir de la expresión:

$$\Delta G_C = -\int_{A_i}^{A_C} \pi . dA \qquad [3.2]$$

El valor de esta integral viene dado por el área bajo la curva π-A obtenida cuando se comprime la monocapa desde un área molecular inicial A_i , a la que se supone que no existen interacciones entre las moléculas, hasta una final A_C, en la que las moléculas se encuentran más o menos empaquetadas. Esta integración gráfica, que a "priori" parece sencilla, presenta grandes dificultades prácticas, derivadas del hecho de que el registro de presiones superficiales muy bajas, tal como son las existentes en la región gaseosa, requiere la utilización de balanzas superficiales con sensibilidades inferiores a 0,01 mN/m, lo que está lejos de ser alcanzadas con los equipos normalmente utilizados. Por lo general, en esta región el cálculo de ΔG_C, se realiza teóricamente aplicando a esta zona una ecuación de estado bidimensional, similar a la de los gases ideales:

$$\pi A = K T \qquad [3.3]$$

que, introducida en la expresión [3.2], conduce a un valor de ΔG_C , correspondiente a la fase gaseosa de la monocapa, de:

$$\Delta G_{C(gas)} = -K\ T\ \ln A_v/A_i \qquad [3.4]$$

siendo A_v el área a la que termina la fase gaseosa y comienza la transición a la fase condensada (**Figura 3.5**). Los valores de A_v y A_i son del orden de 10.000 Å^2/molécula y 100.000 Å^2/molécula, respectivamente[133].

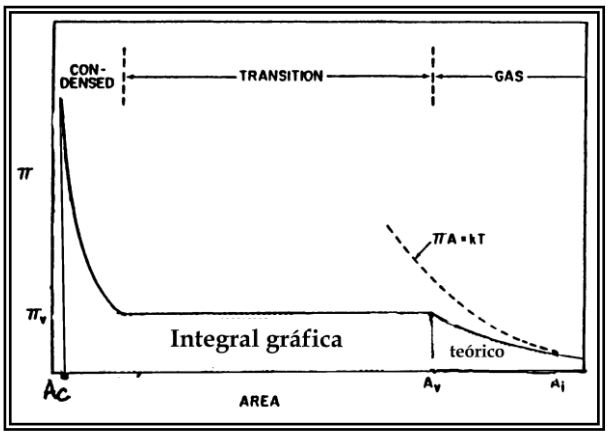


Figura 3.5.- *Integración gráfica y cálculo teórico de ΔG_c.*

Con frecuencia, el límite inferior de integración en la ecuación [3.2] se suele considerar como $A_i = 0$, despreciando la existencia de la fase gaseosa de la monocapa[134], cuya contribución al valor de ΔG_C puede llegar a ser del orden de 200 cal/mol, valor que en algunos casos no tiene por qué considerarse despreciable en relación con los valores de ΔG_C correspondientes a las demás fases de la monocapa.

Midiendo ΔG_C a diferentes temperaturas, se puede calcular la variación de entropía correspondiente al proceso de compresión, aplicando para ello la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$(\partial \Delta G_C/\partial T)_\pi = -\ \Delta S_C \qquad [3.5]$$

Por último, a partir de la relación $\Delta G_C = \Delta H_C - T\Delta S_C$, se calcula el valor de ΔH_C que acompaña a la compresión de la película.

Otra magnitud termodinámica que mide las interacciones moleculares es la **presión interna**, la cual puede determinarse a partir de las isotermas π-A. En efecto, en fase volumen la presión interna está definida por la derivada parcial de la energía interna con relación al volumen, a temperatura constante, es decir $(\partial U/\partial V)_T$. Una variación de volumen cambiará la distancia intermolecular media y, por consiguiente, la energía potencial intermolecular media. En gases ideales $(\partial U/\partial V)_T = 0$, debido a que por definición tal gas no tiene fuerzas intermoleculares.

Para una monocapa, se puede definir la presión interna de la misma manera, reemplazando el volumen por el área, es decir: $P_i = (\partial U/\partial A)_T$. Teniendo en cuenta que para un proceso reversible en el que tiene lugar un cambio de entropía y de área a presión superficial (π) y temperatura (T) constante, la variación de energía interna viene dada por:

$$dU = T\,dS - \pi\,dA$$

dividiendo por dA, y de acuerdo con la definición de derivada parcial, resulta:

$$(\partial U/\partial A)_T = T\,(\partial S/\partial A)_T - \pi \qquad [3.6]$$

el término entropía en la ecuación [3.6] puede reemplazarse por la derivada parcial de π, de acuerdo con la relación de Euler:

$$(\partial S/\partial A)_T = (\partial \pi/\partial T)_A \qquad [3.7]$$

sustituyendo [3.7] en [3.6]), y teniendo en cuenta la definición de presión interna, Pi, resulta:

$$P_i = T\,(\partial \pi/\partial T)_A - \pi \qquad [3.8]$$

Así, midiendo la presión superficial a diferentes temperaturas, a área constante, se puede calcular el valor de Pi y conocer la magnitud de las fuerzas intermoleculares de la monocapa[135].

3.2.1. Interpretación molecular de los estados superficiales.

Como se acaba de señalar en el apartado anterior, las moléculas en la monocapa pueden encontrarse en diferentes estados superficiales, más o menos análogos a los estados sólido, líquido o gas de los sistemas tridimensionales, siendo posible pasar de un estado a otro por compresión de la monocapa (modificación de la presión) o por cambios de temperatura. Estos distintos estados superficiales corresponden a diferentes grados de ordenamiento de las moléculas, que a su vez son consecuencia del conjunto de fuerzas intermoleculares existentes en el filme y entre éste y la subfase.

3.2.1.1. Monocapas en estado gaseoso.

A áreas moleculares muy grandes, las monocapas se encuentran en **estado gaseoso**. Bajo estas condiciones, las moléculas se encuentran alejadas entre sí de modo análogo a como se hallan en un gas en tres dimensiones, presentando una energía cinética media de traslación igual a 1/2 K.T por cada grado de libertad. Puesto que las moléculas se encuentran en la interfase (en dos dimensiones), la energía cinética total es K.T, la cual es la que produce la presión superficial π, obteniéndose la ecuación de estado bidimensional:

$$\pi A = K.T \qquad [3.9]$$

A 25ºC el valor de K.T es 411,7 (mN/m. $Å^2$/moléc), de modo que a una presión superficial de 1 mN/m, el área ocupada por una molécula en una monocapa en estado gaseoso es del orden de 412 $Å^2$/moléc; si la presión es 0,1 mN/m, el área sería del orden de 4000 $Å^2$/moléc. En definitiva, para el estudio de monocapas en estado gaseoso se requiere una balanza superficial muy sensible, así como una ausencia total de impurezas.

Al igual que la ecuación de estado de los gases ideales, la relación [3.9] es una ecuación límite, que sólo se cumple cuando P→ 0 (o A → ∞). Esto está ilustrado en la **Figura 3.6** para el caso del ácido mirístico, en donde la línea recta corresponde al cumplimiento de la ecuación de estado. Sólo a áreas del orden de 5000 Å^2/moléc y presiones de 25 milidinas/cm. se cumple la ecuación [3.9].

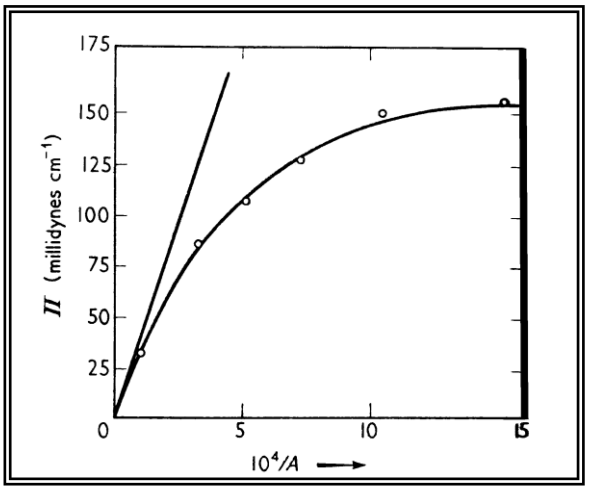


Figura 3.6.- *Representación de π frente a 1/A correspondiente al ácido mirístico.*

A presiones superiores, o a áreas inferiores, es decir cuando la monocapa se comprime, desaparece la linealidad, produciéndose importantes desviaciones del cumplimiento de la ecuación [3.9]. La causa de estas desviaciones parece residir en el tamaño de las moléculas que forman el filme, de modo que al encontrarse acostadas en la interfase ocupan un área del orden de 100-200 Å^2, por lo que la suposición de que la superficie es esencialmente "vacía" se invalida cuando el área del filme se reduce por debajo de varios miles de Å^2 por molécula. Con el fin de corregir el efecto del área ocupada por las moléculas, se ha formulado una ecuación similar a la de Van der Waals: $\pi (A - A_0) = K.T$ *[3.10]*

en donde A_0 es la "co-área", es decir, el área ocupada por la molécula cuando se encuentra densamente empaquetada en la monocapa. El valor de A_0 se puede obtener representando gráficamente el producto πA frente a π, ya que la pendiente de la recta obtenida mide A_0 ($\pi A = \pi A_0 + KT$). En la **Tabla 3.3** se exponen los valores de A_0 de algunos compuestos que forman monocapas; estos valores corresponden, por lo tanto, al área ocupada por las moléculas cuando se encuentran densamente empaquetadas, tal como sucede cuando forman parte de una monocapa en estado sólido (o líquido condensado).

Compuestos	**A_0 (Å^2)**
Acidos de cadenas rectas (sobre agua)	20,5
Acidos de cadenas rectas (sobre $HCl_{dil.}$)	25,1
Esteres de ácidos saturados	22,0
n-Alcoholes grasos	21,6
Colesterol	40,8
Lecitinas	≈ 50,0
Proteínas	≈ 1 m^2/mg.

Tabla 3.3: *Valores de A_0 correspondientes a diferentes compuestos extendidos sobre agua.*

El valor de la ordenada en el origen de la representación πA frente a π permite conocer la masa molecular del compuesto, siendo éste un procedimiento utilizado usualmente en el caso de polímeros y proteínas. En efecto, si la ecuación [3.10] se expresa en términos molares, en lugar de moleculares, se obtiene:

$$\pi A = \pi A_0 + nRT \qquad [3.11]$$

siendo "n" el número de moles, es decir, n = w/M, donde w es la cantidad de compuesto que forma la monocapa. Por lo tanto, el valor de πA extrapolado a presión cero, es decir, la ordenada en el origen correspondiente a la representación de πA frente a π, permite determinar la masa molecular:

$$(\pi A)_{\pi \to 0} = (w/M)\ R\ T \qquad [3.12]$$

Uno de los requisitos para aplicar este método es asegurar que la monocapa sea homogénea a las elevadas áreas requeridas para que el filme se encuentre en estado gaseoso. La heterogeneidad de la monocapa puede conducir a errores importantes en la determinación de la masa molecular. En el caso de la insulina, Harrap[136] pone de manifiesto que a pH = 2 (proteína cargada positivamente) y a baja fuerza iónica (I = 0,01), la representación de πA frente a π es lineal, conduciendo a un valor extrapolado de 6000 para la masa molecular de la insulina (**Figura 3.7**), que constituye el valor correcto. Sin embargo, a mayores fuerzas iónicas existe una disminución inicial del producto πA a bajos valores de π, observándose un comportamiento análogo al que se encuentra cuando se representa el producto PV frente a P en el caso de los gases reales. Esto indica la existencia de agregados moleculares (monocapa heterogénea), debido al predominio de las fuerzas de atracción sobre las de repulsión (existentes entre las moléculas cargadas positivamente), como consecuencia de que éstas se reducen al aumentar la fuerza iónica. En este caso, la extrapolación a $\pi = 0$ de las partes lineales obtenidas a presiones superficiales más elevadas conduce a valores falsos del peso molecular. El efecto de la agregación de las moléculas, como consecuencia del predominio de las fuerzas de atracción, es mayor a valores de pH próximos al punto isoeléctrico de la proteína (pH = 5,6), y se puede considerar nulo cuando la molécula posee una elevada carga neta (pH = 2) y la fuerza iónica de la subfase es baja (I = 0,01). Por lo tanto, para la determinación de la masa molecular por este procedimiento es necesario que las moléculas no se agreguen, para lo cual se deberá garantizar una elevada

carga neta en las mismas. Si esto no es posible, las medidas deberán realizarse a muy bajas presiones superficiales (inferiores a 0,02 mN/m), lo que obliga a la utilización de sistemas de medida muy sensibles y estables y a extremar las precauciones para eliminar las contaminaciones. Siempre que estas condiciones sean satisfactorias, el método es adecuado para la determinación de masas moleculares de polímeros y proteínas de moderado tamaño.

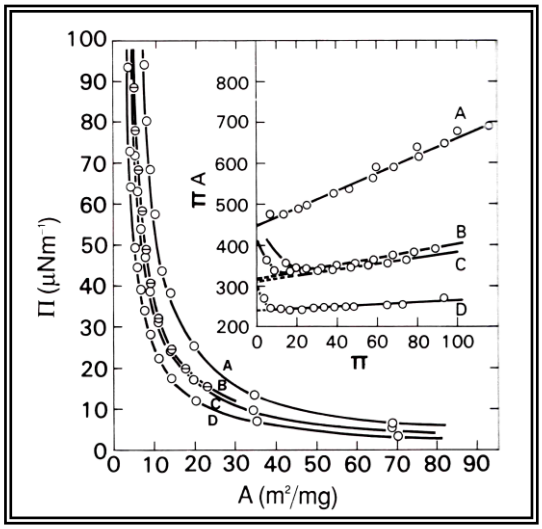


Figura 3.7.- *Curvas π-A y πA-π de monocapas de insulina extendidas sobre subfases de pH 2 y fuerzas iónicas variables. A: I = 0,01. B: I = 0,1. C: I = 0,2. D: I = 0,5.*

En el estado gaseoso las moléculas de la monocapa se encuentran acostadas sobre la superficie de la subfase, tal como se muestra esquemáticamente en la **Figura 3.8**. Existe evidencia experimental de este hecho, como se pone de manifiesto cuando se compara el comportamiento en monocapas de moléculas con grupos polares distribuidos en diferentes partes de las mismas. Por ejemplo, los ésteres dibásicos, con un grupo polar a cada extremo de la cadena hidrocarbonada, tienden a formar filmes

gaseosos en los que las moléculas se encuentran acostadas en la superficie, mientras que la simple sustitución de un grupo polar por otro apolar origina una monocapa condensada. De forma similar, esteroles con un solo grupo hidroxilo forman monocapas condensadas, mientras que los filmes de esteroles con varios grupos distribuidos a lo largo de la molécula tienden a ser gaseosos. En el caso de ácidos hidroxi-hexadecanoicos, los filmes obtenidos son diferentes, según sea la posición del grupo hidroxilo en la cadena. Cuando este grupo está situado en la posición 2 (2H-HA), la monocapa es de tipo condensado, mientras que la del 3H-HA exhibe un cambio de fase del estado expandido al condensado. Tanto el 9H-HA como el 16H-HA forman monocapas gaseosas a bajas presiones superficiales[137], de modo que las isotermas π-A se aproximan asintóticamente al eje de abscisas a elevadas áreas moleculares. A medida que se comprimen estas monocapas, cambia la configuración de las moléculas en la interfase: así, en el caso del 9H-HA las moléculas inicialmente están acostadas sobre la superficie (G_1 en **Figura 3.9**). Por acción de la compresión, las cadenas hidrocarbonadas tienden a salir fuera del agua (G_2). En el punto de inflexión (transición del estado gaseoso al expandido), el grupo polar más débil (hidroxilo) es forzado a salir de la subfase (I). Aunque los grupos hidroxilos, alineados paralelamente, tienden a repelerse debido a las interacciones dipolo-dipolo, tal repulsión queda compensado por la atracción entre el resto de las cadenas apolares de las moléculas, por lo que el estado intermedio,I, es más o menos estable. Por compresión de I, las cadenas son forzadas a aproximarse hasta que se alcanza una estructura empaquetada (C). En el caso del 16H-HA, las etapas iniciales de compresión (G_1 y G_2) son similares a las del 9H-HA, pero en el

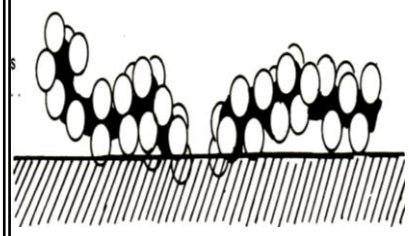


Figura 3.8.- *Orientaciones esquemáticas de las moléculas en monocapas gaseosas.*

estado I las repulsiones dipolo-dipolo entre los grupos hidroxilo no están compensadas por las atracciones hidrofóbicas, puesto que ninguna parte de la cadena alquílica está disponible para tales interacciones. Como resultado de ello, el estado C no se alcanza, por lo que el filme colapsa en el estado I.

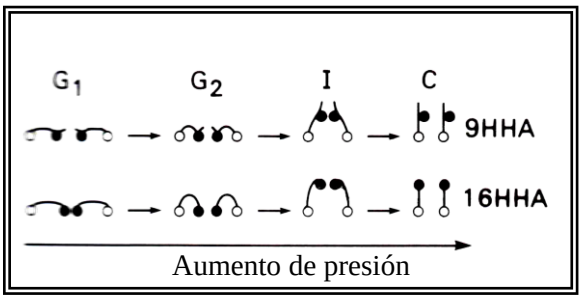


Figura 3.9.- *Conformaciones moleculares del 9 H-HA y del 16 H-HA durante la compresión de sus monocapas (●: grupos hidroxilo. ○: grupos carboxilo).*

3.2.1.2. Monocapas en estado expandido.

En el estado gaseoso, las moléculas de la monocapa se encuentran acostadas sobre la superficie del agua, tal como se acaba de indicar, sin interacciones entre las mismas, por lo que presentan entera libertad de movimiento, como sucede en el caso de un gas en fase volumen. Al comprimir la monocapa, y reducirse, por tanto, la superficie disponible, las moléculas se van aproximando progresivamente hasta que se ponen en contacto en un punto determinado, conocido como "punto Devaux". Este punto corresponde al comienzo de la meseta de vaporización, en la que la presión permanece constante a medida que se comprime el film, como consecuencia de la transición de fase de gas a "*líquido expandido"* (o condensado). En esta región de transición va aumentando progresivamente el ángulo que forman las moléculas con la superficie del agua, hasta que éstas alcanzan la verticalidad.

Una vez obtenida ésta, las moléculas oponen una cierta resistencia a su compresión, por lo que la isoterma obtenida se caracteriza por poseer una curvatura considerable, aproximándose al eje de abscisas con un ángulo claramente agudo (**Figura 3.10**), en lugar de la forma asintótica observada en el caso de las monocapas gaseosas.

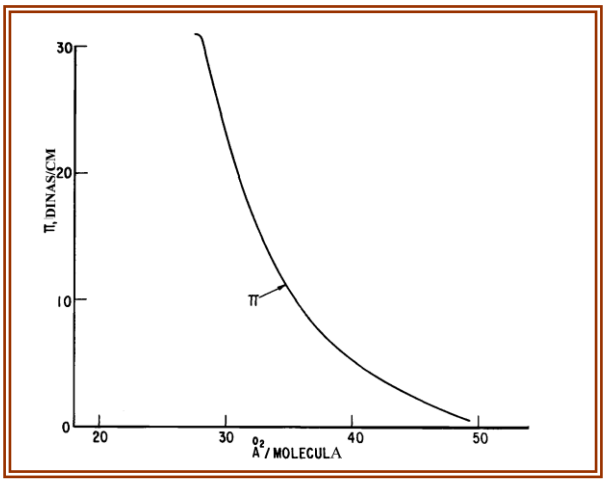


Figura 3.10.- *Típica monocapa expandida del alcohol oleílico sobre HCl (pH 3).*

La orientación de las moléculas en un filme expandido es en, cierto modo, intermedia entre la del estado gaseoso y la de los filmes condensados, de modo que las partes hidrocarbonadas de las moléculas adoptan una orientación al azar, en tanto que los grupos polares se encuentran fijos en contacto con la superficie de la subfase (**Figura 3.11**).

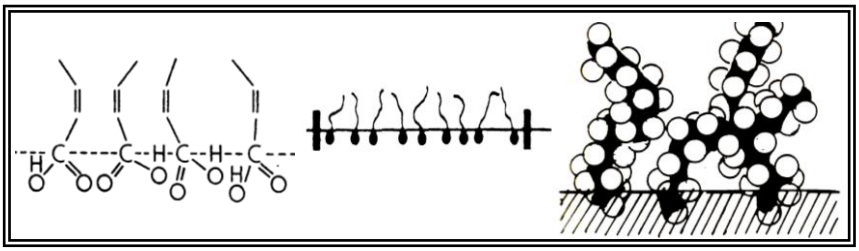


Figura 3.11.- *Representaciones esquemáticas de la orientación de las moléculas en monocapas en estado expandido.*

La idea de una disposición al azar de las cadenas hidrofóbicas, flexibles como en el estado líquido, explica cualitativamente el comportamiento de estas monocapas: así, su compresibilidad y viscosidad son las esperadas de acuerdo con estas estructuras. Por otra parte, un aumento de temperatura causa un incremento del área molecular mayor que en los filmes condensados, tal como es de esperar.

La ecuación de estado para estas monocapas fue propuesta por Langmuir[138], basándose en el concepto de un filme "duplex". Según este autor, una monocapa expandida está constituida por dos capas: una inferior, integrada por los grupos polares, y otra superior, formada por las cadenas hidrofóbicas. La interacción existente entre los grupos polares es despreciable, de modo que su contribución a la presión superficial es la misma que en el caso de un filme gaseoso, viniendo dada por la expresión [3.10], es decir:

$$\pi_K (A - A_0) = K.T \qquad [3.13]$$

siendo π_K la presión ejercida por los grupos polares debido a su energía cinética.

La capa superior se comporta como un hidrocarburo líquido en fase volumen, siendo su contribución (π_0) a la presión superficial igual a su coeficiente de extensión (ver ecuación [2.4]), es decir:

$$\pi_0 = \gamma_{agua} - (\gamma_{hidroc.} + \gamma_{hidroc.-agua}) \qquad [3.14]$$

La ecuación total para la presión superficial es la suma de las contribuciones por separado de los grupos polares (contribución a la presión debido a su energía cinética) y de los apolares, es decir:

$$\pi = \pi_K + \pi_0 \qquad [3.15]$$

Despejando el valor de π_K de la ecuación [3.13] y sustituyéndolo en la [3.15], resulta:

$$\pi = \frac{K.T}{A - A_0} + \pi_0 \qquad [3.16]$$

obteniéndose finalmente la ecuación de estado para filmes expandidos:

$$(\pi - \pi_0)\,(A - A_0) = K.T \qquad [3.17]$$

Los valores de π_0 y A_0 son constantes empíricos, aunque π_0 puede considerarse igual al coeficiente de extensión (sobre el agua) del hidrocarburo que constituye la parte hidrocarbonada de la molécula, tal como se observa en la ecuación [3.14]. Los valores de π_0 son negativos, del orden de –10mN/m, para cadenas hidrocarbonadas de 10 átomos de carbono y de –22 mN/m para cadenas de 22 átomos. La insaturación de las mismas evita su empaquetamiento, reduciendo el valor de π_0. El término A_0 representa la corrección del área debida al tamaño finito de los grupos polares; si no se introdujese esta corrección, la ecuación de estado [3.9] conduciría al resultado absurdo de que a presiones suficientemente altas, el área de las moléculas sería cero. Si los valores de estos parámetros son elegidos convenientemente, la ecuación [3.17] se ajusta a los datos experimentales correspondientes a monocapas expandidas de ácidos grasos.

Aunque se han formulado otras ecuaciones de estado para explicar el comportamiento de las monocapas expandidas[139-141], ninguna de ellas ha mejorado los resultados obtenidos a partir de la ecuación original de Langmuir. Cualquier teoría que intente interpretar de modo cuantitativo las isotermas π-A de las monocapas expandidas, deberá explicar el hecho de que la naturaleza “líquida” de la parte hidrofóbica de la monocapa persiste tanto si el filme es expandido hasta áreas suficientemente grandes, como si es comprimido hasta un punto en que las cadenas adoptan una orientación compacta. La teoría también debe permitir la existencia de interacciones entre los grupos polares (entre ellos y con el agua de la subfase) cuando la

separación entre los mismos está comprendida entre 5 y 10 Å. Tal teoría es, realmente, complicada.

3.2.1.3. Monocapas en estado condensado.

Compuestos tales como el ácido esteárico o alcoholes grasos de larga cadena dan lugar a isotermas π-A en las que la presión aumenta bruscamente a medida que se comprime la monocapa, distinguiéndose en estos casos concretos dos segmentos lineales en las curvas π-A, correspondientes a los estados de "*líquido condensado*" y de sólido, con una clara discontinuidad entre ellos (**Figura 3.12**). En estos filmes, la cohesión entre las moléculas es muy grande, siendo π_0 del orden de 50 a 100 mN/m. Tal cohesión es la causa de que se lleguen a formar "*islotes*" de moléculas a áreas superiores al área límite A_0 (**Figura 3.13**), mientras que por debajo de la misma las moléculas se encuentran tan empaquetadas que partículas de talco espolvoreadas sobre el filme no se desplazan cuando se someten a una corriente de aire. Estudios de difracción de electrones realizados sobre monocapas de compuestos hidrocarbonados de cadena saturada, transferidas a soportes sólidos, muestran que las cadenas de las moléculas están orientadas casi verticalmente a la superficie, con sus grupos polares anclados en el agua (**Figura 3.14**). En el estado sólido, el área ocupada por una molécula de estas características es del orden de 20 $Å^2$, prácticamente la misma que la

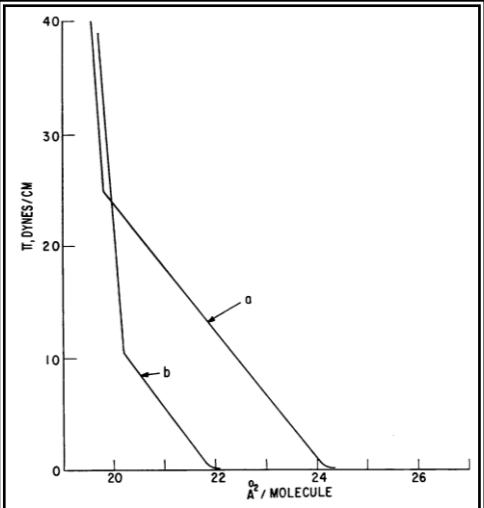


Figura 3.12.- *Isotermas π-A de monocapas en estado condensado. (a): ácidos grasos no ionizados. (b): alcoholes grasos.*

determinada por rayos X, cuando la sustancia se encuentra en estado cristalino. Tal área es prácticamente independiente del número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada, siempre que tales cadenas se encuentren empaquetadas, en cuyo caso las fuerzas atractivas entre las mismas son de gran importancia[142]. Ahora bien, estas fuerzas disminuyen rápidamente con la distancia intermolecular, ya que basta una separación modesta de las moléculas para que aquellas se reduzcan considerablemente. Por ello, sólo aquellas moléculas que contactan íntimamente pueden exhibir grandes atracciones entre las cadenas, formando monocapas condensadas a presiones superficiales bajas. La introducción de un sustituyente en la cadena, tal como un grupo metilo, hidroxilo o un doble enlace, altera notablemente el empaquetamiento, originándose una monocapa de tipo expandido.

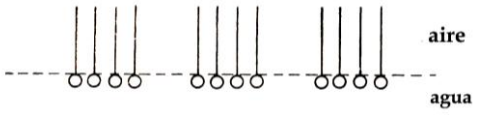


Figura 3.13.- *"Islotes" de moléculas de ácido esteárico flotando sobre la superficie del agua.*

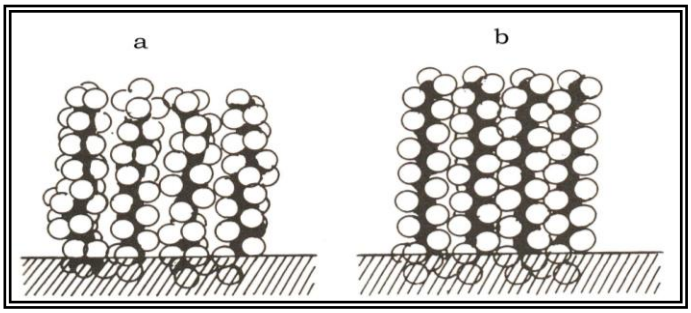


Figura 3.14.- *Representación esquemáticas de la orientación de las moléculas en estado de "líquido condensado" (a) y en el de sólido (b).*

Las pequeñas diferencias de comportamiento de los filmes condensados condujo a que se estableciesen distintos estados o fases superficiales para diferenciarlos: "*líquido condensado*", "*superlíquido*" o "*sólido*", según la denominación de Harkins; filmes "*empaquetados por las cabezas*" y "*empaquetados por las cadenas*", según Adam, y estados "*mesomorfo*" y "*sólido*", de acuerdo con Dervichian.

La clasificación de Adam se basa en que las isotermas π-A de filmes condensados de ácidos grasos, alcoholes y sustancias similares de larga cadena, presentan con frecuencia dos segmentos lineales con una clara discontinuidad entre ellos (***Figura 3.12***), correspondiendo el primero de ellos a un filme "*empaquetado por las cabezas*" y el segundo al filme "*empaquetado por las cadenas*".

En los filmes "*empaquetados por las cabezas*", el área molecular está determinada por el tamaño y la naturaleza del grupo polar, variando desde un valor de 22 $Å^2$/molécula en el caso de alcoholes grasos, hasta 40,8 $Å^2$/molécula en el colesterol y 52 $Å^2$/molécula para el grupo polar de las lecitinas. En muchos casos existe una correlación entre el tamaño del grupo y el valor del área límite; así, los bromoácidos presentan valores del área mayores que los ácidos simples; los ciclohexanos y polifenoles tienen un

área superior a los fenoles y a otros derivados sencillos del benceno, y los nitrilos presentan un área de 27,7 $Å^2$/molécula, bastante grande, debido al triple enlace entre el carbono y el nitrógeno.

Si el grupo polar posee mayor área que la de la cadena apolar, la película todavía puede experimentar una nueva disminución de área por compresión, una vez alcanzado el estado de empaquetamiento. Esto se puede deber, bien a una deformación de los grupos polares, bien a un desplazamiento de los mismos fuera de la superficie del agua (**Figura 3.15**). En estos casos se suele denominar a estas películas "*empaquetadas por las cabezas, reorientadas por compresión*".

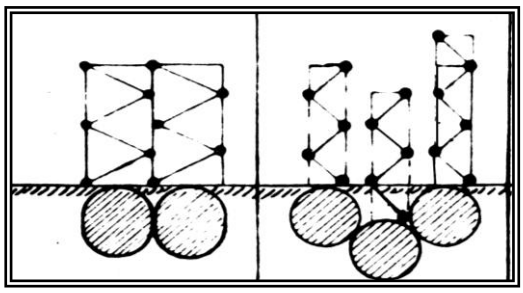


Figura 3.15.- *Filmes "empaquetados por las cabezas". Reorientación por deformación y por desplazamiento de los grupos polares.*

En el caso de filmes en los que la sección transversal de los grupos polares es demasiado grande como para que puedan deformarse o desplazarse, no existe la posibilidad de una reorientación por compresión. Esto sucede en las monocapas de fenoles, resorcinoles, ureas o monoglicéridos, denominándose a los mismos como "*filmes empaquetados por las cabezas, no reorientadas por compresión"*.

Los filmes "*empaquetados por las cadenas*" se forman cuando los grupos polares poseen una sección inferior a la de las cadenas, siendo entonces éstas las que determinan el área molecular. Cuando el resto apolar está constituido por un hidrocarburo saturado de cadena normal la posibilidad de

ensamblarse las cadenas entre sí, debido al ángulo de enlace entre los átomos de carbono, explica el hecho de que estas monocapas se puedan comprimir hasta áreas moleculares inferiores a la de la sección recta de las cadenas (**Figura 3.16**).

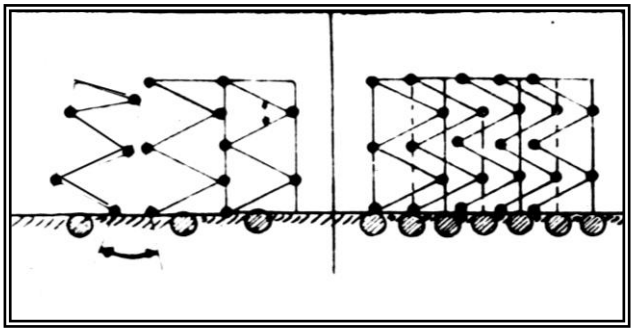


Figura 3.16.- *Filmes "empaquetados por las cadenas". Disminución del área por ensamblamiento de las cadenas.*

3.2.1.4. Transiciones de fases.

La mayoría de las monocapas adoptan diferentes estados superficiales a medida que se comprimen. Si la temperatura de la experiencia es inferior a la temperatura crítica de la sustancia (temperatura mínima por encima de la cual no puede existir la fase condensada), la transición de la monocapa desde un estado superficial expandido a otro más condensado tiene lugar de un modo discontinuo, originándose una meseta en la curva presión-área, la cual es característica de las transiciones de fase de primer orden. Estas transiciones de gas a "*líquido expandido*"(G-LE) y de "*líquido expandido"* a "*líquido condensado*" (LE-LC) son representadas esquemáticamente en la **Figura 3.17**, en la que la línea continua corresponde a la isoterma obtenida experimentalmente, en tanto que la discontinua es la isoterma en condiciones de equilibrio, tal como corresponde a un verdadero cambio de fase. Por lo general, en la mayoría de los casos la transición LE-LC se lleva a cabo, no a presión constante, sino con un incremento de la misma a medida que se

comprime la monocapa. El origen de este anomalía no está completamente esclarecido, habiéndose atribuido la misma a la existencia de defectos en la monocapa (provocados por la agitación térmica), a la presencia de agujeros causados por fluctuaciones de densidad e, incluso, a la existencia de auténticas impurezas de la monocapa[143]. No obstante, este último argumento no parece ser consistente, puesto que trabajos realizados con compuestos de la máxima pureza, y llevados a cabo de forma cuidadosa (compresión muy lenta), conducen a isotermas π-A reproducibles, pero con mesetas no horizontales[144-146].

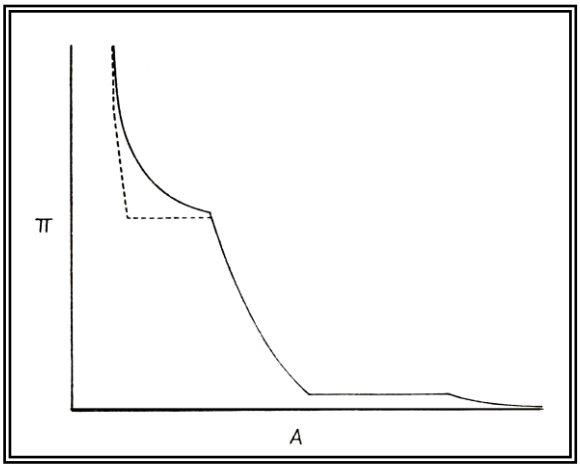


Figura 3.17.- *Ilustración esquemática de transiciones de fase gas-líquido y líquido expandido-líquido condensado.*

Por ello, para explicar el comportamiento de la monocapa en esta región de transición se han propuesto otras teorías. La más antigua de todas, debida a Langmuir[138], considera que el comienzo de la transición tiene lugar porque algunas de las moléculas de la monocapa en estado de líquido expandido se organizan en grupos o micelas bidimensionales. Estas micelas pueden contener hasta 15 moléculas; sobre la base de un empaquetamiento hexagonal, la configuración más estable correspondería a 7 ó 13 moléculas simples. A medida que el filme se comprime, se incrementa el número de

micelas hasta que el filme se hace condensado. Langmuir considera que la presión superficial observada es el resultado de la suma de las contribuciones de las moléculas individuales y de las micelas, y que las moléculas en las micelas ocupan el área característica del filme condensado, mientras que el área de las moléculas simples es la que corresponde a la presión límite a la que la la monocapa se encuentra en estado expandido. Estas suposiciones conducen a una presión superficial total, a cualquier área molecular A, dada por:

$$\pi = \pi_e + \frac{KT}{\beta \cdot A_e} \cdot \left(\frac{A_e - A}{A - A_C} \right) \qquad [3.18]$$

en donde π_e y A_e son la presión superficial y el área molecular al comienzo de la transición LE-LC; A_C es el área molecular del filme condensado, y β es el número de moléculas de la micela. Langmuir aplicó esta ecuación a los datos de Adam para ácidos grasos y encontró valores razonables de β, que varían de 5 a 13, según la naturaleza de la molécula. Por otra parte, esta ecuación explica el aumento de la presión al disminuir el área durante la transición de fase, puesto que a medida que disminuye A aumenta el valor del paréntesis de la ecuación [3.18], con lo que se incrementa π.

Recientemente, se han deducido otras ecuaciones de estado más o menos complejas para interpretar la transición de fase LE-LC. En el tratamiento de Fainerman *et al*[147] se considera que la formación de agregados bidimensionales durante la transición de fases de gas a "*líquido condensado*", los cuales se encuentran en equilibrio con los monómeros, son los responsables del aumento de la pendiente de la meseta en la curva π-A. La ecuación de estado aplicada a la región de transición tiene la forma:

$$\pi = \frac{\pi_e (A_e - \omega)}{A_e (1 - \omega / A)} \qquad [3.19]$$

en donde ω es el área ocupada por una molécula cuando se encuentra totalmente empaquetada. De acuerdo con esta ecuación, en la región de transición la presión π no permanece constante, sino que aumenta a medida que disminuye A. La aplicación de esta ecuación a la región de transición gas-LC de los glicéridos monoestearina y monopalmitina conduce a valores teóricos que concuerdan con los experimentales, cualquiera que sea la temperatura, si bien la concordancia es mejor en la región de bajas temperaturas (10ºC-20ºC).

La aplicación de nuevas técnicas de investigación (microscopía de fluorescencia o microscopía de ángulo de Brewster) ha revelado la formación de dominios LC distribuidos en una fase homogénea LE, constituida por moléculas individuales. Estos dominios poseen diferentes formas y tamaños (del orden de 10^6 a 10^8 moléculas), que afectan a la pendiente de las isotermas en la región de transición LE/LC. Ruckenstein y Buqiang[148] han deducido una ecuación teórica que explica la no horizontalidad de la transición de fases LE/LC, así como su dependencia con la temperatura (la pendiente de la meseta aumenta con la temperatura), sobre la base de que la monocapa es una mezcla bidimensional constituida por dominios LC, por moléculas desordenadas en el estado LE y por huecos libres, de modo que el tamaño de los dominios está determinado por las interacciones dipolo-dipolo, por las de Van der Waals entre las cadenas y por la conformación de éstas. El modelo se aplicó a las isotermas π-A de seis fosfolípidos, obteniéndose una buena concordancia entre los resultados teóricos y experimentales.

Realmente, las medidas de presión superficial no proporcionan la suficiente información como para poder dilucidar acerca de las diferentes estructuras formadas durante las transiciones de fase. Es a partir de 1983 cuando se pueden visualizar directamente, a nivel microscópico, las transiciones de fase. Ello se debe gracias a la utilización de la microscopía

de fluorescencia, técnica en la que una pequeña cantidad de colorante fluorescente (del orden de 0,01 a 0,1% en mol %) se añade a la monocapa. Si el filme es heterogéneo, es decir, si está formado por regiones de líquido condensado flotando en una fase continua de líquido expandido, el colorante se reparte entre las dos fases de acuerdo con su solubilidad, de modo que si es menos soluble en la fase más densa ("*líquido condensado"*), las regiones de esta fase se observarán oscuras sobre un fondo blanco, que corresponde a la fase "*líquido expandido"*. En consecuencia, la microscopía de fluorescencia proporciona un camino muy útil para poder discriminar las diferentes fases LC, LE o G, así como para investigar la estructura de la monocapa en las regiones de coexistencia entre tales fases.

La **Figura 3.18** muestra las isotermas de compresión del ácido pentadecanoico extendido sobre agua pura a 25ºC, obtenidas por compresión continua (curva continua) y por etapas discontinuas (curva de cruces). Los hechos principales son: hasta 43 $Å^2$/molécula no se detecta presión alguna; ésta aumenta continuamente hasta A=31,6 $Å^2$/molécula (π = 8mN/m), momento en el que tiene lugar un cambio brusco de pendiente. Durante la transición de fases, la presión se mantiene casi constante hasta un área de 26 $Å^2$/molécula, en que aumenta rápidamente.

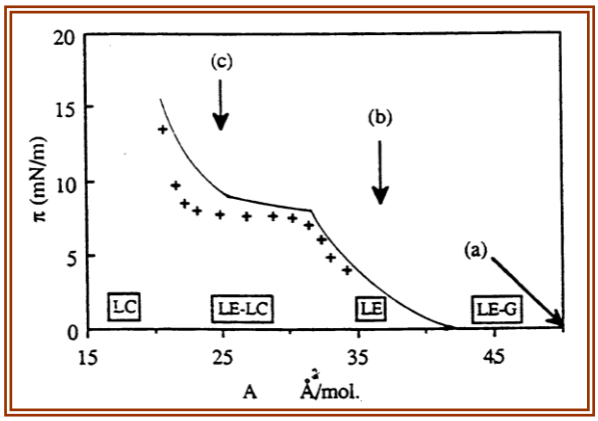


Figura 3.18.- *Isotermas π-A del ácido pentadecanoico. Linea continua: compresión continuada. Linea de cruces: compresión por etapas. Las letras (a-c) identifican las áreas a las que se obtuvieron las imágenes de fluorescencia de la Figura 3.19 (imágenes a-c).*

Las imágenes de fluorescencia correspondientes a las diferentes etapas de compresión se muestran en la **Figura 3.19**. A un área de 50 $Å^2$/molécula, que según Harkins corresponde al inicio de la transición de gas a "*líquido expandido*" (transición G-LE), se observan pequeños círculos negros sobre un fondo brillante (**a**). Las áreas oscuras son "burbujas" de gas bidimensionales rodeadas por una fase líquida. A medida que se reduce el área, las burbujas de gas se hacen más pequeñas y finalmente desaparecen, dejando un campo brillante uniforme (**b**), que corresponde a la fase de "*líquido expandido"* (LE) Esto sucede a 43 $Å^2$/molécula, punto en el que comienza a elevarse la presión superficial y que señala el fin de la región de coexistencia gas-líquido (G-LE). El filme permanece homogéneo hasta 32 $Å^2$/molécula, en que comienza la transición de "*líquido expandido"* a "*líquido condensado"* (transición LE-LC). A mayores compresiones, por ejemplo, a 24,2 $Å^2$/molécula, la imagen vuelve a ser heterogénea: los círculos negros corresponden ahora a partes de la fase LC (**c**). Finalmente,

cuando desaparece totalmente la fase de "*líquido condensado*", se obtiene un campo casi completamente oscuro.

Como se puede observar, las imágenes de fluorescencia corresponden a las diferentes fases que se ponen de manifiesto en las medidas de presión superficial. La observación directa de las transiciones G-LE y LE-LC confirman que las mismas son de primer orden.

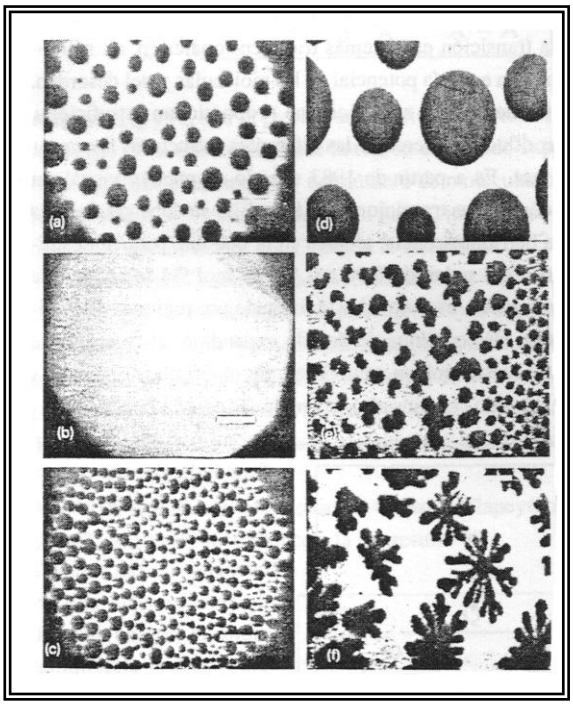


Figura 3.19.- *Imágenes de microscopía de fluorescencia correspondientes a monocapas de ácido pentadecanoico (a-c) y de ácido mirístico (pH=2) en la región de transición LE-LC (d-f). (a): Área a 50 Å^2/molécula, región G-LE; (b): A = 36,5 Å^2/molécula, región LE; (c) A = 24,4 Å^2/molécula, región LE-LC; (d) 15 ºC; (e) 20 ºC; (f) 28 ºC.*

Los cambios de temperatura pueden originar también transiciones de fase. La **Figura 3.20** muestra el diagrama de fases de las monocapas de ácido mirístico deducido de las observaciones ópticas. Por debajo de 31ºC, y para áreas moleculares comprendidas entre 18 y 40 $Å^2$/molécula, existe una región de coexistencia de dos fases: "*líquido expandido"* y "*líquido condensado*" (región de coexistencia LE-LC). A temperaturas inferiores a la crítica, es decir a temperaturas inferiores a 31ºC (p.ej. 15ºC), aparecen las regiones de "*líquido condensado"* (LC) en forma de disco casi circular, las cuales, al comprimirse, crecen de tamaño, permaneciendo fijo su número. Este es un ejemplo típico del proceso de nucleación y crecimiento ***(Figura. 3.19-d)***. Repitiendo la compresión a una temperatura más próxima a la crítica, p.ej. a 28ºC, las regiones LC se hacen mucho más curvadas adquiriendo la característica de una hoja de árbol (***Figura 3.19-f***). A temperaturas intermedias, p. ej. 20ºC, las regiones LC presentan una forma que ni es totalmente esférica, ni como una hoja de árbol. Las regiones mayores exhiben pocas ramas, mientras que las pequeñas despliegan formas no características (***Figura 3.19-e***).

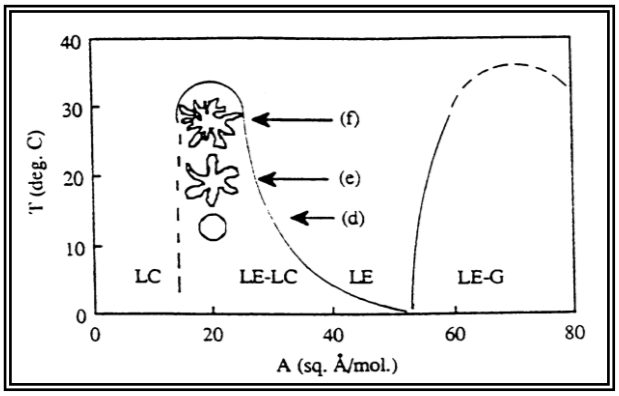


Figura 3.20.- *Diagramas de fase de la monocapa de ácido mirístico a pH 2 (Las flechas d-f identifican el área y la temperatura a la que se obtuvieron las imágenes d-f de la Figura 3.19).*

El empleo del microscopio de luz polarizada bajo el ángulo de Brewster (BAM) permite también diferenciar los diferentes estados de las monocapas. La **Figura 3.21** muestra la isoterma π-A del monoestearoil glicerol en la que los puntos designados con las letras a, b, c,... corresponden a las imágenes de la **Figura 3.22**.

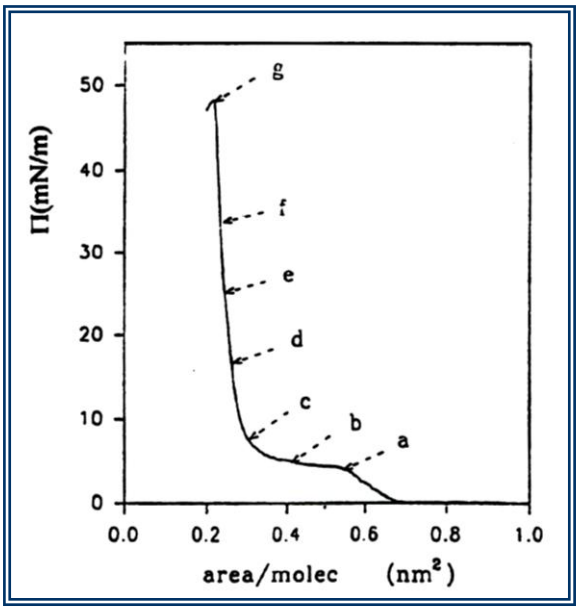


Figura 3.21.- *Isotermas π-A de 1-monoestearoil-glicerol a 35 ºC (Las letras indican las áreas a las que se obtuvieron las imágenes de la Figura 3.22.*

A áreas superiores a 1nm^2 por molécula, la imagen de la monocapa aparece homogénea, al igual que la interfase agua/aire. Cuando se comprime, no se observa ningún cambio visible hasta que la presión superficial alcanza el valor de 4 mN/m, momento en que se produce un cambio brusco en la isoterma π-A. La **Figura 3.22-a** pone de manifiesto la aparición de una fase condensada bidimensional en estas circunstancias. El rasgo dominante de la estructura morfológica en todo el intervalo comprendido entre la aparición de la meseta (π = 4 mN/m) y la formación de la fase de líquido condensado

(alrededor de 24 mN/m) es el aumento de la relación de fase condensada a fase homogénea con el incremento de la densidad molecular (**Figura 3.22 a-e**). Como puede observarse en la **Figura 3.22-b**, que representa la zona de la meseta, las regiones de fase condensada formadas inicialmente crecen hasta alcanzar un diámetro de unos 0,25 nm. Su forma geométrica es casi la de un disco. Como consecuencia de la compresión, las regiones de la fase condensada se reúnen entre sí, originándose un mayor empaquetamiento (**Figura 3.22 c**); posteriormente se deforman, lo que va acompañado de un aumento de presión. La deformación de los discos circulares aumenta en la zona en la que la isoterma se hace casi vertical, tal como se muestra en la **Figura 3.22-d**.

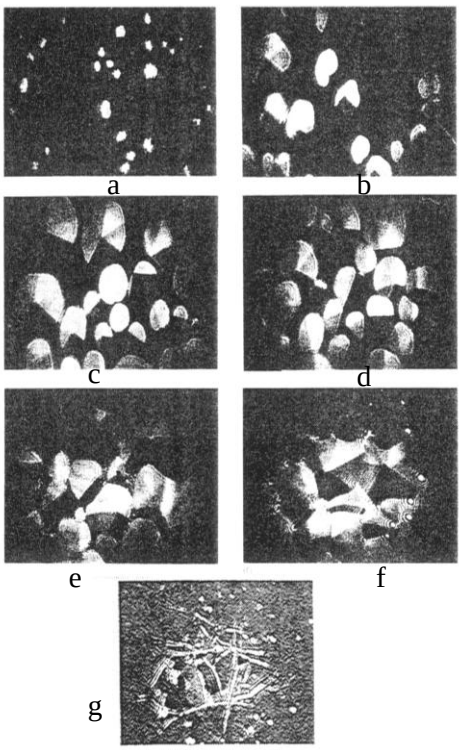


Figura 3.22.- *Imágenes microscópicas con luz polarizada bajo el ángulo de Brewster correspondientes a monocapas de 1-monoestearoil-glicerol a 35 ºC a las áreas señaladas en la Fig. 3.21.*

A la presión aproximada de 24 mN/m, la isoterma muestra un pequeño cambio de pendiente (***Figura 3.21 e***) y las regiones de la fase condensada están tan estrechamente empaquetadas que se origina una estructura bidimensional completa formada por la fase condensada, sin ningún hueco en la misma. Este es un punto característico de la monocapa, de forma que

marca la condensación completa de la misma, comprimiéndose las regiones hasta el punto de que adoptan una forma hexagonal (**Figura 3.22 f**).

En el punto de colapso (***Figura. 3.21 g***) se pueden observar segmentos de cadenas hidrocarbonadas de diferentes orientaciones (**Figura 3.22 g**).

En consecuencia, la visualización directa de la morfología de la monocapa por medio de esta técnica permite sacar conclusiones acerca de los cambios estructurales que se producen en las monocapas cuando se someten a la compresión. En el caso particular que se acaba de comentar (monocapas de monoestearoil glicerol), la formación inicial de regiones de fase condensada coincide con el comienzo de la meseta en las isotermas π-A. A densidades moleculares inferiores, la monocapa es homogénea.

La zona de la meseta representa una transición de primer orden de una fase gaseosa bidimensional a una fase de líquido condensado. En esta zona, los dominios formados incrementan su tamaño, más que su número, alcanzando finalmente un empaquetamiento hermético, sin fisuras.

Ahora bien, existen dudas sobre si esta región representa una auténtica transición entre fases en equilibrio, es decir, un verdadero cambio de fases termodinámico, ya que se ha sugerido[149] que la fase condensada es metaestable. Esta sugerencia está basada en dos hechos: primero, en que la forma de la isoterma en esta región depende de la velocidad de compresión, y, segundo, en que la transición siempre tiene lugar a una presión (π_t) superior a la de extensión de equilibrio (π_e), es decir, la transición no es una sucesión de estados de equilibrio (reversible), sino un cambio metaestable que tiene lugar en un intervalo de presiones superiores a la de equilibrio. Sin embargo, Cadenhead y Müller-Landau[150] han señalado que, si bien la forma de la isoterma depende del tiempo, las curvas obtenidas a diferentes velocidades de compresión convergen hacia un valor constante de la presión, lo que es consistente con un verdadero cambio de fase y no con una

situación de metaestabilidad. Además, la representación de π_t y de π_e en función de la temperatura, para diferentes ácidos grasos, da lugar a líneas de diferente pendiente que se cruzan entre sí a una determinada temperatura (**Figura 3.23**, líneas A y B), de modo que el estado condensado sólo se puede considerar metaestable ($\pi_t > \pi_e$) a temperaturas superiores a las de cruce, pero no a las demás. Incluso, en algunos casos, los valores de π_e son siempre superiores a los de π_t , cualquiera que sea la temperatura (representaciones C y D de la **Figura 3.23**), lo que pone de manifiesto que la transición de fases se lleva a cabo en condiciones termodinámicas de equilibrio.

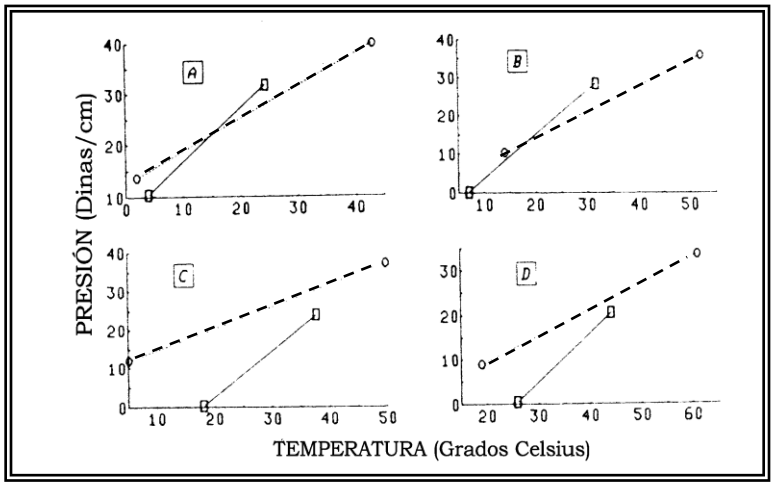


Figura 3.23.- *Comparación de las presiones de transición (□) y de extensión de equilibrio (△) para ácidos grasos; (A): tridecanoico. (B): tetradecanoico. (C): pentadecanoico. (D): hexadecanoico.*

Los cambios de fase pueden analizarse utilizando el mismo tratamiento termodinámico que en los sistemas tridimensionales, a los que se les aplica la ecuación de Clausius-Clapeyron, que relaciona la presión de vapor con la temperatura en el equilibrio líquido-vapor. La forma de esta ecuación para sistemas bidimensionales fue propuesta por Motomura[151]:

$$\frac{d\pi_t}{dT} = \frac{\Delta H}{T.\Delta A} + \frac{d\gamma}{dT} \qquad [3.20]$$

Si se aplica la ecuación [3.20] a la transición de fases de "*líquido condensado"* a "*líquido expandido"*, entonces π_t representa la presión a la que tiene lugar la transición de fase, T es la temperatura y ΔH es el calor absorbido o desprendido durante el cambio de fase. El término $\Delta A = A_E - A_C$, corresponde a la diferencia entre el área molecular de la monocapa en estado expandido (A_E) y en el estado condensado (A_C). Por lo general, se toma el valor de A_E como el área correspondiente a π_t y el de A_C como el obtenido por extrapolación de la isoterma, en la región de líquido condensado, a la presión π_C ; π_C se obtiene a partir del punto en el que la tangente a la meseta se separa de la misma en su extremo inicial.(**Figura 3.24**). El término $d\gamma/dT$ representa la variación de la tensión superficial de la subfase (agua) con la temperatura, el cual, en el intervalo de 5ºC a 40ºC, es de –0,153 mN/m.ºK. El cociente $d\pi_t/dT$ es la pendiente de la recta que se obtiene al representar π_t frente a T.

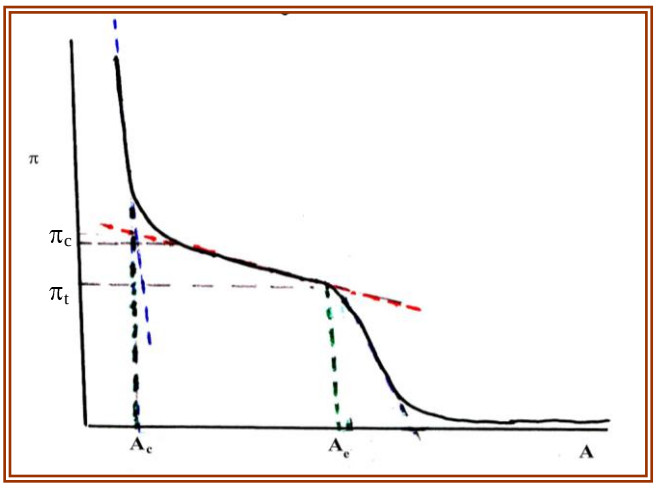


Figura 3.24.- *Obtención de los parámetros de la ecuación [3.20] a partir de la isoterma π-A.*

Debido a que la transición de fase no tiene lugar a presión constante, tal como se indicó antes, ΔH no corresponde realmente a la variación de entalpía del proceso, sino que incluye también un término de trabajo $\int_{A_e}^{A_C} \pi_t .dA$.

Los valores obtenidos para ΔH y ΔS (ΔS = ΔH/T) correspondientes a la transición de "*líquido condensado"* a "*líquido expandido"* en el caso del ácido mirístico[7] figuran en la **Tabla 3.4**. En este caso, $d\pi_t/dT$ = 1,17 mN/m.ºK y A_C = 24 Å^2/molécula.

Temperat. (ºC)	**π_C (mN/m)**	**A_E (Å^2/moléc.)**	**ΔH(KJ/mol)**	**ΔS(J/deg.mol)**
7,2	0,9	43,2	34,3	121,2
9,1	2,7	40,9	30,1	108,7
12,1	5,5	37,3	24,7	87,8
14,1	7,7	35,0	21,3	75,2
17,0	10,9	33,2	18,4	62,7
18,0	12,7	32,3	18,0	62,7
22,3	17,3	30,9	16,3	54,3
26,2	21,8	29,1	14,6	50,2

Tabla 3.4: *Variaciones de entalpía y de entropía para la transición de fases líquido condensado-líquido expandido del ácido mirístico.*

Los valores obtenidos ponen de manifiesto que durante el cambio de fase existe una absorción de calor y un aumento de entropía. Esto concuerda con las transiciones en sistemas tridimensionales desde un estado condensado (p.ej. sólido) a otro expandido (líquido) y refleja un aumento de la energía

potencial de las moléculas y del desorden. La comparación de los valores de ΔH y ΔS para la fusión del cristal de ácido mirístico con los obtenidos en la transición LC-LE del mismo compuesto, pone de manifiesto que aquellos son bastante mayores, lo que es atribuido a que en el estado cristalino las cadenas apolares están mucho más empaquetadas que en el estado de*"líquido condensado"*, produciéndose por ello una mayor variación de entropía y absorción de energía cuando se funde el cristal. Además, en el filme se considera que las moléculas no poseen libertad de movimiento de traslación, sino sólo de rotación, por lo que el desorden del estado final ("*líquido expandido*") es mayor en sistemas tridimensionales (en los que las moléculas del líquido poseen movimiento de traslación) que en los bidimensionales.

Aún cuando en la mayoría de los casos, la transición LC-LE va acompañada de una absorción de calor y de un aumento de entropía, en algunos sistemas los valores de estas funciones son negativos, como consecuencia de que $d\pi_t/dT$ es menor que cero, es decir, la meseta de las curvas π-A, correspondiente a la transición, se produce a presiones superficiales menores a medida que aumenta la temperatura[152-154]. Este comportamiento es característico de compuestos que en estado expandido establecen enlaces de hidrógeno con el agua de la subfase, desapareciendo los mismos en el estado condensado, como consecuencia de un cambio de orientación de las moléculas. De esta forma, en la transición LE-LC (contraria a la LC-LE antes descrita) se absorbe calor, ya que se necesitan romper los enlaces de hidrógeno y, al mismo tiempo, el sistema pasa de un estado más ordenado, como consecuencia de la existencia de los enlaces de hidrógeno, a otro más desordenado cuando se encuentra en el estado condensado.

Además de las transiciones de fase de primer orden, algunos compuestos experimentan transiciones de segundo orden, caracterizadas por la ausencia de una región horizontal en las curvas π-A; en estos casos sólo se observa una pequeña discontinuidad en las mismas (**Figura 3.25**); por el contrario, en la representación de la compresibilidad frente al área, la transición de fase de segundo orden se manifiesta por la existencia de una meseta (si es de primer orden, aparece un pico en este tipo de representación). Estas transiciones de fase de segundo orden han merecido menos atención que las de primer orden.

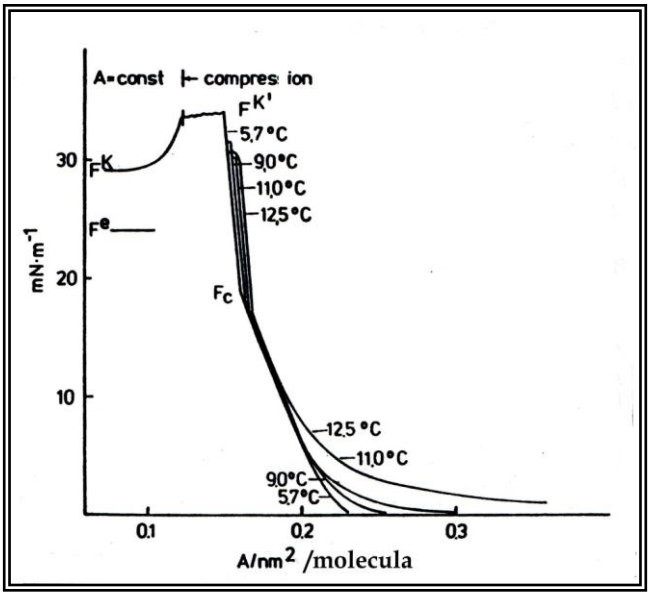


Figura 3.25.- *Isotermas π-A de acrilato de hexadecilo mostrando la existencia de una transición de fases de segundo orden.*

3.3. Influencia de diferentes factores sobre las propiedades de las monocapas.

Las propiedades de las monocapas pueden variar considerablemente cuando se modifican las condiciones de las mismas. Estas variaciones no

sólo se refieren a sus valores de presión y área molecular , sino incluso al mismo estado físico en que se hallan. Algunos de los factores que provocan tales cambios son la temperatura, pH y la fuerza iónica de la subfase.

3.3.1. Influencia de la temperatura.

Las variaciones de temperatura influyen considerablemente en la forma de las isotermas. Por lo general, un aumento de temperatura da lugar a una expansión de la monocapa, apareciendo las fases condensadas a presiones y áreas moleculares mayores cuanto más elevada sea aquella variable. Muchas monocapas que son condensadas a bajas temperaturas cambian a expandidas cuando se eleva la misma. Tal es el caso del ácido mirístico, cuyas isotermas a diferentes temperaturas están representadas en la **Figura 3.26**. A bajas temperaturas (2,5ºC y 5ºC), los filmes son condensados, mientras que por encima de 34ºC son expandidos. A temperaturas intermedias, las monocapas son expandidas a bajas presiones superficiales, pero a medida que se comprimen adoptan el estado condensado después de pasar por un estado de transición.

El cambio de una monocapa desde el estado condensado al expandido es similar a un cambio de fase, aunque no exactamente, puesto que no tiene lugar a una temperatura determinada, sino que ocurre en un intervalo de temperaturas. La temperatura afecta poco al estado condensado en tanto no alcance un cierto valor; después del mismo, tiene lugar la transición al estado expandido, pero en vez de ser repentino, como en un cambio de fase genuino, se requiere una elevación de temperatura de varios grados para completar el mismo. A una determinada presión (Adam utiliza el valor de 1,4 mN/m para comparar las "*temperaturas de expansión*" de diferentes compuestos), se requieren del orden de 10ºC para pasar de una monocapa completamente condensada a otra totalmente expandida.

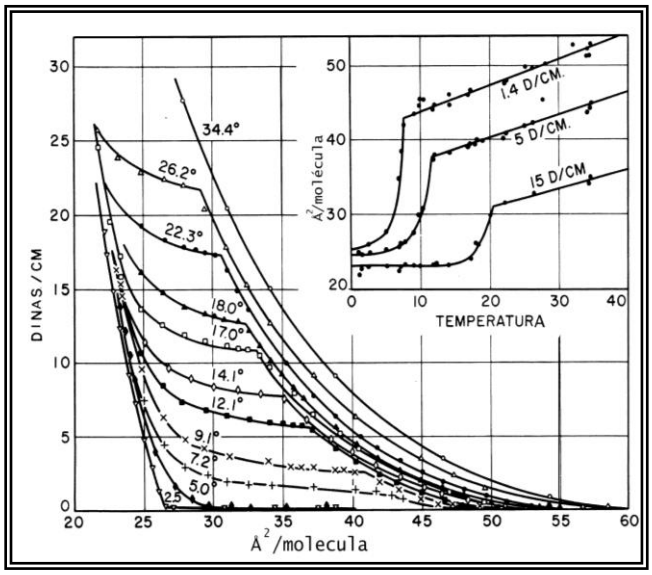


Figura 3.26.- *Isotermas π-A de ácido mirístico a diferentes temperaturas. (subfase: HCl 0,01M).*

La temperatura a la que tiene lugar el cambio de la monocapa desde el estado condensado al expandido depende de la naturaleza del grupo polar y de la longitud de la cadena hidrocarbonada. En una serie homóloga, el alargamiento de la cadena eleva la "*temperatura de expansión*". Según Adam[8] es más conveniente elegir la "*temperatura de semiexpansión*" como aquella a la cual el área molecular de la monocapa a una determinada presión (1,4 mN/m para Adam) posee un valor intermedio entre la que ocupa el filme en el estado condensado y la que posee en el estado expandido (ambas a la misma presión de 1,4 mN/m). A esta presión, la adición de un grupo CH_2 a una cadena hidrocarbonada origina un aumento de la temperatura de expansión de 8-10ºC. El aumento de la longitud de la cadena no altera la naturaleza de la expansión, pero sí eleva la temperatura a la que tiene lugar la misma. Esta regla ha sido verificada en diferentes series homólogas de

compuestos de larga cadena. En la **Tabla 3.5** se exponen las "*temperaturas de semiexpansión*" de diferentes ácidos grasos saturados.

Acido	$t_{(1/2)}$ ºC
Laúrico (C_{12})	<0
Mirístico (C_{14})	8
Pentadecanoico (C_{15})	20
Palmítico (C_{16})	28
Margárico (C_{17})	38
Esteárico (C_{18})	46
Araquídico (C_{20})	58
Heneicosanoico (C_{21})	66
Behénico (C_{22})	72

Tabla 3.5: *Temperaturas de semiexpansión a 1,4 mN/m de monocapas de ácidos grasos saturados.*

La introducción de un doble enlace en la mitad de la cadena hidrocarbonada desciende considerablemente la temperatura de expansión; por ejemplo, el ácido oleico origina una monocapa completamente expandida aún a 0ºC, pudiendo estimarse que posee una $t_{(1/2)}$ de –30ºC, en tanto que el correspondiente ácido saturado (esteárico) se expande a 46ºC. La configuración estereoquímica del doble enlace en la cadena es importante: el isómero *trans* del ácido oleico (ácido elaídico) posee una $t_{(1/2)}$ próxima a 0ºC, es decir, 30ºC superior a la del isómero *cis*. Lo mismo ocurre con el ácido brasídico (*trans*) cuya $t_{(1/2)}$ es 34ºC, mientras que el isómero *cis* (ácido erúcico) posee una $t_{(1/2)}$ de 4,5ºC.

La naturaleza del grupo polar también afecta a la temperatura de expansión. Así, el hexadecilnitrilo se expande a 17ºC, mientras que la hexadecilamina lo hace a 48ºC y el hexadecanol a 54ºC. En la **Tabla 3.6** se observan las temperaturas de expansión de diferentes ésteres, poniéndose de manifiesto que los ésteres metílicos se expanden a temperaturas próximas a las de los correspondientes ácidos, y que a medida que se incremente el tamaño del grupo esterificante, el filme se expande a temperaturas más bajas.

Longitud cadena	Esteres de ácidos grasos				
	C_{15} (ºC)	C_{16} (ºC)	C_{18} (ºC)	C_{20} (ºC)	C_{22} (ºC)
Acidos grasos	20	28	46	58	72
Esteres metilico	18	28	41	52	---
Esteres etílicos	5	13	33	44	58
Esteres n-propil	---	<5	---	---	---
Esteres n-butil	---	<5	---	---	---
Esteres alílicos	---	14	---	---	---
Triglicéridos	---	48	57	---	---

Tabla 3.6: *Temperaturas de semiexpansión (1,4 mN/m) de ésteres.*

Puede comprenderse la influencia de la temperatura si analizamos su efecto en un filme condensado. Este está constituido por moléculas empaquetadas con una orientación prácticamente vertical. Al aumentar la temperatura, disminuyen las atracciones de Van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas, de modo que su energía interna se va haciendo cada vez menor, hasta que se llega a un punto en el que la agitación térmica es lo suficientemente grande como para vencer la adhesión lateral entre las cadenas, comenzando las moléculas a oscilar violentamente. Pese a ello, puesto que todavía se conserva algo de cohesión, se necesita aumentar más la temperatura para que la monocapa cambie de fase, transformándose en un filme expandido. De acuerdo con este razonamiento, resulta lógico que tanto el aumento de la temperatura (reducción de las fuerzas intermoleculares de Van der Waals), como la disminución de la longitud de las cadenas, provoca una reducción de las atracciones hidrofóbicas, originando filmes más expandidos.

3.3.2. Influencia del pH de la subfase.

La modificación del pH del sustrato provoca cambios en la forma de las isotermas y en el estado de las monocapas sólo cuando éstas se encuentran ionizadas. En esta situación, además de las fuerzas intermoleculares existentes entre las moléculas del filme y entre éstas y las de la subfase (tal como sucede en el caso de películas neutras), se deben considerar las atracciones o repulsiones electrostáticas existentes entre los grupos polares de la monocapa y entre éstos y la subfase. Por otra parte, la presencia de conta-iones, necesarios para mantener la electroneutralidad del sistema, provoca la presencia de una doble capa eléctrica en la superficie, que es la responsable de que el pH superficial sea diferente al pH en fase volumen en más de una unidad, lo que provoca, por ejemplo, que los ácidos estén menos ionizados en la superficie que en el interior del sistema (más adelante se

tratará de este asunto con detalle). Como consecuencia de todo esto, el estado de una monocapa ionizada varía con el pH de la subfase. Así, la octadecilamina forma un filme condensado estable sobre subfases alcalinas, pero ocupa un área mucho mayor cuando la subfase es ácida, como consecuencia de su ionización. En otros casos, la ionización va acompañada de un notable aumento de la solubilidad del compuesto, como ocurre con los filmes de ácidos grasos. En el caso de los ácidos oleico y linoleico, la disociación en subfases alcalinas es tan importante que resulta imposible el registro de una isoterma π–A a valores de pH superiores a 9. Sin embargo, en el caso del ácido esteárico se pueden obtener monocapas en el intervalo de pH 8-10,7, si bien colapsan a la misma presión que un filme de estearato sódico, lo que significa que en aquel intervalo de pH el filme se encuentra prácticamente ionizado en su totalidad[153] (**Figura 3.27**).

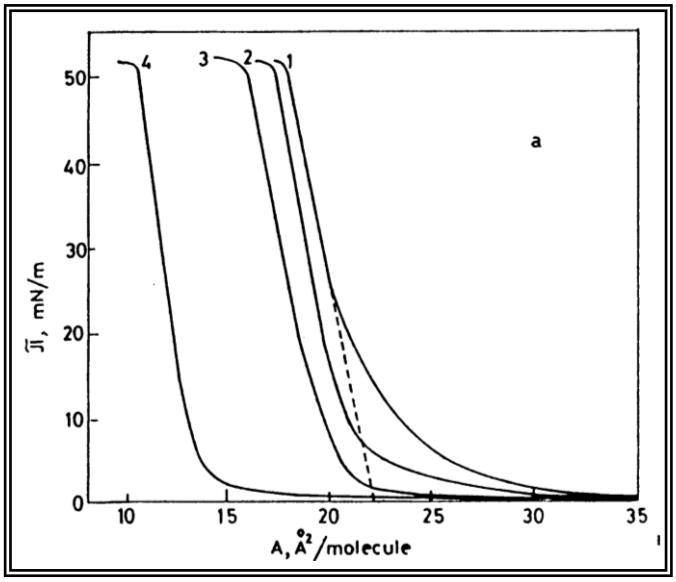


Figura 3.27.- *Isotermas π-A de ácido esteárico sobre subfases de diferente pH. (1): pH 8. (2): pH 9,7. (3): pH 10,7. (4): estearato sódico extendido sobre agua de pH 10,7.*

Por el contrario, compuestos que no se ionizan, tales como los esteroles o los alcoholes de larga cadena, originan monocapas que no se alteran cuando se modifica el pH de la subfase en un intervalo de 2 a 10. Algo similar sucede en el caso de fosfolípidos neutros, tales como las lecitinas y las cefalinas, cuyo grupo polar es un ión híbrido en el intervalo de pH 3-10, de modo que las monocapas son prácticamente insensibles a la variación de pH en esta región[156] (**Figura 3.28**). En estos casos, las atracciones intermoleculares entre los grupos polares dan lugar a un fuerte empaquetamiento de las moléculas, presentando la monocapa un área molecular mínima. Por el contrario, tanto la disminución del pH por debajo de pH 2, como el aumento por encima de pH 10, da lugar a la presencia de una carga neta en la molécula, que provoca la repulsión entre los grupos polares y, en consecuencia, la expansión del filme.

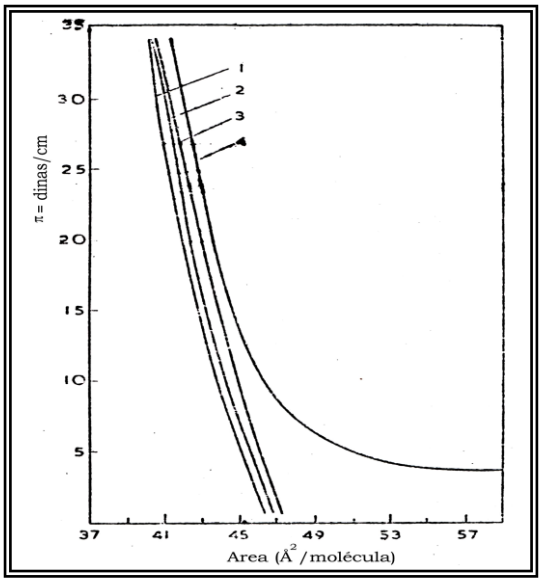


Figura 3.28.- *Efecto del pH sobre las monocapas de dipalmitoil cefalina. (1): pH 4. (2): pH 5,4 y 7,6. (3): pH 9,8. (4): pH 11,6.*

Algo similar ocurre con cualquier otra sustancia que forme una monocapa estable. Cuando el pH coincide con el pK (existe el mismo número de moléculas ionizadas que sin ionizar), se establecen interacciones de tipo ión-dipolo entre los grupos polares, que originan una fuerte adhesión entre las moléculas. La disminución del pH de la subfase en el caso de compuestos de naturaleza ácida (o el aumento del pH si se trata de bases) da lugar a una reducción de la ionización, sustituyéndose las atracciones de tipo ión-dipolo por otras de naturaleza dipolo-dipolo, que son más débiles, por lo que la adhesión lateral entre las moléculas es menor; en consecuencia, la monocapa se expande. Lo mismo sucede cuando la ionización se incrementa más allá del 50%, en cuyo caso las atracciones ión-dipolo son sustituidas por fuerzas eléctricas repulsivas que provocan una importante expansión del filme, especialmente en el estado condensado del mismo, en el que las moléculas se encuentran a pequeñas distancias.

Estas interacciones se modifican cuando la subfase contiene iones metálicos, en cuyo caso se establecen nuevas fuerzas del tipo dipolo-ión metálico o ión-ión metálico, según sea el pH de la subfase. Como resulta lógico, el tipo de interacciones predominantes, que determinan la adhesión dentro de la monocapa, depende de una variedad de factores, tal como se verá a continuación.

3.3.3. Influencia de los electrólitos en la subfase.

La adición de sales neutras a la subfase provoca una serie de cambios en las características de las monocapas, como consecuencia de las modificaciones de las propiedades fisicoquímicas de la subfase y de los grupos polares de la película. En primer lugar, las sales neutras interaccionan con el disolvente de la subfase y son muy solubles en el mismo; por lo tanto, tienden a concentrarse en el interior de la disolución soporte, abandonando su superficie. Es decir, son sustancias inactivas que aumentan la tensión

superficial de la subfase (γ_{agua}), por lo que, de acuerdo con la expresión [3.0], dan lugar a un incremento de la presión superficial, tanto mayor cuanto más acusado sea aquel efecto. Por este motivo, las monocapas de compuestos insolubles, no ionizados, ocupan más área en presencia de electrólitos.

Además de este efecto, el aumento de la fuerza iónica del sustrato provoca una reducción de la hidratación de los grupos polares de la monocapa, ya que las moléculas de agua abandonan tales grupos para entrar a formar parte de las capas de hidratación de los iones, como consecuencia de la mayor interacción ión-disolvente. Dicho de otro modo, la presencia de electrólitos en el sustrato produce una disminución de la solubilidad de la monocapa, o mismo de la inmersión de las cadenas hidrofílicas en el caso de compuestos poliméricos o de proteínas. Este fenómeno, conocido como "*salting out*" o "*efecto de salado*", conduce a la obtención de monocapas más expandidas, tal como se observa en la **Figura 3.29**, correspondiente a un filme de un poliaminoácido extendido sobre subfases de diferente fuerza iónica[157].

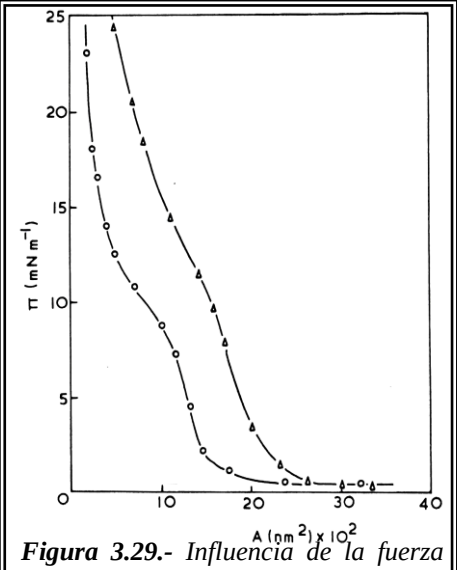


Figura 3.29.- *Influencia de la fuerza iónica sobre las monocapas de poli-ácido glutámico. Subfase, pH 2. (○) I=0,01. (Δ) I=2.0.*

El efecto de los iones sobre monocapas ionizadas es mucho más complejo, ya que además de los factores que se acaban de señalar, existen otros tales como:

1) El estado de ionización del filme (que varía con el pH)

2) La estructura de la doble capa eléctrica originada como consecuencia de la ionización.

3) La posibilidad de formación de complejos, hidrólisis o disociación incompleta del electrólito en el seno de la subfase, que puede ser diferente en la región superficial

4) El efecto de los iones del electrólito sobre la microestructura del agua

5) La posibilidad de una unión "química" específica de los iones con los grupos ionizados de la monocapa.

Según predomine uno u otro factor (o factores), el papel desempeñado por los electrólitos puede ser diferente. Por lo general, en cada caso la adición de sales a la subfase incrementa la estabilidad de la monocapa (mayor presión de colapso), aunque suele existir un intervalo de pH, diferente para cada ión, en el que la estabilidad es máxima. En el caso del ácido araquídico[158], a valores de pH superiores a 9,3, a los que la monocapa se halla ionizada, la adición de sales a la subfase estabiliza el filme en el orden creciente $Li^+ < Na^+ < Ca^{++} < Mg^{++}$, debido a que tales iones provocan un aumento de la densidad de carga del filme, ya que incrementan la disociación del mismo.

Según el efecto que producen sobre las monocapas de ácidos grasos, los iones metálicos se suelen clasificar en dos grupos. El primero incluye aquellos iones que provocan una condensación de las mismas; ejemplos de éstos son los iones de metales alcalinotérreos (Ca^{++}, Mg^{++}y Ba^{++}), los cuales forman un compuesto estequiométrico del tipo MSt_2 (M = ión metálico; St = ácido esteárico) en el que un ión metálico hace de puente y une a dos iones de estearato, dando lugar a una importante condensación de la monocapa[159]. Lo mismo sucede con otros iones metálicos (Mn^{++}, Cd^{++},

Tb^{+++}), que también forman complejos con ácidos grasos no saturados, tales como el oleico, elaídico y petroselaídico[160], incluso en sustratos de pH =2, en los que estos ácidos se encuentran en estado no ionizado (**Figura 3.30**), puesto que la introducción de estos iones en la subfase facilita la ionización de la monocapa, necesaria para formar los complejos con los mismos.

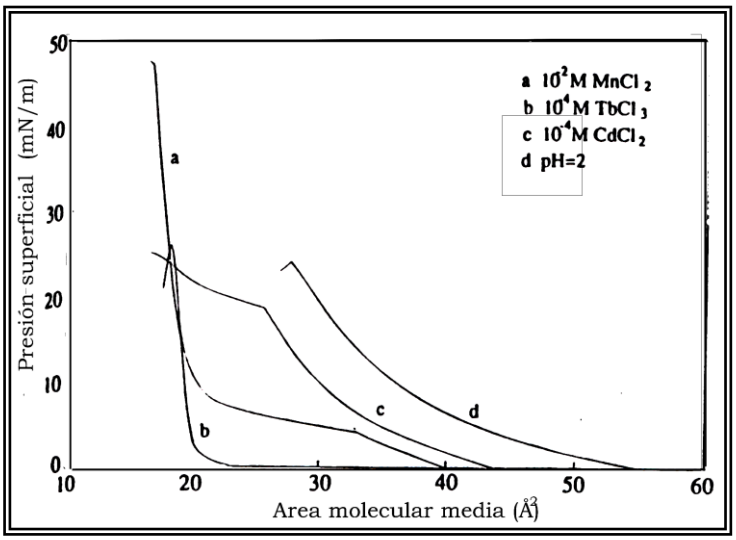


Figura 3.30.- *Isotermas π-A de ácido elaídico sobre (a) $MnCl_2$ 10^{-3} M, (b) $TbCl_3$ 10^{-4} M, (c) $CdCl_2$ 10^{-4} M, (d) H_2O a pH 2.*

También en el caso de las aminas se ha puesto de manifiesto el efecto condensante de los contra-iones cuando aquellas se encuentran ionizadas a bajos valores de pH. La **Figura 3.31** muestra los diagramas π-A correspondientes a la n-octadecilamina sobre HCl y H_2SO_4.

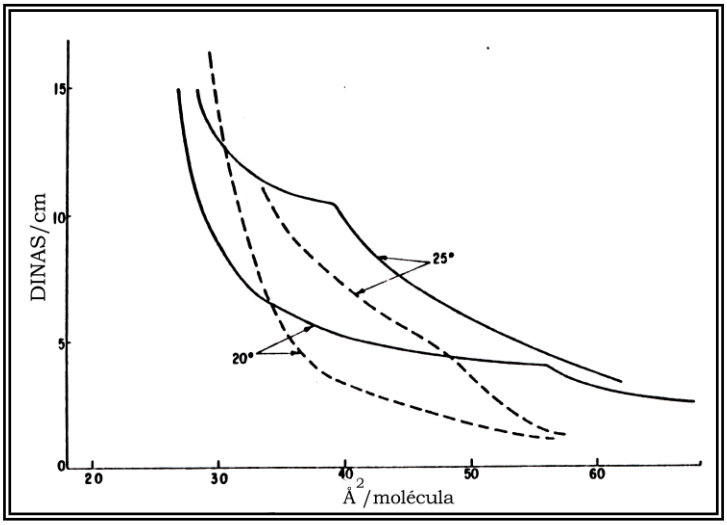


Figura 3.31.- *Curvas π-A de octadecilamina obtenidas sobre HCl 10^{-2}M (—) y sobre H_2SO_4 10^{-4} M(- - -).*

Aunque las isotermas obtenidas sobre HCl corresponden a monocapas en las que la amina está solubilizada, el hecho evidente es que las monocapas extendidas sobre las disoluciones que contienen iones divalentes ($SO_4^{=}$) son más condensadas. En cualquier caso, el área por molécula de la amina en estas películas es mayor que la encontrada en sustratos alcalinos, en los que la molécula se encuentra sin ionizar. Este resultado puede deberse a la penetración de los iones sulfato dentro del filme, incrementando de este modo su área. Esta misma interpretación se ha utilizado para explicar la interacción de los contra-iones F^-, Cl^-, Br^- y I^- con monocapas de bromuro de dioctadecildimetilamonio (DOMA), puesto que el pequeño ión F^- , que es el más hidratado de todos ellos, es el que origina la monocapa más expandida. A medida que aumenta el tamaño de los demás iones (en el mismo sentido en que están escritos), disminuye la hidratación, por lo que existe una tendencia más fuerte para la interacción específica entre el grupo polar y el contra-ión, que se traduce en una condensación de las monocapas de DOMA en presencia de estos aniones [161].

Existe un segundo grupo de iones que producen una contracción inicial de las monocapas de ácidos grasos, pero luego dan lugar a una expansión de las mismas a partir de un cierto valor crítico del pH (**Figura 3.32**). Iones de este grupo incluyen a los de los elementos de transición: Cu^{++}, Zn^{++}, Co^{++}, Al^{+++}. La disminución inicial del área se atribuye[162] a la ionización del ácido y a su reacción química con los iones de la subfase, formándose un "jabón" de diestearato del ión metálico. El subsiguiente incremento del área tiene lugar a un pH al cual comienzan a formarse iones OH^- en el subfase. En esta situación tiene lugar una segunda reacción en la que el diestearato se convierte en monoestearato (jabón básico):

$$CuSt_2 + 2OH^- + Cu^{+2} \leftrightarrows 2Cu(OH)St$$

En estos filmes "*sólido-expandidos*", el área límite de la monocapa está determinada por la estructura de los enlaces de hidrógeno que se establecen entre las moléculas del jabón básico (como consecuencia de la presencia de los grupos hidroxilos), más que por el empaquetamiento de las cadenas[163].

La formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos polares del compuesto que forma la monocapa y los iones de la subfase también ha sido utilizada por otros autores para explicar el efecto expansionante del nitrato amónico sobre monocapas de ácido esteárico[164] y de derivados de ácidos dicarboxílicos[165].

En otros casos, la expansión de los filmes se explica por la penetración de los iones en las monocapas de compuestos, interaccionando aquellos con los grupos cargados de la monocapa[166]. El grado de expansión está entonces relacionado con el tamaño del catión sin hidratar. Para la serie Li^+, Na^+, K^+, trimetilamonio, tetrametilamonio, la expansión aumenta en el orden en el que están escritos[167].

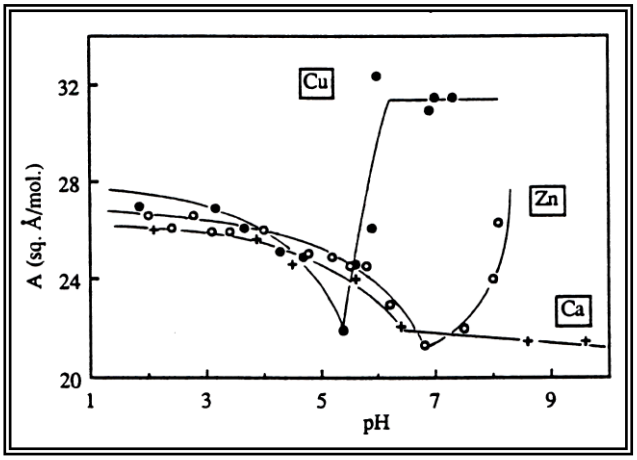


Figura 3.32.- *Efecto del pH sobre el área molecular a compresión cero para una monocapa de ácido esteárico extendida sobre disoluciones 5 10^{-4} M de iones Ca^{+2} (+++), Zn^{+2} (○○○), Cu^{+2} (●●●).*

Como se ve, el efecto de los iones sobre las monocapas ionizadas es muy complejo, ya que en el mismo intervienen muchos factores, por lo que la modificación producida en la película depende del tipo de compuesto y de la naturaleza de los iones. Además, el pH de la subfase desempeña un papel muy importante, ya que determina el estado de ionización del filme. Una muestra de ello es el efecto de los iones calcio sobre las monocapas de fosfolípidos[168]. En el caso concreto de la dihexadecil cefalina, en ausencia de iones Ca^{2+} el área molecular crece en el orden de pH 5,8< pH 2< pH 11 (**Figura 3.33**), en cuyos casos existe como ión híbrido, catión y anión, respectivamente. Las interacciones iónicas intermoleculares entre los aniones fosfato y los cationes amonio a pH 5,8 dan lugar al mayor empaquetamiento de la monocapa en estas condiciones de pH. Aunque las interacciones intermoleculares entre los iones híbridos se pierden a pH 2, los enlaces de hidrógeno entre los grupos fosfóricos compensan la pérdida de interacciones iónicas intermoleculares, por lo que se obtiene una monocapa relativamente condensada en estas condiciones de pH ácido. Por el contrario,

las repulsiones entre los aniones fosfato producen la estructura molecular más expandida a pH 11.

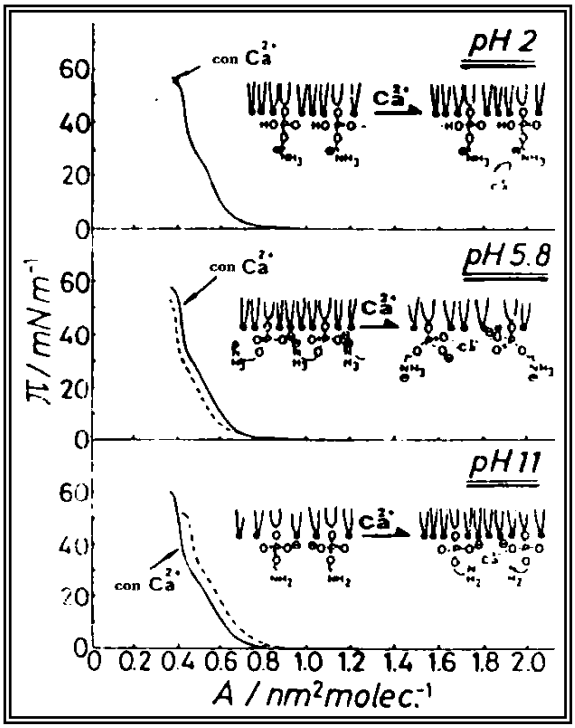


Figura 3.33.- *Isotermas π-A de monocapas de dihexadecil cefalina extendidas sobre agua en ausencia (- - -) y en presencia (—) de $CaCl_2$, 10mM.*

A pH 2, la presencia de iones Ca^{2+} no provoca ningún efecto sobre las isotermas π-A, debido a la repulsión entre tales iones y los grupos catiónicos NH_3^+ del fosfolípido. Sin embargo, la adición de iones Ca^{2+} a pH 5,8 causa un aumento del área molecular, debido a que aquellos interaccionan con los aniones fosfato y perturban el empaquetamiento de los grupos polares. Por el contrario, a pH 11 se observa una disminución del área molecular por adición de iones Ca^{+2}. Esto es debido a la reducción de la repulsión existente entre los aniones fosfato causada por la introducción de los iones calcio entre los mismos.

3.4. Potencial de Superficie.

Puesto que los dipolos de agua se encuentran orientadas con el átomo de oxígeno dirigido hacia el aire, la interfase agua/aire está polarizada. Por lo tanto, la formación de una monocapa extendida (o adsorbida) sobre tal interfase da lugar a cambios de tensión superficial, así como del potencial eléctrico de la superficie, como consecuencia de la sustitución de un cierto número de dipolos del agua por los de la sustancia instalada en la interfase Al cambio de tensión superficial se le denomina presión superficial, tal como se ha descrito en los apartados anteriores. Al de potencial eléctrico, se le conoce con el nombre de **potencial de superficie (ΔV).** Estos cambios dependen de la densidad superficial de los dipolos extendidos (o adsorbidos), de la orientación de los mismos y de su carácter químico y estructural. Por lo tanto, el potencial de superficie constituye una medida directa de las propiedades microscópicas de la monocapa, aunque es a partir de 1970 cuando se han propuesto diferentes modelos teóricos que relacionan cuantitativamente los valores experimentales de ΔV con el momento dipolar medio de las moléculas constituyentes del filme.

3.4.1. Modelo de Helmholtz

En el modelo de Helmholtz[169] se considera a la monocapa como un condensador de placas paralelas, constituido por un conjunto de dipolos moleculares con dos capas de cargas distribuidas uniformemente: una, conteniendo las cargas positivas (+q), y otra, las negativas (-q), separadas por una distancia l (**Figura 3.34**). La diferencia de potencial entre las placas de este condensador es:

$$\Delta V = \frac{Q}{C} = \frac{\sigma . S}{C} \qquad [3.21]$$

siendo σ la densidad de carga superficial (carga por unidad de superficie), S la superficie de las placas y C la capacidad del condensador, la cual es igual a:

$$C = \varepsilon_r . \varepsilon_0 . \frac{S}{l} \qquad [3.22]$$

en donde ε_r es la permitividad (constante dieléctrica) relativa del material que llena el espacio entre las placas del condensador y ε_0 es la permitividad del vacío. Teniendo en cuenta que σ es igual a N.q, en donde N es el número de dipolos (moléculas) por unidad de superficie, se deduce la ecuación de Helmholtz:

$$\Delta V = \frac{\sigma . S}{C} = \frac{\sigma . S}{\varepsilon_r \varepsilon_0 . S / l} = \frac{\sigma . l}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{\pm Nql}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{N\mu_n}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{\mu_n}{A\varepsilon_r \varepsilon_0} \qquad [3.23]$$

en donde μ_n es el llamado **momento dipolar efectivo**, es decir, la componente vertical del momento dipolar de la molécula en la superficie, el cual no debe confundirse con el momento dipolar de la molécula libre (resultante de la suma vectorial de los momentos de enlace de la misma). En la expresión [3.23], *A* es el área media ocupada por las moléculas (*A* = 1/N).

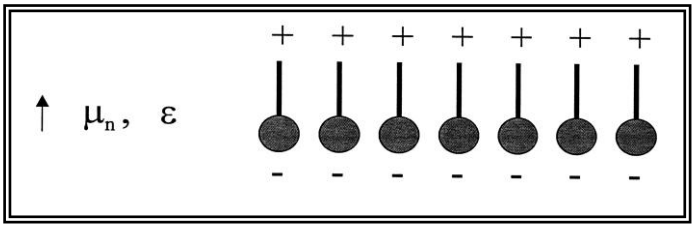


Figura 3.34.- *Modelo de Helmholtz.*

El valor que se toma para ε_r (permitividad de la monocapa) ha sido objeto de mucha controversia. En muchos casos se ha considerado que ε_r =1, bien porque las moléculas son tratadas como entidades aisladas [170], o bien por la falta de un valor conocido[130,171]. Este valor, no obstante, es sólo una aproximación razonable para el caso de monocapas gaseosas. Adam *et al*[39] sugieren que debería utilizarse un valor de ε_r comprendido entre 5 y 10, mientras que Schuhmann[172] señala el de ε_r = 2, el cual es la permitividad de hidrocarburos de cadena corta.

De la ecuación [3.23], se deduce que el valor de μ_n puede obtenerse a partir de la representación de ΔV frente a N (o frente a *A*), ya que asumiendo que ε_r =1, se obtiene:

$$\mu_n = \varepsilon_0 \frac{\Delta V}{N} = \varepsilon_0 \cdot A.\Delta V \qquad [3.24]$$

Cuando ΔV es positivo, μ_n también lo es, lo que significa que el extremo positivo del dipolo está dirigido hacia el aire. La mayoría de las monocapas exhiben potenciales de superficie positivos. Valores negativos de ΔV se observaron en monocapas de ácidos grasos con sustituyentes halógenos cerca del extremo final de la cadena.

Los valores de μ_n obtenidos a partir de esta ecuación son, por lo general, inferiores a los esperados para el momento dipolar intrínseco de la molécula, debido a varias razones:

a) En presencia de la monocapa, la polarización de las moléculas de agua en la superficie de la interfase puede diferir de la del agua limpia.

b) La orientación de las moléculas en la monocapa puede ser diferente a la considerada.

c) No se tiene en cuenta la polarización inducida por los dipolos vecinos.

d) La permitividad relativa de la monocapa puede no ser la unidad.

Davies y Rideal[130] introdujeron modificaciones en el modelo de Helmholtz, de modo que μ_n (y, en consecuencia, el potencial de superficie) debe considerarse como la suma de tres contribuciones:

$$\mu_n = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 \qquad [3.25]$$

siendo μ_1 la contribución de los dipolos del agua reorientados en la superficie, como consecuencia de la presencia de la monocapa; μ_2 la contribución de los grupos polares y μ_3 la del resto hidrofóbico, por ejemplo, la del grupo terminal metilo en las monocapas de ácidos grasos (**Figura 3.35**).

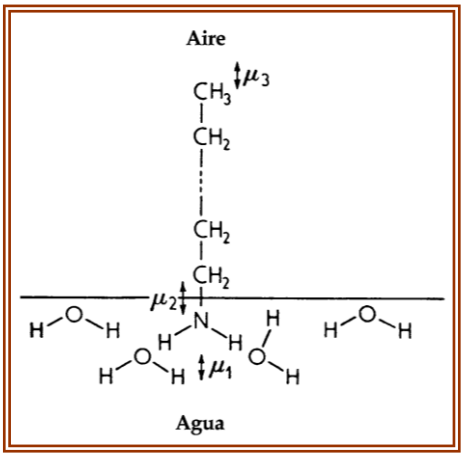


Figura 3.35.- *Componentes μ_1, μ_2 y μ_3 del potencial de superficie ΔV de una monocapa neutra.*

3.4.2. Modelo de Vogel y Möbius.

Puesto que es imposible medir μ_1 independientemente, por depender del grupo polar y de su orientación, en el modelo de Vogel y Möbius[173] se combina este término con μ_2. Por lo tanto, los momentos dipolares efectivos incluyen dos contribuciones: la del momento dipolar, μ^α, en la interfase agua/monocapa, y la del momento dipolar μ^ω en la interfase monocapa/aire (**Figura 3.36**). En consecuencia, el momento dipolar efectivo de la molécula puede expresarse mediante la ecuación:

$$\mu = \mu^\alpha + \mu^\omega \qquad [3.26]$$

y el potencial de superficie viene dado por:

$$\Delta V = (\mu^\alpha + \mu^\omega) / A.\varepsilon_0 \qquad [3.27]$$

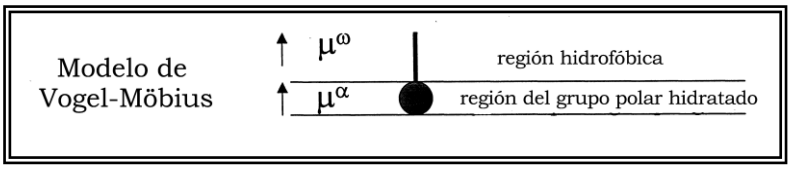


Figura 3.36.- *Modelo de Vogel-Möbius.*

El potencial de superficie cambia cuando se comprime la monocapa, debido a que se altera la orientación de los dipolos (tanto los debidos a las cabezas polares, como los derivados de los grupos hidrocarbonados). La contribución al potencial de superficie de la región hidrofóbica de la monocapa, como consecuencia de los grupos presentes en la posición ω, puede obtenerse por medida de los potenciales de superficie de diferentes ácidos grasos con distintos grupos funcionales en tal posición, es decir, sustituyendo el grupo terminal CH_3 por CH_2X ó CX_3, en donde X es un halógeno, por ejemplo Si se conoce $\mu_{(C-H)}$, es posible evaluar los momentos dipolares $\mu_{(C-X)}$ de los grupos C-X para distintos halógenos, asumiendo una contribución fija de μ^α (o de μ_1 y de μ_2 en el modelo de Helmholtz). En la

Tabla 3.7 se indican los valores de $\mu_{(C-X)}$ obtenidos aplicando este procedimiento, asignando a $\mu_{(C-H)}$ un valor de 400 mD.

Compuesto	$\mu_{(C-X)}$ (D)					
	Δ(Δ V) (mV)	Valores en fase volumen	Helmholtz	Vogel-Möbius	Demchak-Fort	
Cl-$(CH_2)_{15}$-COOH	-1045	1,87-2,16	0,26	0,23	3,10	1,45*
Br-$(CH_2)_{15}$-COOH	-1260	1,81-2,20	0,40	0,38	3,88	1,86*
I-$(CH_2)_{15}$-COOH	-1295	1,62-2,12	0,42	0,39	3,95	1,88*
Br-$(CH_2)_{17}$-COOH	-1110	1,81-2,20	0,31	0,28	3,36	1,58*
F-$(CH_2)_{17}$-COOH	-1100	1,85-2,05	0,58	0,55	4,79	2,34*
F_3C-$(CH_2)_{16}$-COOH	-1280	1,85-2,05	0,60	0,58	4,92	2,41*

Tabla 3.7: *Potencial de superficie de ácidos grasos halogenados en relación con los ácidos grasos sin halogenar. Δ(Δ V) = Δ V (compuesto halogenado) - Δ V (compuesto no sustituido). Los números con asterisco corresponden al modelo Demchak-Fort con valores de permitividad sugeridos por Oliveira*[174].

En comparación con los valores obtenidos en fase volumen, los resultados obtenidos a partir del modelo de Helmholtz o de Vogel-Möbius son menores, atribuyéndose la diferencia a la polarización mutua inducida por los dipolos vecinos y también a la inclinación de las moléculas.

3.4.3. Modelo de Demchak-Fort.

En el modelo de Demchak y Fort[171] se considera a la monocapa como un condensador de tres capas (**Figura 3.37**), similar al de Davies y Rideal, pero con la diferencia de que cada una de ellas posee una permitividad "efectiva" diferente que tiene en cuenta la polarización inducida debida a las moléculas vecinas.

En este modelo, el potencial de superficie es la suma de tres contribuciones:

$$\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2 + \Delta V_3 \qquad [3.28]$$

$$\Delta V = (\mu_1/\varepsilon_1 + \mu_2/\varepsilon_2 + \mu_3/\varepsilon_3)/A.\varepsilon_0 \qquad [3.29]$$

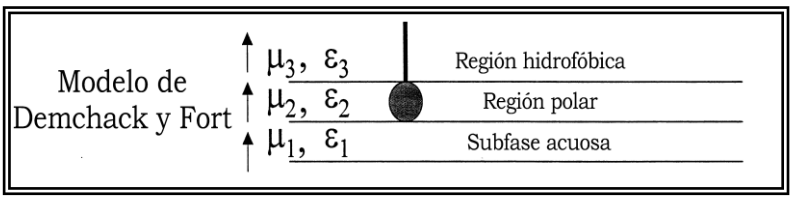


Figura 3.37.- *Modelo de Demchack y Fort.*

La contribución μ_1/ε_1 es debida a la orientación de las moléculas de agua, mientras que μ_2/ε_2 y μ_3/ε_3 corresponden a las regiones de los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, respectivamente. Las permitividades relativas de las tres regiones fueron obtenidas midiendo los potenciales de superficie de compuestos en los que los grupos polares se mantuvieron fijos y se cambiaron los restos apolares, y viceversa. Aplicando este método, y suponiendo que la contribución de la subfase acuosa (μ_1/ε_1) es la misma, se obtienen pares de ecuaciones, del tipo de la [3.29], que permiten calcular los valores de ε_2 y ε_3 y μ_1/ε_1. Los valores obtenidos por los autores fueron μ_1/ε_1 = +40 mD; ε_2 = 7,6 y ε_3 = 5,3. Suponiendo que estos valores son similares en todos los filmes de compuestos alifáticos, los autores determinaron el valor de los momentos dipolares efectivos de los

compuestos, obteniendo resultados concordantes con los experimentales, siempre que se cumplan las suposiciones del modelo, a saber:

a) la contribución μ_1/ε_1 es la misma cualquiera que sea la monocapa.

b) el valor de la permitividad en la proximidad del grupo hidrofílico (ε_2) es independiente de la naturaleza del resto hidrofóbico. De la misma forma, ε_3 es independiente de la naturaleza del grupo hidrofílico.

c) la orientación media de las moléculas de la monocapa es siempre la misma. (En el trabajo de Demchak y Fort[171] los valores de μ fueron obtenidos en el caso de monocapas condensadas, en las que se supone una orientación vertical de las moléculas).

Puesto que en el modelo de Demchak y Fort los efectos de la polarización mutua quedan englobados dentro de las permitividades ”efectivas”, se deberían esperar valores correctos de μ_3 para el grupo terminal C-X de los ácidos grasos halogenados. Sin embargo, no es así, tal como se pone de manifiesto al observar los valores de la **Tabla 3.7**, los cuales son superiores a los obtenidos en fase volumen, lo que sugiere que el valor de ε_3 sugerido por los autores (ε_3 = 5,3) es demasiado grande. Oliveira *et al*[174] muestran que en el caso de compuestos alifáticos de larga cadena se obtienen mejores resultados con el conjunto de valores: μ_1/ε_1= -65 mD, ε_2 = 6,4 y ε_3 = 2,8. A partir de los mismos, se obtuvieron los datos de la **Tabla 3.7**, señalados con asteriscos, los cuales son más concordantes con los valores obtenidos en fase volumen.

A pesar de que estos resultados son satisfactorios, debe tomarse con mucha precaución el modelo de Demchak y Fort, debido a que en el mismo se supone que los valores de μ_1/ε_1, ε_2 y ε_3 son independientes del material que forma la monocapa. Esto no es cierto, ya que ε_3 no solo varía en un factor de 2 cuando el compuesto es alifático o aromático, sino que ε_2 y μ_1/ε_1 también dependen del grupo hidrofílico de la molécula.

3.4.4. Modelo de Oliveira.

En el modelo dinámico de Oliveira[174,175] se supone que la parte hidrofílica de la monocapa permanece siempre en la fase acuosa y su reorientación es despreciable durante la compresión del filme; es decir, μ_2 permanece constante durante la compresión. Sin embargo, ε_2 cambia desde un valor próximo al del agua (78,5) cuando la monocapa se halla en estado gaseoso, en cuyo caso las moléculas se encuentran muy separadas entre sí, hasta alrededor de 6,4 (permitividad dieléctrica de los ácidos carboxílicos) cuando se comprime el filme hasta alcanzar un estado densamente empaquetado (20 $Å^2$). Esta disminución significativa de ε_2 se atribuye a la estructuración de las moléculas de agua situadas en la proximidad de los grupos hidrofílicos. La consecuencia de este proceso es la formación de dominios. Contrariamente a lo que sucede en los grupos hidrofílicos, la parte hidrofóbica de la molécula experimenta una reorientación durante la compresión: a áreas elevadas, las moléculas se encuentran más o menos inclinadas formando un cierto ángulo τ con la interfase, mientras que por acción de la compresión se reorientan hacia una posición más vertical, alcanzando ésta cuando la monocapa está completamente comprimida. La constante dieléctrica de la región hidrofóbica, ε_3, pasa de un valor próximo a la unidad a bajas densidades superficiales, hasta el de 2,8 cuando el filme se encuentra condensado. Por último, la contribución del término μ_1/ε_1 es despreciable a grandes áreas moleculares y decrece durante la compresión hasta alcanzar el valor de –65 mD a 20 $Å^2$. Los valores de Oliveira para una monocapa de ácido esteárico en estado condensado (20 $Å^2$) fueron los siguientes: μ_1/ε_1= -65 mD; μ_2= 990 mD; ε_2= 6,4; μ_3= 330 mD y ε_3= 2,8. Con estos valores se ha obtenido la isoterma teórica $\Delta V/A$ de la **Figura 3.38**, en la que se muestra también la contribución a ΔV de V_1, V_2, V_3 y Ψ_0 (potencial eléctrico debido a la doble capa eléctrica que se establece entre la monocapa cargada y los contra-iones de la disolución). La comparación

entre la curva teórica π-A y la experimental demuestra una buena concordancia.

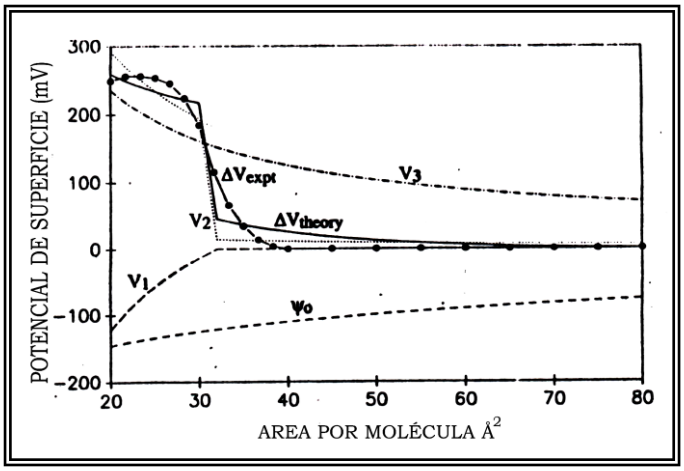


Figura 3.38.- *Isotermas teórica ΔV/A del ácido esteárico extendido sobre agua y contribuciones a ΔV de V_1, V_2 y ψ_0.*

Las isotermas experimentales del ácido esteárico (sobre subfase ácida) y del estearato de cadmio, junto con los potenciales de superficie, se pueden observar en la **Figura 3.39**. Después de esperar a que se evapore el disolvente, el potencial de superficie de la monocapa retorna a cero; es decir el valor absoluto es igual al de referencia de la subfase sin monocapa. Potenciales de superficie diferentes de cero después de la extensión (a elevadas áreas por molécula) para compuestos anfifílicos tradicionales, han sido atribuidos a impurezas de la subfase[176]. En el caso del ácido esteárico, el potencial de superficie comienza a aumentar a un área molecular a la que la presión superficial es todavía cero. Esta área se conoce con el nombre de "*área crítica*", la cual, por lo general, es del orden de dos veces mayor que el área al que comienza a elevarse la presión superficial. La existencia de un "*área crítica"* ha sido asociada con la formación de una estructura de

enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos polares de las moléculas de la monocapa[175,177].

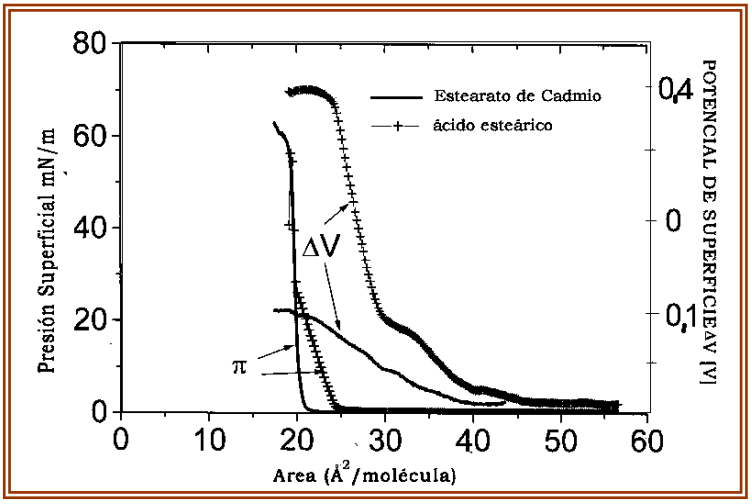


Figura 3.39.- *Isotermas π-A y ΔV-A del ácido esteárico extendido sobre HCl 10^{-3} M y sobre $CdCl_2$ tamponado a pH 6 con CO_3HNa.*

Si el ángulo de inclinación de los dipolos de las moléculas, con relación a la superficie del agua, se mantiene constante durante la compresión de la monocapa, el valor de ΔV (o de μ_n) cambia muy poco. Por el contrario, si varía la inclinación de los dipolos, se produce un cambio de μ_n. Lo mismo sucede cuando se produce una reorientación de las moléculas de agua. De esta forma, el valor de μ_n (llamado con frecuencia **momento dipolar superficial**) es el mejor indicador de la existencia de cambios de orientación de las moléculas, como sucede en muchas ocasiones durante las transiciones de fase de la monocapa. Si, como consecuencia de las mismas, se origina una mayor inclinación de los dipolos con relación a la vertical, se debe esperar una disminución de μ_n.

Cuando se consideran **monocapas ionizadas**, en lugar de filmes neutros, es necesario tener en cuenta el potencial eléctrico Ψ_0 debido a la doble capa eléctrica que se establece entre la monocapa cargada y los contra-iones existentes en la subfase. En estas circunstancias, la ecuación de Helmholtz [3.23] se transforma en:

$$\Delta V = \frac{\mu_n}{A\varepsilon_r\varepsilon_0} + \psi_0 \qquad [3.30]$$

en la que el primer término de la derecha constituye la expresión del momento dipolar superficial en el caso de filmes descargados, y Ψ_0 representa la diferencia de potencial (debida a la doble capa eléctrica) entre la superficie y el interior de la disolución de la subfase. La existencia de esta diferencia de potencial Ψ_0 es la causa de que el potencial de superficie en la ***Figura 3.39*** pase de un valor de aproximadamente 400 mV en el caso de una monocapa neutra de ácido esteárico al de 120 mV para el estearato de cadmio.

Ψ_0 se puede obtener utilizando el **modelo de Gouy-Chapman** [178], según el cual la distribución de iones en la subfase obedece la ecuación de Poisson-Boltzman. Considerando a la superficie como un plano uniformemente cargado, homogéneo y no permeable, de densidad de carga σ (en C cm^{-2}) y suponiendo que la doble capa está constituida por cargas puntuales simples, el modelo de Gouy-Chapman conduce a la expresión[179]:

$$\psi_0 = \left(\frac{2KT}{e}\right)\mathrm{sen}^{-1}\left[\frac{\sigma}{\left(2n\varepsilon KT/M\right)^{1/2}}\right] \qquad [3.31]$$

(La función $\mathrm{sen}^{-1}x$ es una función hiperbólica inversa: $\mathrm{sen}^{-1}x = \ln(x + (x^2 + 1)^{1/2})$). En esta expresión, *n* es el número de iones por cm^3 en la fase volumen y ε es la permitividad dieléctrica del agua (ε = 80). Si la densidad de carga se toma como el número de iones de la monocapa

por cm^2, es decir, $10^{16}/A$, donde A es el área molecular en $Å^2$, y se insertan los valores numéricos de las constantes, la ecuación [3.31] toma la forma:

$$\psi_0 = 50{,}4\,\mathrm{sen}^{-1}\left(34\alpha / A\sqrt{C}\right) \qquad [3.32]$$

donde C es la concentración molar del electrólito en la subfase y α el grado de disociación de las moléculas de la monocapa. Según algunos autores[180,181], el modelo de Gouy-Chapman sólo es válido para pequeñas densidades de carga superficiales, correspondientes a α <0,05 para monocapas condensadas, y para concentraciones iónicas inferiores a 0,1M. No obstante, se ha demostrado[182-185] que el modelo conduce a resultados satisfactorios incluso cuando α es 0,5 y la concentración es 2M[179].

Una consecuencia de Ψ_0 es alterar el valor del pH de la superficie, ya que los contra-iones son atraídos hacia la superficie de carga opuesta (o repelidos por los de la misma carga). La diferencia entre la concentración de iones monovalentes en la superficie y en el interior de la disolución (**Figura 3.40**) puede expresarse por:

$$C_S = C.e^{-e\psi_0 / KT} \qquad [3.33]$$

donde e es la carga del electrón, K es la constante de Boltzman, C_S la concentración superficial y C la concentración en fase volumen de los iones positivos o negativos.

Si se tiene en cuenta que el pH = -log C_{H+}, la ecuación [3.33] conduce a:

$$pH_S = pH_V + e\psi_0 / 2{,}3KT \qquad [3.34]$$

donde pH_S es el pH superficial y pH_V es el pH en la fase volumen. De esta forma, la divergencia del pH es causada por la diferencia de potencial (Ψ_0) existente entre la interfase cargada y el interior de la disolución. Sólo cuando Ψ_0=0, ambos valores de pH son iguales; si Ψ_0 es negativo (monocapa ionizada negativamente), $pH_S < pH_V$, como consecuencia de que la monocapa

cargada negativamente atrae a los iones hidrógeno hacia la superficie. Por el contrario, en el caso en que la monocapa esté cargada positivamente (p.ej. aminas, caso de la Figura 3.40), Ψ_0 es positivo, y $pH_S > pH_V$.

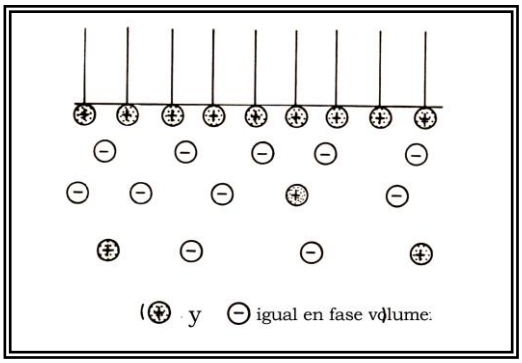


Figura 3.40.- *Doble capa eléctrica originada por una monocapa cargada.*

Conociendo el valor del pH en la región superficial, se puede estimar el pK de los grupos polares de la monocapa, insertando los valores de α (grado de disociación) y el correspondiente valor de pH_S en la ecuación de Henderson-Hasselbach. Para una monocapa de un surfactante ácido:

$$AH \Leftrightarrow A^- + H^+$$

$$Ka = \frac{[A^-][H^+]_S}{[AH]} = \frac{C.\alpha\,[H^+]_S}{C(1-\alpha)} \qquad [3.35]$$

$$\log Ka = \log [H^+]_S + \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$pKa = pH_S - \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Del mismo modo, para un surfactante básico:

$$B + H_2O \Leftrightarrow BH^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{\alpha . [OH^-]}{c(1-\alpha)} \qquad [3.36]$$

$$pK_b = p_{OH_S} - \log\frac{\alpha}{1-\alpha} = (pK_w - pH_S) - \log\frac{\alpha}{1-\alpha}$$

El valor del grado de disociación, α, se puede obtener a partir de la ecuación [3.32], para lo cual es preciso conocer Ψ_0. Para ello, se mide el potencial de superficie de la monocapa (ΔV) en su estado no ionizado (p. ej. sobre HCl 10^{-3}M cuando se trata de un surfactante ácido) y cuando se encuentra ionizada (ΔVi) (p. ej. sobre NaCl 10^{-3}M). La diferencia ΔVi - ΔV (ecuación [3.30]) mide el valor de Ψ_0.

Finalmente, para determinar el valor del pK es necesario conocer el pH de la subfase conteniendo NaCl (en fase volumen), de modo que con este valor, y aplicando [3.34] se obtiene pHs. Aplicando la ecuación [3.35] o la [3.36] se obtiene, por último, el valor del pK.

Otro procedimiento experimental para calcular el pK de un surfactante extendido en monocapa consiste en medir el potencial de superficie del filme a medida que se modifica su grado de ionización, variando para ello el pH de la subfase. La representación de los valores máximos de ΔV en función del pH da lugar a una curva similar a las de titulación, siendo posible estimar el valor del pK a partir del punto de inflexión de la curva. El valor obtenido corresponde al pH al cual el surfactante se encuentra disociado al 50% (es decir, α = 1- α). Este valor de pH es diferente al obtenido aplicando la teoría de Gouy-Chapman. En efecto, la concentración de iones H^+ en la superficie reprime la disociación del surfactante (es decir, se reduce el valor de α en la superficie), de modo que para alcanzar una disociación del 50% se requiere

un pH superior en la fase superficial que en la fase volumen, cuando se trata de un surfactante ácido. Si se trata de una base los iones OH^- se concentran en la superficie, reprimiento también su disociación, de modo que para que la disociación sea del 50% deberá disminuir el pH superficial en relación con el de la fase volumen. En definitiva, los surfactantes iónicos están menos disociados cuando se extienden en la superficie del agua, formando una monocapa, que cuando se encuentran en disolución, pudiendo ser esta diferencia del orden de 3 unidades de pH, aunque lo más frecuente es que sean del orden de 0,7. Así en el caso del ácido esteárico el pHs para el que el compuesto está disociado al 50% es de 5,7 ± 0,2[180,186,187], mientras que en fase volumen, para un ácido carboxílico de cadena corta, soluble en agua, es inferior, del orden de 4,8 a 5,0; es decir, una diferencia de 0,7 unidades. Para monocapas de nonadecilamina, el pH superficial al que el compuesto está ionizado al 50% es 10,1[180], mientras que este valor en el caso de aminas solubles es próximo a 10,6. Así, tanto los grupos –COOH, como los $–NH_2$ se encuentran menos ionizados en fase superficial, es decir, en la superficie se favorece la formación de especies neutras, con relación a la fase volumen. Si se tiene en cuenta que el pK representa el valor del pH cuando el compuesto está disociado al 50%, de todo esto resulta que el pK de un surfactante ácido extendido en monocapa es superior al que presentaría el mismo en fase volumen ($pKa_{(s)} > pKa_{(v)}$). En el caso de un surfactante básico ocurre lo contrario: $pKb_{(s)} < pKb_{(v)}$.

3.5. Reflectividad de la superficie.

Además de la medida de la presión superficial, que constituye una de las fuentes de datos más importantes para el estudio termodinámico de las monocapas, se pueden utilizar otras magnitudes, susceptibles de ser medidas experimentalmente, tales como el potencial de superficie y la viscosidad superficial, las cuales suministran una valiosa información adicional sobre

las características de las películas. Por otra parte, recientemente está adquiriendo mucho auge la utilización de otras técnicas complementarias, como son las técnicas espectroscópicas (espectroscopía visible, ultravioleta y de fluorescencia, fundamentalmente) y las microscópicas (microscopía electrónica, de fluorescencia y de ángulo de Brewster), las cuales permiten profundizar en el conocimiento estructural y morfológico de las monocapas. De todas ellas, la más novedosa es la microscopía basada en la observación bajo el ángulo de Brewster (B.A.M), que presenta la ventaja sobre las demás técnicas microscópicas de que no es necesario adicionar a la monocapa ninguna sustancia extraña (por ejemplo, un marcador fluorescente) que puede alterar el estado físico de la misma.

El fundamento y la instrumentación de esta técnica de observación se describe a continuación[188].

3.5.1. Fundamento.

Cuando la luz blanca (luz no polarizada) incide sobre la superficie de separación de dos medios transparentes, no absorbentes, parte de la misma se refracta y parte se refleja (**Figura 3.41**). La luz reflejada está siempre parcialmente polarizada, con su plano de polarización perpendicular al plano de incidencia. Del mismo modo, la luz refractada también está polarizada, pero en este caso la dirección del plano de polarización es paralela a la de incidencia. La intensidad de la luz reflejada depende del ángulo de incidencia (θ_i), así como de la naturaleza de la interfase, utilizándose la **reflectividad** (**reflectancia**) como una medida de la misma. Esta magnitud viene definida por la relación entre la intensidad de la luz reflejada y la de la luz incidente.

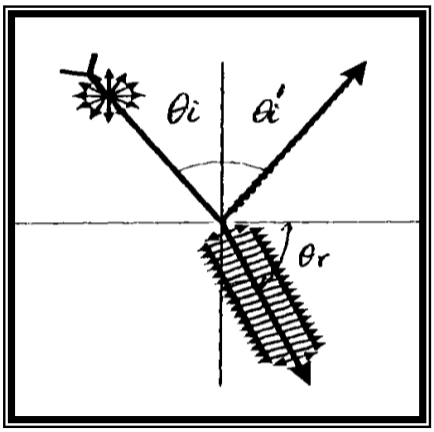


Figura 3.41.- *Polarización de la luz por reflexión.*

Para una interfase Fresnel, es decir, una interfase plana entre dos medios isotrópicos, en la que el índice de refracción cambia bruscamente desde n_1 (índice de refracción del medio incidente) hasta n_2 (índice de refracción del segundo medio), la reflectividad viene dada por las fórmulas de Fresnel:

a) La *reflectividad del rayo reflejado p-polarizado* (polarización paralela al plano de incidencia) es:

$$R_p = \left[\frac{\mathrm{tg}(\theta_i - \theta_r)}{\mathrm{tg}(\theta_i + \theta_r)} \right]^2 \qquad [3.37]$$

b) La *reflectividad del rayo reflejado s-polarizado* (polarización perpendicular al plano de incidencia) es:

$$R_s = \left[\frac{\mathrm{sen}\cdot(\theta_i - \theta_r)}{\mathrm{sen}\cdot(\theta_i + \theta_r)} \right]^2 \qquad [3.38]$$

en donde θ_r es el ángulo de refracción:

$$n_1 \,\mathrm{sen}\theta_i = n_2 \,\mathrm{sen}\theta_r \qquad [3.39]$$

La **Figura 3.42** muestra las reflectividades Rp y Rs, en función del ángulo de incidencia, para $n_1 = 1$ (aire) y $n_2 = 1.33$ (agua).

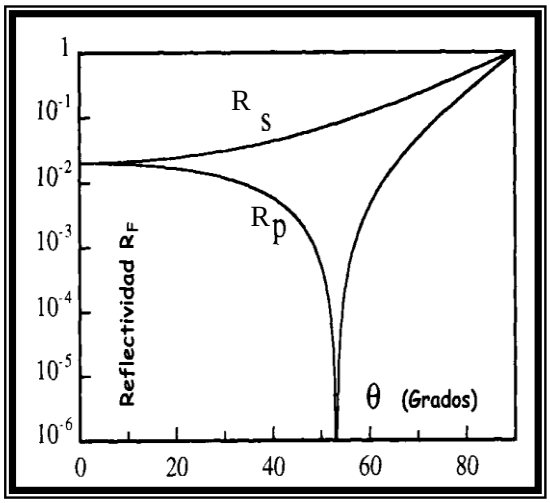


Figura 3.42.- *Reflecividades Rp y Rs en función del ángulo de incidencia.*

Como puede observarse, Rs aumenta a medida que lo hace el ángulo de incidencia, mientras que Rp disminuye al principio hasta un valor 0 y luego aumenta hasta 1. El ángulo de incidencia para el cual Rp = 0 recibe el nombre de ángulo de Brewster. La ecuación [3.37] muestra que esto sucede cuando tang. ($\theta i + \theta r$) es infinito, es decir, cuando $\theta i + \theta r = \pi/2$, lo que significa que los rayos reflejado y refractado son perpendiculares entre sí. Las dos ecuaciones : n_1 sen $\theta i = n_2$ sen θr y $\theta i + \theta r = \pi/2$ en el ángulo de Brewster, permiten escribir:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\operatorname{sen}\theta_i}{\operatorname{sen}\theta_r} = \frac{\operatorname{sen}\theta_i}{\cos\theta_i} = \operatorname{tg}\theta_{Brewster} \qquad [3.40]$$

De acuerdo con esto, si la luz incidente es p-polarizada, no existe nada de luz reflejada cuando el ángulo de incidencia coincide con el de Brewster, el cual, en el caso del agua, es aproximadamente de 53º. No obstante, en una interfase real, el valor de Rp decrece hasta un valor mínimo cuando el

ángulo de incidencia coincide con el de Brewster, pero no llega a alcanzar un valor igual a cero, debido a que la rugosidad de la interfase, como consecuencia de las fluctuaciones térmicas, hace que el índice de refracción en la interfase dependa de las coordenadas x e y, modificándose por ello el valor del ángulo de Brewster (ecuación [3.41]), lo que puede dar lugar a una pequeña reflectividad.

Si se deposita una monocapa sobre la interfase, cambia el índice de refracción del medio (pasa de ser 1.33, que es el índice de refracción del agua, a 1,50 aproximadamente, en una monocapa de 20 Å de espesor), modificándose por ello el valor del ángulo de Brewster e incrementándose la reflectividad hasta un valor del orden de 5 10^{-5} en las proximidades de θ Brewster (**Figura 3.43**). Esta pequeña reflectividad es suficiente como para que se pueda visualizar la monocapa, que se manifiesta como una imagen clara sobre un fondo oscuro, correspondiente al agua.

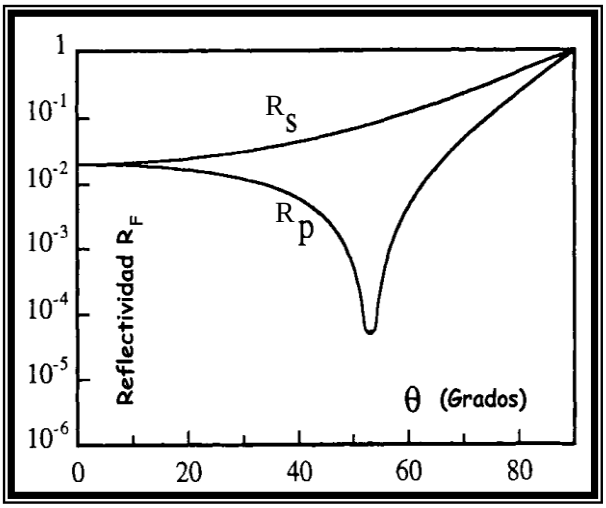


Figura 3.43.- *Reflectividades Rp y Rs en función del ángulo de incidencia para una monocapa de índice de refracción 1.5 y espesor 20 Å.*

Cuando el medio interfacial es ópticamente anisotrópico y su eje de simetría no se encuentra en el plano de incidencia, la luz reflejada no sólo posee la componente de polarización p (si el haz incidente está p-polarizado), sino también la componente s, debido a que en estas condiciones existen dos índices de refracción: uno correspondiente al rayo ordinario (n_0) y, otro, al rayo extraordinario (n_e). Esta anisotropía es muy frecuente en el caso de monocapas formadas por moléculas anfifílicas alargadas constituídas por un grupo polar y una cadena hidrocarbonada apolar, inclinada (ángulo τ) con respecto a la normal a la interfase. (**Figura 3.44**). En estos filmes, el índice de refracción tiene un valor diferente en la dirección de las cadenas (ne) que en la perpendicular a las mismas (n_0). La polarización de la luz reflejada depende de la orientación del eje óptico (eje molecular) con respecto al plano de incidencia (ángulo azimutal, ϕ), de modo que se puede observar cómo varía este ángulo en el plano del filme, especialmente si se incorpora un analizador en el camino de la luz reflejada, el cual "filtra" la misma, de acuerdo con su contenido en la componente p o en la s (en la posición +/- 90º sólo permite el paso de la componente s, mientras que en la posición 0º, deja pasar la p).

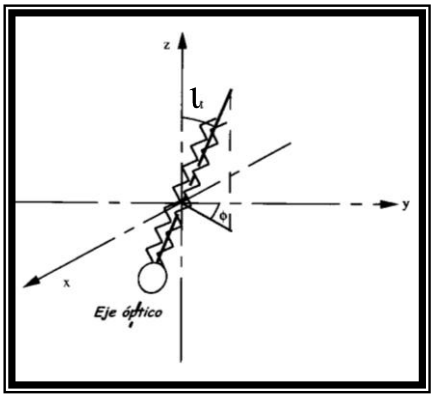


Figura 3.44.- *Molécula anfifílica con el eje molecular inclinado formando un ángulo τ con la normal OZ a la interfase y un ángulo ϕ con el plano de incidencia ZOY.*

La **Figura 3.45** muestra los dominios de la fase de líquido condensado (LC) correspondientes a una monocapa de monopalmitoil glicerol en la región de transición de líquido expandido a líquido condensado[189]. La mayoría de los dominios están divididos en segmentos (de igual reflectividad en cada uno de ellos), que corresponden a un conjunto de moléculas con la misma inclinación (mismo ángulo τ) y diferente orientación (ángulo azimutal ϕ). La claridad de cada segmento cambia al girar el analizador, es decir, se altera la relación de la luz reflejada p-polarizada y s-polarizada que pasa a través del mismo.

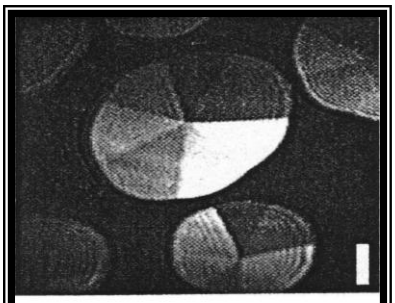


Figura 3.45.- *Imágenes BAM en la región de transición LE-LC de monocapas de 1-monopalmitoil-rac-glicerol.*

Cuando el filme es isotrópico, como sucede en el caso de que las cadenas hidrocarbonadas se encuentren orientadas verticalmente, la luz reflejada es totalmente p-polarizada, lo mismo que la incidente, por lo que el campo de visión se hace completamente homogéneo y si se gira el analizador a la posición s (± 90º), no se observa ninguna imagen (campo oscuro).

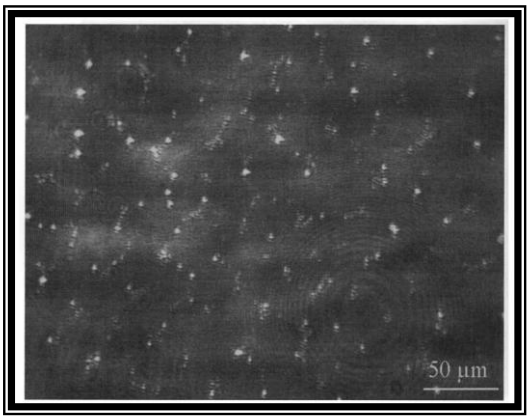


Figura 3.46.- *Imagen BAM correspondiente al colapso de un filme.*

En algunos casos se observa la presencia de pequeños puntos brillantes (**Figura. 3.46**), que corresponden a "cristalitos" tridimensionales originados como consecuencia del colapso del filme, los cuales presentan mayor reflectividad, debido a que Rp es proporcional al cuadrado del espesor del filme. Por otra parte, Rp también es proporcional al cuadrado de la densidad superficial de la monocapa, por lo que en las transiciones de fase (gas a líquido, líquido expandido a líquido condensado, líquido condensado a sólido, etc.), las imágenes BAM correspondientes a la transición presentan un importante contraste, como se observa en la **Figura 3.47**, como consecuencia de que durante la transición coexisten dos fases de diferente densidad superficial.

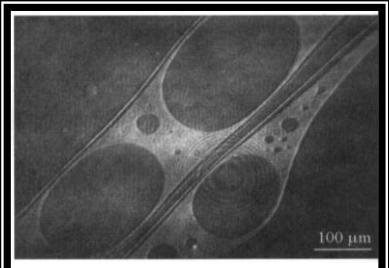


Figura 3.47.- *Coexistencia de* ***dominios*** *claros y oscuros en la región de transición de* ***gas*** *(oscuras)a* ***líquido condensado*** *(claras) de una monocapa.*

3.5.2. Características del microscopio BAM.

Como se ha indicado en el apartado anterior, bajo el ángulo de Brewsrter la reflectividad correspondiente al rayo reflejado p-polarizado por una interfase, es muy baja (del orden de 10^{-8} para el caso del agua), y aumenta unas mil veces cuando se deposita una monocapa sobre la misma. Pese a este aumento, la observación de la luz reflejada por el filme requiere unas condiciones experimentales que garanticen un ángulo de incidencia correcto, así como una buena polarización del haz incidente, ya que de lo contrario la reflectancia de la monocapa puede verse enmascarada por la del agua. De ahí que se necesite una precisión en el ángulo de Brewster de 0.01º, la cual es posible obtener mediante un láser, así como un buen polarizador que sólo permita un error en el ángulo de polarización de 0.02º. Además, el haz

incidente debe ser de alta intensidad y la cámara de video de elevada sensibilidad.

En el primer microscopio BAM[190] (**Figura 3.48**), el objetivo era el de un microscopio de gran apertura numérica (0.4), que recogía la luz reflejada y dispersada de la superficie para formar una imagen en una cámara de video. Este objetivo era desplazado por medio de un motor, con el objeto de escanear la interfase. Las sucesivas imágenes formadas en la cámara se procesaban en un ordenador que reconstruía la imagen completa (definitiva).

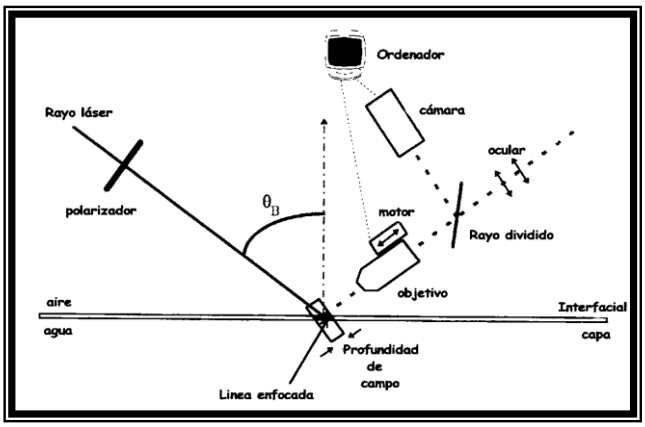


Figura 3.48.- *Esquema de un microscopio de ángulo de Brewster.*

Posteriormente, el objetivo microscópico fue reemplazado por una lente de pequeña apertura, al objeto de aumentar la profundidad de foco y conseguir de esta forma un mayor campo de observación, evitándose el escaneado de la superficie. Con esta modificación se consigue disminuir el tiempo de reconstrucción de la imagen, pero ésta era borrosa en sus bordes. Con la finalidad de obtener una imagen de buena calidad y, a la vez rápida, se empleó más tarde[191] un objetivo de gran apertura numérica (0.97), colocado verticalmente sobre la superficie del agua, con el que se obtiene una gran distancia focal (3 mm). Un agujero practicado en las lentes del objetivo permite la iluminación de la superficie del agua bajo el ángulo de Brewster.

IV. ESTABILIDAD DE LAS MONOCAPAS.

Desde los pioneros trabajos de Langmuir[192], que pusieron de manifiesto la existencia de histéresis en las curvas π-A, se ha observado que las monocapas son inestables, lo que fue atribuido en un principio a la reorientación de las moléculas[8] o a fenómenos de "nucleación", que provocan la formación de cristales tridimensionales[193]. Zoecher y Stiebel[194] observaron las monocapas mediante un ultramicroscopio de campo oscuro y revelaron la existencia de estructuras en las que se visualizaba la aparición de estrías y de núcleos de condensación. Por otra parte, Langmuir y Schaefer[195] publicaron fotografías de filmes rápidamente sobrecomprimidos, que mostraban la existencia de una sucesión continua de "arrugas". Fotografías electrónicas de monocapas colapsadas de ácidos grasos, obtenidas por Ries y Kimball[196], revelaron también la existencia de estrías alargadas a elevadas presiones superficiales (>58 mN/m), que fueron interpretadas como consecuencia de la formación de bucles en la monocapa**,** que acaban por originar pliegues tridimensionales.

La mayor parte de esta información fue obtenida a partir de la determinación de la presión de colapso y de fenómenos de relajación de las monocapas mantenidas a presión constante, por encima de la ***presión de extensión de equilibrio***. No obstante, aparte del colapso de los filmes (que se tratará con detalle más adelante), existen otras causas de inestabilidad de las monocapas, tales como son la evaporación y la disolución. Ambos procesos son similares, ya que implican la pérdida de moléculas del filme hacia el seno de una fase de volumen**:** aire, en el caso de la evaporación, o subfase líquida, en el de la disolución.

4.1. Pérdida de moléculas por evaporación.

La pérdida de moléculas por evaporación puede ser significativamente importante en algunos casos, tales como alcoholes[197] o ácidos grasos, aunque su determinación es difícil de realizar, por lo que los resultados obtenidos por diferentes autores no son concordantes[198,199]. La cinética de pérdida de moléculas por este proceso puede expresarse mediante la ecuación[200]:

$$-\ln \frac{A}{A_0} = K \cdot t \qquad [4.1]$$

donde A y A_0 son el área ocupada por la monocapa a un tiempo t y al principio de la experiencia, respectivamente, y K es la constante de proporcionalidad que mide la velocidad de pérdida de moléculas por evaporación.

4.2. Pérdida de moléculas por desorción.

Las monocapas de sustancias ligeramente solubles se desorben de la superficie a distintas velocidades, que dependen del pH, temperatura, presión superficial, naturaleza de la subfase y, sobre todo, de las características de la sustancia extendida en la interfase agua/aire (pK, balance hidrofílico-lipofílico, masa molecular, etc.). La cuantificación del grado de desorción puede realizarse mediante el análisis de la variación del área molecular con el tiempo, a presión constante, o por variación de la presión superficial con el tiempo, a área constante. No obstante, los estudios de relajación a área constante[201] son difíciles de interpretar, debido a la interferencia de otros procesos de relajación y al hecho de que la monocapa pasa continuamente a través de una secuencia de estados superficiales termodinámicos durante el curso de la experiencia. Por el contrario, los datos de estabilidad a presión superficial constante, son más frecuentes y fácilmente interpretados desde el punto de vista cinético[202].

De acuerdo con Ter-Minassian-Saraga[203] , el proceso de desorción tiene lugar en dos etapas: inmediatamente después de la extensión, las moléculas del filme entran en contacto con la subfase y adquieren la energía de activación necesaria para superar la barrera de potencial que se opone a su penetración en el sustrato, mezclándose con las moléculas adyacentes de esta fase. Se trata en definitiva, de un proceso de *disolución***,** durante el cual las moléculas disueltas se van acumulando en una región A del sustrato, de dimensiones muy reducidas (**Figura 4.1**). En un principio, la concentración de moléculas de surfactante en la región A aumenta de forma no lineal con el tiempo (**Figura 4.2**), lo que explica el hecho de que la velocidad de desorción no sea constante durante este período de tiempo. En efecto, las curvas de desorción (variación del área de la monocapa, A, con el tiempo) ponen de manifiesto que al comienzo de las experiencias de relajación, la velocidad de desorción (dada por la pendiente de las curvas) es variable. Sin embargo, después de un cierto tiempo, aquella se hace **estacionaria**, independiente del tiempo, lo que es evidenciado por la forma lineal de las curvas de desorción[204] **(Figura 4.3).** Esto ocurre como consecuencia de que, además de la disolución, existe otro proceso responsable de la desorción: la *difusión* de moléculas a través de una capa en reposo (c*apa de difusión*), de espesor, ε, hacia una región B de la subfase, que se encuentra agitada por convección (***Figura. 4.1***). Este proceso de difusión es mucho más lento que el de disolución, por lo que constituye la etapa limitante del proceso global de desorción.

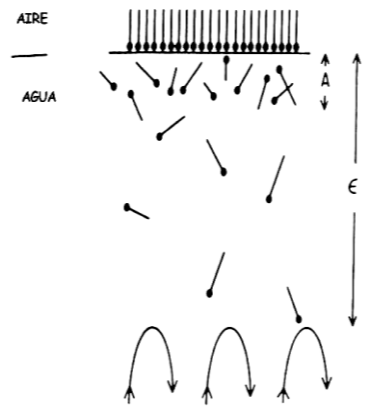


Figura 4.1..- *Representación esquemática del proceso de* ***desorción***.

Cuando la difusión alcanza el estado estacionario, la velocidad de desorción se mantiene constante. En estas condiciones, existe un gradiente de concentración constante a lo largo de la etapa de difusión, para lo que hay que suponer la presencia de corrientes de convección fuera de la capa de espesor ε; estas corrientes alejan las moléculas desorbidas y mantienen en esta parte de la subfase una concentración de soluto prácticamente cero, ya que el volumen del sustrato es muy grande.

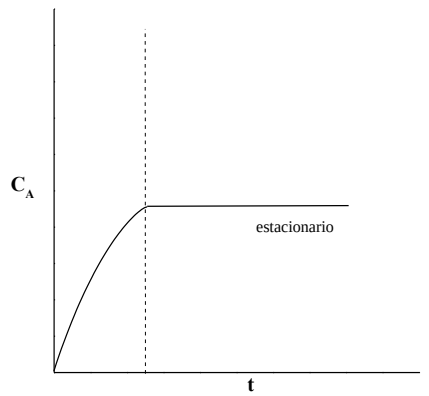


***Figura 4.2**.- Variación de la **concentración** de moléculas en A durante el proceso de desorción.*

Cuando se alcanza el **estado estacionario** de la desorción, la velocidad del proceso viene dada por la siguiente relación:

$$-\frac{1}{A}\cdot\frac{dA}{dt} = K_d\,\frac{D}{\varepsilon} \qquad [4.2]$$

en donde D es el coeficiente de difusión del surfactante en la subfase y K_d viene dado por C_A/ρ, siendo C_A la concentración del surfactante en la capa A y ρ la densidad superficial (moléc./cm^2) de la monocapa.

En el caso de que la difusión sea el paso limitante de la desorción, el valor de C_A es el mismo que el obtenido a partir de la isoterma de adsorción de Gibbs; es decir, debe existir un equilibrio entre el filme y la región sub-superficial A.

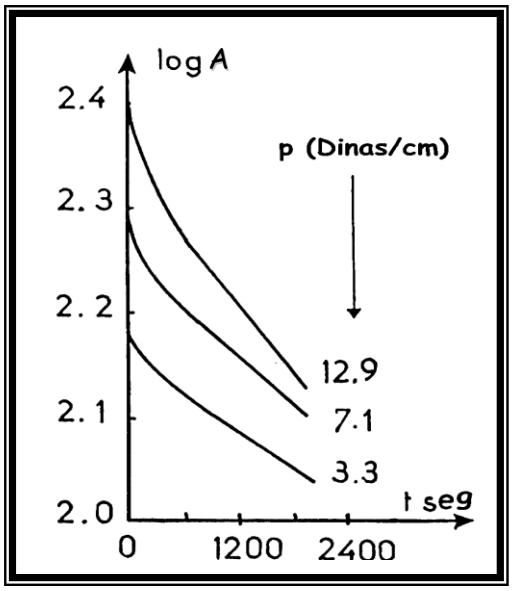


Figura 4.3.- *Curvas de desorción del ácido laúrico.*

La integración de la ecuación [4.2] conduce a:

$$-Ln\frac{A}{A_O} = K_d \cdot t \cdot \frac{D}{\varepsilon} = K_f \cdot t \qquad [4.3]$$

de modo que la representación gráfica de LnA/A_0 frente al tiempo da lugar una línea recta de pendiente K_f ,igual a K_d D/ε. Al disminuir ε (espesor de la capa de difusión), debe aumentar la pendiente de la recta, lo que fue comprobado por Ter-Minassian-Saraga[204] al calentar el sustrato con una lámpara, aumentando de este modo las corrientes de convección y provocando, en consecuencia, una disminución de ε (sin que se llegue a producir un cambio sustancial en la temperatura del sustrato). En estas condiciones, se observó un aumento de la velocidad de desorción (**Figura 4.4**), tal como corresponde al cumplimiento de la ecuación [4.3].

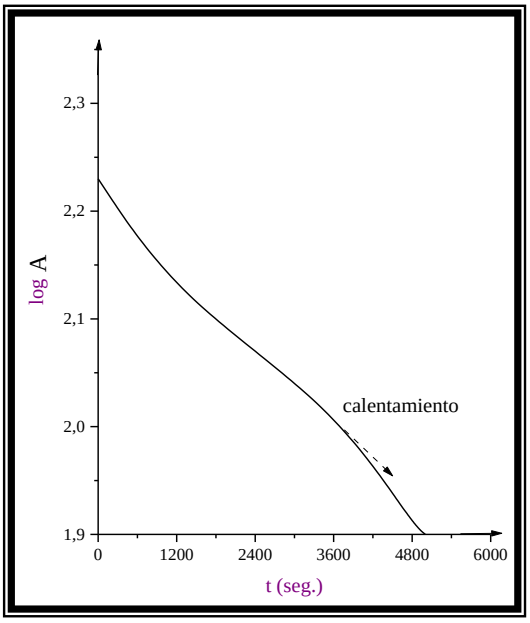


Figura 4.4.- *Influencia del movimiento del líquido sobre la desorción.*

Durante el período inicial, en el que la velocidad de desorción es variable, la pérdida de moléculas del filme viene dada por la expresión:

$$-\frac{dA}{A \cdot d\sqrt{t}} = 2K_d \sqrt{\frac{D}{\pi}} \qquad [4.4]$$

cuya integración conduce a:

$$-Ln\frac{A}{A_0} = 2K_d \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \cdot = K_i \cdot \sqrt{t} \qquad [4.5]$$

Por lo tanto, la representación gráfica de Ln A/A_0 frente a $t^{1/2}$ conduce a una línea recta. El espesor de la capa de difusión, ε, puede calcularse a partir de la relación de las dos constantes de desorción, mediante la expresión:

$$\frac{K_f}{K_i} = \frac{\sqrt{\pi \cdot D}}{2 \cdot \varepsilon} \qquad [4.6]$$

El valor de D puede obtenerse a partir de la pendiente de la recta que se obtiene al representar K_i frente a K_d (ecuación [4.5]).

En el modelo de Ter-Minassian-Saraga, la difusión ocurre sin convección a lo largo de la capa de espesor ε, existiendo sólo convección en el seno de la fase. Más tarde, Joos[205] desarrolló una teoría que se diferencia de la de Ter-Minassian-Saraga en la influencia de la convección sobre la desorción. En esta teoría se considera que existe convección sólo en la capa de difusión; más allá de la misma no hay convección. Los resultados de ambas teorías son concordantes para pequeños tiempos de relajación.

La desorción de las moléculas puede producirse a cualquier valor de presión superficial, tanto por debajo de la presión de extensión de equilibrio, como por encima de ésta. En este caso, el proceso de desorción compite con el de colapso del filme, produciéndose ambos fenómenos simultáneamente.

4.3. Pérdida de moléculas por colapso.

Un parámetro de gran importancia para establecer la estabilidad de las películas es la *presión de extensión de equilibrio* (ESP, π_e), que se define como la presión a la cual la monocapa está en equilibrio con su fase estable, sólida o líquida, bajo las condiciones experimentales. Es la presión que se genera cuando, después de poner en contacto con la superficie del agua una muestra del material de la película, en su estado físico normal (sólido cristalino o líquido), se espera un tiempo para que se alcance el equilibrio entre las moléculas desprendidas de la muestra, extendidas sobre la subfase, y las que permanecen en el estado normal. Esta determinación entraña serias dificultades en el caso de sólidos, puesto que la tendencia de las moléculas a desprenderse de un cristal depende de la cara expuesta al agua, por lo que no es sorprendente encontrarse con valores de ESP que difieren notablemente entre sí. Estos problemas no existen cuando el estado estable de la sustancia es un líquido. Además, hay que considerar la posibilidad de pérdidas de la monocapa por otros procesos, tales como evaporación o disolución, de modo que si la velocidad de estos es comparable a la de extensión, puede llegar a

alcanzarse una máxima presión, correspondiente a un estado estacionario, más que a un estado de equilibrio; sólo si el perímetro de la muestra es suficientemente grande como para considerar despreciables las pérdidas por evaporación o disolución, en comparación con la velocidad de extensión, se obtendrá un valor correcto de π_e. En la **Tabla 4.1** se encuentran los valores de π_e correspondientes a algunos glicéridos y fosfolípidos[206] y en la **Tabla 4.2** los de algunos ácidos grasos y alcoholes[207].

Sustancia	**π_e** (mN/m)	**T** (ºC)	**$A\pi_e$** (Å^2/moléc.)	**$d\pi_e/dT$** (mN/m grad)
1,3 dilaurina	13.5	25	67	0.59
	19.8	35	63	
	24.9	44.5	60	
Trilaurina	3.7	25	102	0.48
	7.7	31	96	
	10.1	35	92	
	12.1	39	90	
	14.9	45	88	-0.10
	14.9	45	88	
Dimiristoil fosfatidil-etanolamina	34.9	34	40	0.62
	40.8	45	43	
Dilauroil fosfatidil-etanolamina	28.6	26	54	0.46
	33	36	55	
	37.5	45	53	
	42.4	54		
	45.6	64	51	
	45.6	64		-0.14
	46.8	78		

Dielaidoil fosfatidil-etanolamina	31.2 33.7 40.3	24.5 35 45	47 54 52	0.44
Dimiristoil lecitina	50.4 49.0 47.9	26 35 44	48	-0.11
Dilauroil lecitina	47.4	26	48	-0.04
Dioleoil lecitina	46.4 46.0 45.0	25.5 35 45	58	-0.14

Tabla 4.1: *Valores de π_e y su dependencia con la temperatura en el caso de glicéridos y fosfolípidos.*

La velocidad de extensión se incrementa al elevarse la temperatura, siendo menor el tiempo necesario para alcanzar el valor de π_e. Los homólogos de larga cadena sólo se extienden a partir del cristal a temperaturas más altas; así, la dilauroil fosfatidil etanolamina (C_{12}) se extiende a 15 ºC, mientras que el homólogo dimiristoil (C_{14}) sólo lo hace cuando la temperatura es mayor que 20 ºC. En el caso de las lecitinas sólo se extienden si $T > T_C$, en donde T_C es la temperatura de transición de cristal (o gel) a líquido cristalino. Esta temperatura corresponde, en monocapas, a la transición de líquido condensado a líquido expandido. Puesto que la dipalmitoil lecitina sólo forma una monocapa completamente expandida a una temperatura por encima de 41 ºC[208], esta lecitina no se extiende a partir del cristal a temperatura ambiente, de forma que no se detecta presión alguna dentro de las 24 horas; sin embargo, si se calienta por encima de 41 ºC se extiende rápidamente, originando una π_e = 50 mN/m. Esto significa que la lecitina α-monohidrato, que es la muestra que se coloca en la superficie del agua, tiene que hidratarse para que la extensión tenga lugar. El agua sólo

puede penetrar dentro de la red del cristal de lecitina si las cadenas de la misma se encuentran desordenadas ("fundidas"), lo que sucede a la temperatura T_C.

Surfactante	**Presión de extensión de equilibrio, π_e**	**Valores de π_e que figuran en la bibliografía**	**Presión de colapso, π_c**	**Presión de fractura, π_f**
Acido oleico	30.2	30 (a 20ºC)[209]	30.2	30.2
Acido mirístico	11.9	14 (a 20ºC)[209]	16	28
Acido esteárico	5.2	5 (a 20ºC)[7]	10	45
Estearato de metilo	18.6	-	28	45
Heptadecanol	34.4	41 (a 25ºC)[7]	44	57
Octadecanol	34.3	35 (a 20ºC) [210])	38	56
Nonadecanol	29.6	-	38	58
Eicosanol	27.6	33 (a 25ºC)[210]	50	65
Dipalmitoil lecitina	-	-	> 70	> 71

Tabla 4.2: *Presiones superficiales de extensión (π_e), colapso (π_c) y fractura (π_f), en mN/m a T = 20.9 ºC.*

El cambio de signo del cociente $d\pi_e/dT$ ocurre cuando tiene lugar la fusión de las cadenas. Así, la forma β de la trilaurina funde a 46 ºC y $d\pi_e/dT$ cambia de signo en este punto (**Tabla 4.1**). Del mismo modo, el cambio de

signo del cociente $d\pi_e/dT$ para la dilauroil fosfatidil etanolamina a 63 ºC está asociada con el proceso de fusión de las cadenas en la fase volumen del lípido, es decir, con la temperatura de transición de cristal a líquido.

El conocimiento de π_e es importante a la hora de determinar la estabilidad de la monocapa, puesto que el filme sólo es estable termodinámicamente a presiones inferiores (o igual) a π_e. En efecto, la extensión de la película a partir del cristal cesa cuando $\pi = \pi_e$ y en este punto el potencial químico del surfactante es el mismo en el cristal (o en el líquido) que en la monocapa. Si la película es comprimida a $\pi > \pi_e$, tiene lugar el colapso de la misma, iniciándose la formación de la fase volumen del surfactante. Por ello, la presión de extensión de equilibrio representa la máxima presión superficial a la que puede comprimirse la monocapa sin que se produzca el colapso. En el caso de surfactantes líquidos de baja viscosidad, el colapso para dar lugar a la formación de la fase volumen estable termodinámicamente, tiene lugar a $\pi = \pi_e$. No obstante, cuando la velocidad de compresión no es suficientemente lenta, el colapso se produce a una presión inferior a π_e y después del mismo se observa un ligero aumento de π, aproximándose a π_e, a medida que prosigue la compresión (**Figura 4.5**). Según Tomoaia-Cotisel y *et al.*[155] esto es debido a que en el colapso se establece un equilibrio metaestable entre la monocapa y la fase volumen "recientemente formada" (fase mesomorfa, *M*), cuya estructura difiere de la que presenta la fase volumen estable termodinámicamente (fase *L*). La presión a la que se produce el colapso es, por lo tanto, igual a la presión de equilibrio de la fase mesomorfa: $\pi_C = (\pi_e)_M$. Esta presión es inferior a la de extensión de equilibrio de la fase volumen estable termodinámicamente en estado líquido $(\pi_e)_L$, debido a que la fase mesomorfa conserva el orden "bidimensional" de la monocapa y, por lo tanto, presenta importantes fuerzas de atracción, que hacen que $(\pi_e)_M < (\pi_e)_L$, ya que en estado líquido tales fuerzas son menores, existiendo más desorden molecular. A medida que transcurre el tiempo, la fase mesomorfa se va

transformando en la forma estable, por lo que la presión de equilibrio metaestable va aumentando.

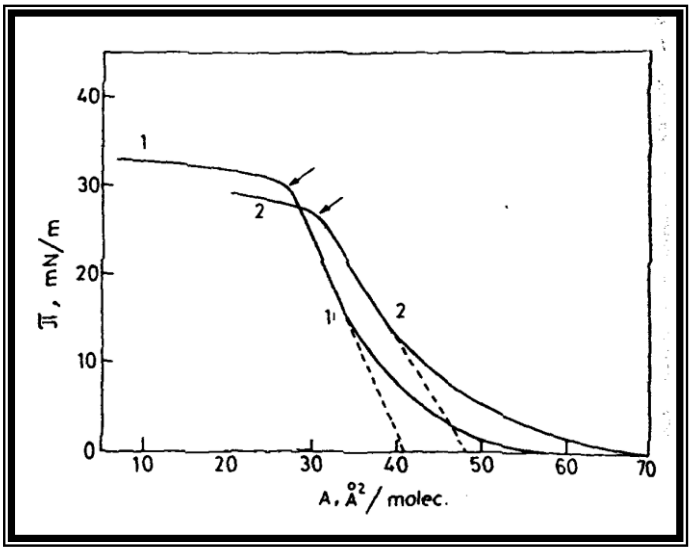


Figura 4.5.- *Isotermas π-A de ácido oleico (1) y linoleico (2).*

Las monocapas de surfactantes sólidos o líquidos de elevada viscosidad, por lo general, pueden ser comprimidas a presiones superiores a π_e y permanecer en estado metaestable durante considerables períodos de tiempo antes de colapsar. En estos casos la película no está en equilibrio termodinámico, aunque puede comprimirse y expandirse reversiblemente (sin histéresis) siempre que la velocidad de compresión sea superior a la de colapso. La estabilidad de la película se debe, en parte, a la elevada energía de activación para la formación de la fase volumen, y también a la existencia de un número muy limitado de núcleos de condensación presentes en la superficie[207]. No obstante, esta estabilidad es limitada, ya que llega un momento en que la película rompe, por efecto de la compresión, expulsándose de la superficie fragmentos del filme. Este proceso es visible en las isotermas π-A por la existencia de un cambio brusco de pendiente, que da lugar a la aparición de una meseta o de un agudo pico (**Figura 4.6**) a un

área relativamente pequeña, y a una presión denominada *presión de fractura*, aunque normalmente se le conoce con el nombre de *presión de colapso*. La presión de fractura depende mucho de las condiciones experimentales, especialmente de la velocidad de compresión[211] y, a menudo, no es reproducible incluso a una misma velocidad. Ries y Kimbal[212] proponen un mecanismo para la fractura (o colapso) que consta de una serie de etapas, tales como aparecen representadas en la **Figura. 4.7**. La sobrecompresión origina inicialmente una distorsión del empaquetamiento de la monocapa, "arrugándose" la misma. Al continuar la compresión, se produce el plegamiento del filme hacia fuera de la subfase acuosa, orientándose los grupos polares hacia el interior de la doble capa y las cadenas hidrocarbonadas hacia el aire.

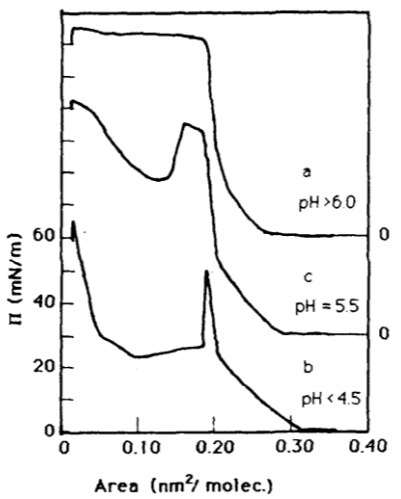


Figura 4.6.- *Curvas π-A de ácido esteárico mostrando la fractura de la monocapa.*

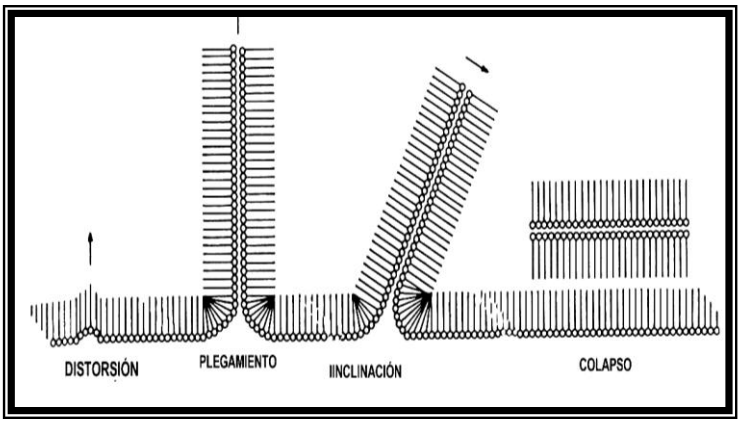


Figura 4.7.-*Mecanismo de fractura (colapso) de la monocapa.*

Finalmente, si el filme es rígido, la doble capa se inclina y se rompe, originándose un fragmento separado, independiente de la monocapa original. Si el filme es elástico, la doble capa permanece unida a la original, descansando sobre la misma (**Figura 4.8**). En el momento de la fractura existe más o menos agua asociada con los grupos polares de la monocapa, por lo que es razonable suponer que los fragmentos "recientemente formados" contengan varias capas de moléculas de agua entre los grupos polares. Con el tiempo, se pierden estas capas de agua y el material colapsado adquiere la estructura estable correspondiente a la fase cristalina, más ordenada, y con menor presión de extensión de equilibrio, $(\pi_e)_s$. En consecuencia, después del colapso (o fractura), la presión superficial desciende hasta alcanzar el valor correspondiente a $(\pi_e)_s$, tal como se observa en las isotermas c y b de la ***Figura 4.6***. En estos casos, en los que la compresión se ha llevado a cabo de forma rápida, se observa un posterior incremento de la presión a pequeñas áreas, que es atribuido a la formación de una tricapa (**Figura 4.8**), originada tras la deformación de la película, la cual se desliza sobre la parte superior del filme original. Mientras perdura el deslizamiento, la presión permanece constante hasta que toda la monocapa se convierte en una tricapa[213].

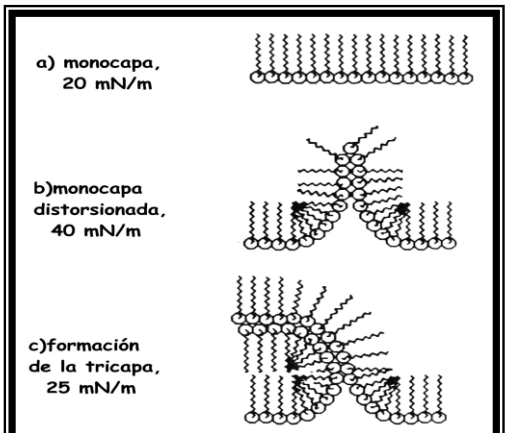


Figura 4.8.- *Modelo de formación de una* ***tricapa***.

El colapso de la monocapa también se puede producir por un procedimiento distinto al de la fractura que se acaba de comentar. Se trata de un mecanismo de formación de núcleos y posterior crecimiento de los

mismos, en virtud del cual la monocapa pasa desde un estado bidimensional a la formación de fragmentos "cristalizados". Esto ocurre a una determinada presión crítica, denominada "*presión incipiente de colapso*", π_c, que en el caso de surfactantes sólidos es inferior a la de fractura, cumpliéndose que $\pi_f > \pi_c > \pi_e$, mientras que en surfactantes líquidos $\pi_f = \pi_c = \pi_e$ (**Tabla 4.2**). El criterio para determinar el valor de π_c es el adoptado por Smith y Berg[207], según el cual la "presión incipiente de colapso" es el valor más bajo de presión superficial para el que se produce una acusada disminución con el tiempo del área de la monocapa, manteniendo la presión superficial constante. Para el ácido esteárico, π_c es 10 mN/m; por debajo de esta presión las curvas de relajación son líneas horizontales (**Figura 4.9**). A 10 mN/m, la curva presenta una concavidad hacia abajo, mostrando que la pérdida de moléculas por el proceso de colapso se acelera con el tiempo, debido al aumento del número de núcleos. Los valores de π_c para otras sustancias figuran en la **Tabla 4.2**.

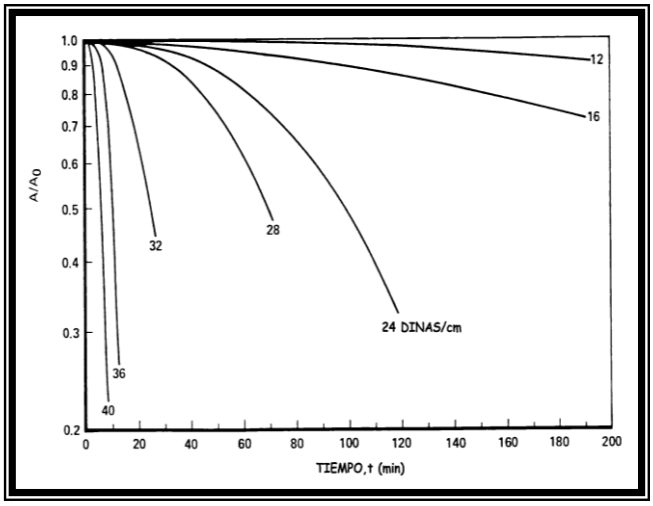


Figura 4.9.- *Relajación de monocapas de ácido esteárico (pH = 2) a presión superficial constante.*

Cuando la inestabilidad de la monocapa se debe exclusivamente al proceso de colapso por nucleación, como en este caso, la cinética de pérdida de moléculas del filme sigue la relación[207]:

$$-\ln \frac{A}{A_0} = \alpha \cdot t + \beta \cdot t^2 \qquad [4.7]$$

donde α y β son coeficientes que cuantifican la formación de núcleos y la velocidad de crecimiento de los mismos, respectivamente. Estos coeficientes dependen de la presión superficial y del número de moléculas del surfactante en los núcleos. Una representación lineal de ln A/A_0 frente a t ($\beta = 0$) sugiere que la pérdida de moléculas de la monocapa se debe al proceso de formación de núcleos cristalinos, mientras que una pendiente inicial igual a cero (α=0) significa que el proceso predominante en el colapso es el de crecimiento de los núcleos.

Si el proceso de disolución tiene lugar simultáneamente con el de colapso por nucleación, como sucede en el caso de moléculas ligeramente solubles sometidas a presiones superficiales por encima de la de extensión de equilibrio, durante el periodo inicial de las experiencias de relajación a presión constante suele predominar el primero de los procesos sobre el segundo, por lo que la representación gráfica de Ln A/A_0 presenta una forma similar a la de la **Figura 4.10**. Mientras que la disolución es un proceso en el que la velocidad de desorción decrece con el tiempo hasta que se alcanza el estado estacionario, la velocidad de

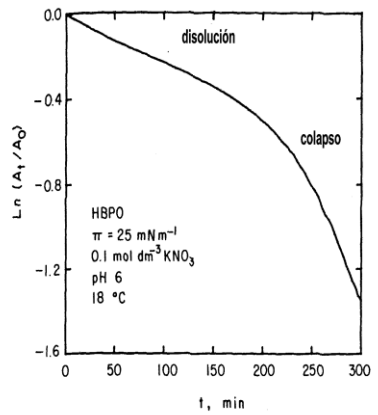


***Figura 4.10**.- Relajación a presión constante de una monocapa mantenida a $\pi > \pi_e$ en donde el proceso de disolución y el de colapso son simultáneos.*

condensación se acelera con el tiempo, debido al aumento del número de núcleos críticos.

Un hecho bastante común a todos los surfactantes sólidos es que durante los primeros 5 a 10 min. de cada experiencia de relajación a presión constante, existe una disminución del área, del orden del 1 al 3%, a una velocidad decreciente con el tiempo, lo que se evidencia con detalle en la **Figura 4.11**, en la que las escalas han sido expandidas para observar mejor este fenómeno. La existencia de esta disminución inicial del área, tanto a presiones por encima de π_e, como por debajo, indica que este efecto no es debido al colapso de la monocapa. El hecho de que la magnitud de esta disminución inicial del área dependa de la velocidad a la que se comprime la monocapa para que alcance el valor deseado de π al que se lleva a cabo la experiencia, sugiere que este fenómeno se debe a una *reordenación estructural* de la monocapa, con el fin de alcanzar un estado coherente, el cual no se origina inmediatamente después de la compresión[207].

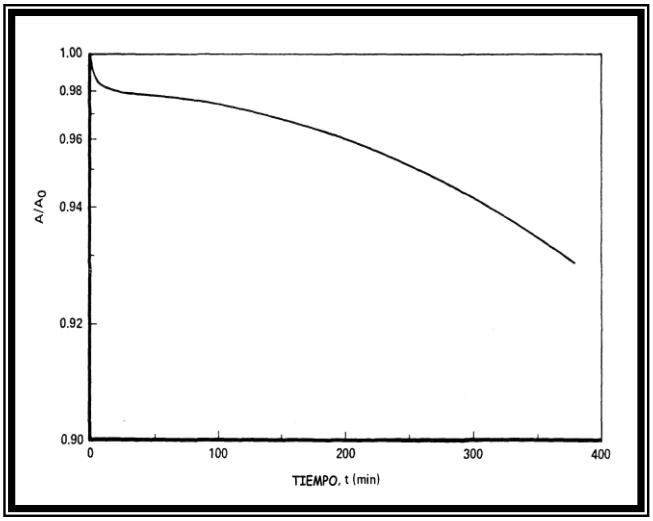


Figura 4.11.- *Relajación del filme de nonadecanol a pH = 2 y π = 40 mN/m mostrando la disminución inicial del área.*

En las experiencias de **relajación** llevadas a cabo **a área constante**, se mide la disminución de la presión de colapso con el tiempo y se considera que el proceso es similar al de una reacción química, de modo que la disminución con el tiempo del surfactante en la monocapa es equivalente a la de la concentración de reactivos a medida que transcurre la reacción. En el caso de las reacciones de descomposición de sólidos, la ecuación cinética que rige este proceso es la de Prout-Tompkins[214]:

$$Ln \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} = K \cdot Ln \cdot t + \text{const} \qquad [4.8]$$

donde α es la fracción de compuesto descompuesto.

Sea N_0 es el número de moléculas que a t = 0 ocupan la superficie S a una determinada presión superficial, π_0. Después de un cierto tiempo, cuando el proceso de nucleación ha comenzado, el número de moléculas en la monocapa será $N_1<N_0$ y la presión superficial $\pi<\pi_0$. Llamando α a la fracción de moléculas que forman los núcleos de la fase volumen a un tiempo t_1. Se tendrá que:

$$\alpha = \frac{N_0 - N_1}{N_0} \quad \text{y} \quad 1-\alpha = \frac{N_1}{N_0} \qquad [4.9]$$

Como S se mantiene constante, la presión superficial es proporcional al número de moléculas en la monocapa, es decir:

$$\alpha = \frac{\pi_0 - \pi}{\pi_0} \quad \text{y} \quad 1-\alpha = \frac{\pi}{\pi_0} \qquad [4.10]$$

Sustituyendo en [4.8], resulta:

$$Ln \cdot \frac{\pi_0 - \pi}{\pi} = k \cdot Ln \cdot t + const. \qquad [4.11]$$

ecuación que rige la cinética del proceso de colapso de la monocapa en experiencias a área constante[214-216].

4.4. Factores que influyen en la estabilidad de las monocapas.

Los factores que afectan a la estabilidad de una monocapa son los mismos que pueden variar la energía de activación necesaria para cualquiera de las causas enumeradas de inestabilidad. Los más importantes son los siguientes:

4.4.1. Presión superficial.

Por lo general, un aumento de presión superficial provoca un aumento de la inestabilidad de la monocapa si el mecanismo controlante de la misma es la difusión de moléculas o el colapso por formación de núcleos. En este último caso, la presión afecta fundamentalmente al coeficiente β de la ecuación [4.7], incrementándose éste exponencialmente con la presión superficial[217], es decir, al aumentar la presión superficial los núcleos críticos aumentan de tamaño, provocando la inestabilidad de la monocapa; sin embargo, el número de núcleos no es afectado por la presión.

4.4.2. Temperatura.

La estabilidad también depende de la temperatura y, como es de esperar, la velocidad de pérdida de moléculas se incrementa con la temperatura (**Figura 4.12**), debido a que disminuyen las fuerzas de atracción entre las moléculas de la monocapa y entre éstas y las de la subfase, incluyendo entre las mismas las de enlace de hidrógeno. No obstante, en algunos casos se ha observado un efecto contrario de la temperatura[163].

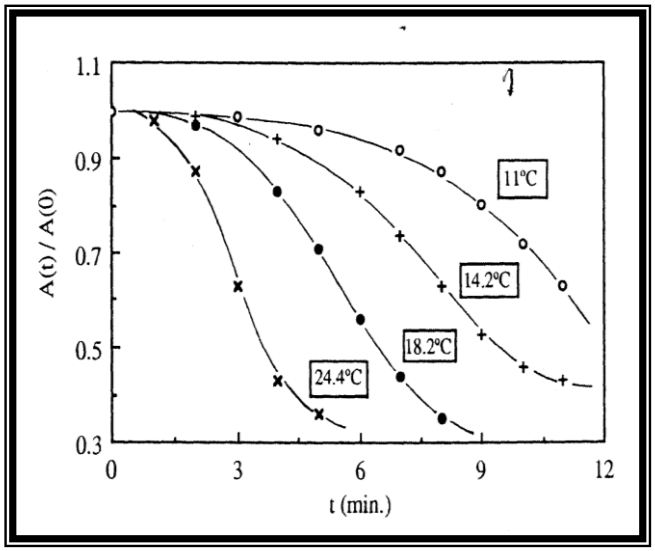


Figura 4.12.- *Efecto de la temperatura sobre la estabilidad de las monocapas colapsadas de ácido esteárico.*

4.4.3. pH de la subfase.

En el caso de las monocapas no ionizables, el pH de la subfase no influye en la estabilidad de las mismas. Por el contrario, la variación de pH modifica de forma considerable su estabilidad cuando se trata de monocapas ionizables, tal como las de ácido esteárico, a las que corresponden las curvas de relajación de la **Figura 4.13**, obtenidas a varios valores de pH. A pH = 8.1, el filme es estable durante un periodo de 40 minutos. A pH = 5.8, la monocapa no se encuentra ionizada, pero existen pérdidas de moléculas debido al colapso por nucleación (curva cóncava hacia abajo). A valores de pH = 11.3, o superiores, la curva es convexa (hacia abajo), típica de un filme ionizado e inestable, como consecuencia de su disolución causada por la fuerte interacción de los grupos ionizados con el agua de la subfase. Además, puesto que los filmes completamente cargados son, por lo general, más expandidos que los no ionizados, la disolución es más rápida debido a la

pequeña contribución de las fuerzas de Van der Walls entre las cadenas a la barrera de energía que impide la disolución.

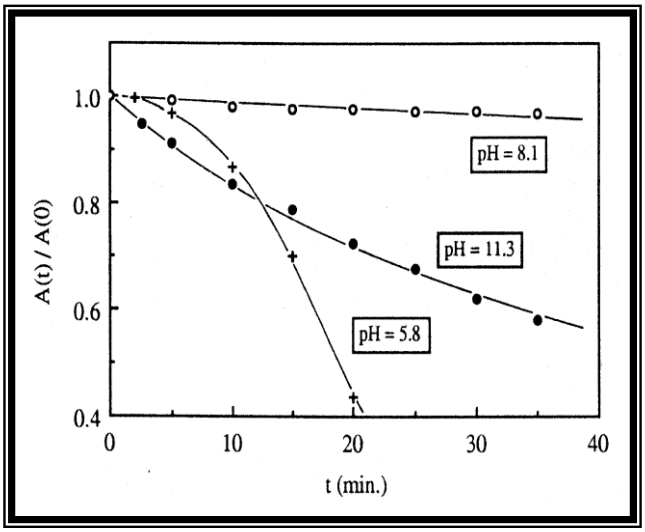


Figura 4.13.- *Curvas de relajación de monocapas de ácido esteárico sobre sustratos de diferente pH y a π = 40 mN/m.*

En los casos en los que la inestabilidad es sólo debida al proceso de colapso, es decir, cuando se trata de monocapas insolubles, la disociación del filme contribuye a la estabilidad del mismo, tal como se observa en la **Figura 4.13**, en la que a pH = 5.8 (en cuyo caso se encuentra no ionizada), es inestable. El hecho de que la estabilidad aumenta con la densidad de carga se debe a dos causas[158]. En primer lugar, las fuerzas electrostáticas existentes dentro de los núcleos colapsados impiden la incorporación a los mismos de más moléculas cargadas, disminuyendo por ello la velocidad de crecimiento de los núcleos. En segundo lugar, las repulsiones electrostáticas entre los núcleos colapsados pueden provocar que algunos abandonen la disolución acuosa, localizándose en el aire y provocando de este modo una disminución del número de núcleos de colapso en la interfase.

4.4.4. Composición de la subfase.

La composición de la subfase ejerce una importante influencia sobre la estabilidad de las monocapas, ya que la variación de la misma va acompañada de modificaciones de las propiedades físicas que influyen en el proceso de desorción (coeficiente de difusión, densidad y viscosidad, principalmente). Por otro lado, la presencia de solutos en la subfase puede dar lugar a la existencia de nuevas interacciones entre la monocapa y el sustrato. Por ejemplo, iones divalentes (Ca^{+2}, Mg^{+2}), en la subfase pueden establecer interacciones electrostáticas con los grupos carboxílicos ionizados de los ácidos grasos, formando un complejo que estabiliza la monocapa[158]. Incluso, cationes monovalentes, como Li^{+} y Na^{+} provocan un aumento de la estabilidad por el mero hecho de que al aumentar la fuerza iónica del sustrato se incrementa el potencial de superficie y la densidad de carga superficial del filme[158], lo que lleva consigo una disminución del número de núcleos de colapso y de su crecimiento, tal como se indicó en el apartado anterior.

La incorporación a la subfase de compuestos no iónicos provoca un aumento de la estabilidad en unos casos, y una disminución de la misma, en otros. Así, polímeros neutros, tales como polivinil pirrolidona y polivinil alcohol, estabilizan las monocapas de ácido esteárico, como consecuencia de que disminuyen la velocidad de colapso[218]. Por el contrario, azúcares, tales como la glucosa y sacarosa, disminuyen la estabilidad de las monocapas de monoglicéridos saturados (monopalmitina y monoestarina), aunque aumentan la de los insaturados (monoleína) en determinadas condiciones. Algo similar sucede con el alcohol etílico disuelto en la subfase[218,219]. Las interacciones entre la monocapa y la subfase son las responsables de estos comportamientos, especialmente cuando las monocapas son de tipo líquido expandido, como las de monoleína, en cuyo caso tales interacciones son importantes y estabilizan el filme.

V. MONOCAPAS MIXTAS.

Las monocapas mixtas, constituidas por dos o más componentes extendidos en la interfase aire/agua, son de gran interés en diversos campos de la ciencia, especialmente en los de la biología (membranas celulares, fluidos pulmonares), la industria de alimentos (emulsiones) o en la tecnología. De modo semejante a los sistemas tridimensionales de mezclas de líquidos o sólidos, las monocapas mixtas proporcionan una valiosa información acerca de la orientación, empaquetamiento e interacciones entre los componentes. En el caso concreto de filmes mixtos constituidos por componentes que se encuentran en las membranas biológicas, el estudio de su comportamiento superficial permite obtener conclusiones acerca de la disposición de tales componentes en la membrana, así como sobre las transiciones de fase de los mismos y sobre las interacciones que se establecen entre ellos. En este sentido, una monocapa mixta constituye un excelente modelo de la membrana celular; la única diferencia estriba en que en esta técnica la bicapa de la membrana biológica está simplificada por una sola monocapa constituida por dos componentes, generalmente. Esta pequeña limitación queda ampliamente superada por la posibilidad de poder cambiar la orientación de las moléculas de la monocapa cuando ésta se somete a la compresión, lo que permite obtener una información adicional acerca de las propiedades físicas de la membrana celular, así como de la naturaleza y mecanismo de interacción que se establece entre los componentes de la misma.

5.1. Miscibilidad de los componentes

A la hora de analizar el comportamiento de una mezcla en fase volumen (disolución, por ejemplo) y en fase superficial (monocapa), existe una notable diferencia, derivada del hecho de que las monocapas no son visibles directamente, en contraste con los correspondientes sistemas

tridimensionales. De esta forma, es imposible distinguir si la monocapa es "homogénea" o "heterogénea" (lo que constituye el criterio de miscibilidad o inmiscibilidad de los componentes), por simple inspección ocular. Incluso, el microscopio electrónico y otros métodos ópticos sólo aportan una información restringida sobre esta cuestión[220]. Recientemente, la aplicación de la microscopía del ángulo de Brewster (BAM) al estudio de sistemas mixtos está contribuyendo a clarificar los problemas de miscibilidad en las monocapas mixtas[221-223].

Tradicionalmente, el test de miscibilidad que se utiliza en el caso de las monocapas se basa en el análisis de los datos obtenidos a partir de las isotermas π-A. Si los componentes de la monocapa mixta son inmiscibles, la extensión de una mezcla de estos compuestos originará "islotes" o núcleos constituidos por un cierto número de moléculas de un componente distribuidos entre los "islotes" del otro. Si estos "islotes" son suficientemente grandes, será posible detectar su presencia por la aparición de fluctuaciones en el potencial de superficie, si bien lo más normal es que se originen "islotes" muy pequeños, conteniendo tan sólo algunos cientos o miles de moléculas. La **Figura 5.1** ilustra esquemáticamente las posibles distribuciones moleculares que pueden resultar de la extensión de una monocapa mixta.

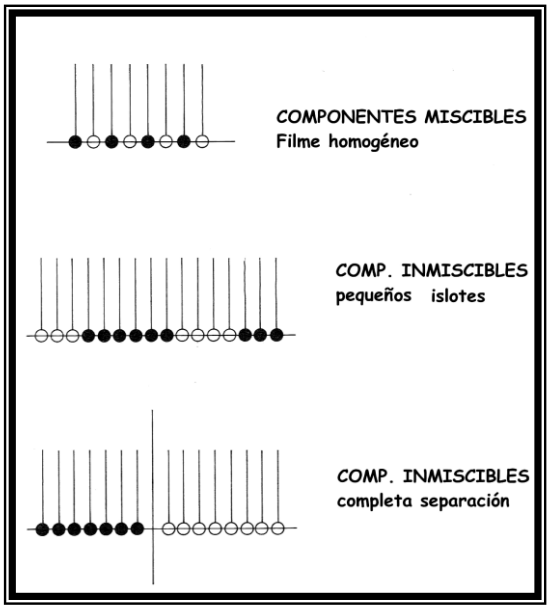


Figura 5.1.- *Posibles distribuciones moleculares resultantes de la extensión de una monocapa mixta.*

Las propiedades de una monocapa en la que los dos componentes son inmiscibles reflejarán las de los componentes separados, de forma que el filme mixto puede considerarse como constituido por dos monocapas separadas, en equilibrio entre sí. En esta situación, cada molécula dentro del "islote" estará rodeada de moléculas de la misma especie, de la misma forma que ocurre en el caso de que cada componente se extendiera por separado. Sólo las moléculas situadas en los bordes de los "islotes" presentarán un entorno diferente, pero su número decrece rápidamente a medida que la superficie se separa en dos fases. Por ello, el área ocupada por la película mixta será las sumas de las áreas de los filmes separados, y la misma consideración se puede aplicar al potencial de superficie o a cualquier otra propiedad de la monocapa mixta, tal como la presión superficial o la viscosidad superficial.

Por lo tanto, se cumplirá que, a una determinada presión superficial, π:

$$A_{1,2} = X_1 \cdot A_1 + X_2 \cdot A_2 \qquad [5.1]$$

O bien: $$A_{1,2} = X_1 \cdot A_1 + (1 - X_1) \cdot A_2 = X_1 (A_1 - A_2) + A_2 \qquad [5.2]$$

en donde $A_{1,2}$ es el área molecular media del filme mixto a una determinada presión (π), es decir, la relación existente entre la superficie ocupada por la monocapa y el número total de moléculas que la integran; X_1 y X_2 son las fracciones molares de los componentes y A_1 y A_2 las áreas moleculares de los componentes puros en sus respectivas monocapas a la misma presión superficial (π) a la que se mide $A_{1,2}$.

De la misma manera, el potencial de superficie o la presión superficial vienen dados por:

$$\Delta V_{1,2} = X_1 \Delta V_1 + X_2 \Delta V_2 \qquad [5.3]$$

$$\Delta \pi_{1,2} = X_1 \cdot \pi_1 + X_2 \cdot \pi_2 \qquad [5.4]$$

mientras que en la medida de la viscosidad superficial, es la fluidez, $\varphi = 1/\eta$, quien obedece estas ecuaciones:

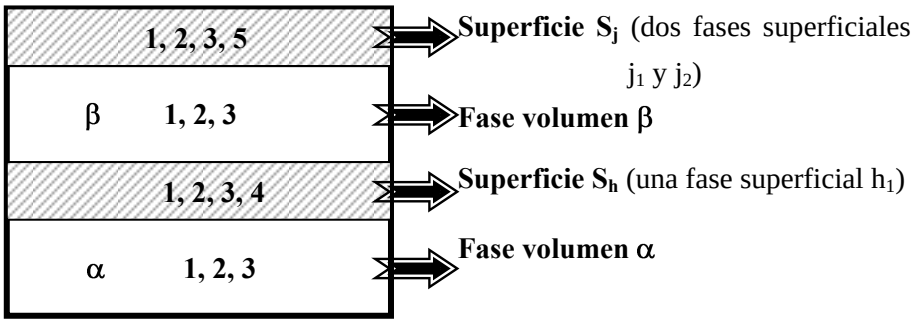
Debe señalarse que estas ecuaciones son válidas siempre que cada molécula posea un entorno idéntico al que tendría en su monocapa pura, de forma que se puedan despreciar las moléculas que se encuentran en las fronteras de los “islotes”.

De acuerdo con la ecuación [5.2], la representación gráfica del área molecular media de la monocapa mixta (o de cualquier otra de las magnitudes antes señaladas), en función de la fracción molar de uno de los componentes, dará lugar a una línea recta, cuya ordenada en el origen representa el área molecular del otro componente.

Ahora bien, tal comportamiento no es exclusivo de una monocapa formada por dos componentes inmiscibles, ya que si son miscibles y se

comportan idealmente (es decir, interaccionan entre sí en la misma medida, por término medio, en que lo hace cada componente por separado) también cumplen las ecuaciones anteriores. Será necesario, por lo tanto, disponer de una información adicional que nos permita definir si la monocapa mixta es una mezcla homogénea ideal o, si por el contrario, está constituida por dos componentes inmiscibles en la interfaz. Una manera de establecer la miscibilidad o inmiscibilidad de los componentes consiste en la aplicación de la regla de las fases de *Defay-Crisp* [224,225], deducida para sistemas bidimensionales. El procedimiento utilizado por Crisp es análogo al empleado por Gibbs para deducir la regla de las fases ordinaria.

5.1.1. Regla de las fases de Crisp: deducción de la misma.



Esquema 5.1. *Deducción de la regla de las fases.*

Sea un sistema, como el representado en el ***Esquema 5.1,*** constituído por dos fases volumen α y β, y dos superficies (o interfases) S_h y S_j, las cuales presentan una fase superficial h_1 y dos fases superficiales j_1 y j_2, respectivamente. Cuando el sistema alcanza el equilibrio se supone que existen tres componentes (1, 2 y 3) presentes en las dos fases volumen y en todas las fases superficiales. En éstas, además, existe un componente (el 4 o el 5) que no se encuentra en la fase volumen. Por lo tanto, el sistema está constituído por un número total de 5 componentes, pertenecientes a dos categorías:

$$C_v = 3\ (1,\ 2\ y\ 3)$$

$$C_s = 2\ (4\ y\ 5)$$

$$C = C_v + C_s = 5$$

en donde C_v representa el número de componentes en fase volumen (también presentes en las fases superficiales), C_s es el número de componentes sólo presentes en las superficies y C es el número total que forman parte del sistema.

Por otra parte, el número de fases del sistema es 5, de las cuales 2 constituyen fases volumen (F_v) y tres son fases superficiales (F_s):

$$F_v = 2\ (\alpha,\ \beta)$$

$$F_s = 3\ (h_1,\ j_1,\ j_2)$$

$$F = F_v + F_s = 5$$

Descrito el sistema, se va a tratar de establecer el número total de variables que caracterizan al mismo, diferenciando las variables correspondientes a las fases volumen de aquellas que son necesarias para caracterizar a las superficies.

5.1.1.1.--<u>Número total de variables en la fase volumen</u>.

Dado que en el sistema existen tres componentes en las dos fases volumen, el número total de variables serán: $X_1^\alpha, X_1^\beta, X_2^\alpha, X_2^\beta, X_3^\alpha, X_3^\beta$; en total, 6, número que viene determinado por el producto:

$$\text{Número variables} = C_v\ F_v = 3 \times 2 = 6 \qquad [5.5]$$

En general, para C_i^v componentes en F_i^v fases volumen:

$$\text{Nº variables en fase volumen: } \sum C_i^v F_i^v \qquad [5.6]$$

5.1.1.2.--Número total de variables en las fases superficiales.

a) *En la superficie S_h*, con una sola fase superficial h_1, el número de variables es: $X_1^{h1}, X_2^{h1}, X_3^{h1}, X_4^{h1}$; en total 4. Esta cifra resulta de multiplicar el número de fases que hay en una superficie S por la suma de (C_v + C_s); es decir: S x nº fases (C_v + C_s). En el caso de la superficie S_h resulta:

$$S_h \times 1 \cdot (C_v + C_s^h) = 1 \times 1 \cdot (3 + 1) = 4 \qquad [5.7]$$

En general, para un número de superficies S_i^{1f}, todas ellas con una sola fase superficial (1f), se tendrá:

$$1 \sum S_i^{1f} \cdot (C_i^v + C_i^{1f}) \qquad [5.8]$$

b) De igual forma, *en la superficie S_j*, en la que existen dos fases superficiales j_1 y j_2, el número total de variables es $X_1^{j1}, X_2^{j1}, X_3^{j1}, X_5^{j1}, X_1^{j2}, X_2^{j2}, X_3^{j2}, X_5^{j2}$; en total 8. Aplicando el mismo criterio de antes, este número resulta de aplicar la siguiente expresión:

$$S_j \times 2 \cdot (C_v + C_s^j) = 1 \times 2 \cdot (3 + 1) = 8 \qquad [5.9]$$

En general, para S_i^{2f} superficies con dos fases superficiales:

$$2 \sum S_i^{2f} (C_i^v + C_i^{2f}) \qquad [5.10]$$

c) En una determinada superficie, todas las fases poseen la misma presión superficial (π), ya que las mismas se encuentran en equilibrio. Ahora bien, cada una de las superficies S_h, S_j... posee una presión superficial que es característica de la misma. Por lo tanto, la presión superficial de cada superficie constituye una variable independiente, expresada como un término energético. Según esto, el número de variables independientes que caracterizan el estado del sistema se incrementará en un número igual al de superficies que constituyen el mismo, es decir, en S_h + S_j

$$S_h + S_j = 1 + 1 = 2 \qquad [5.11]$$

Para un sistema más general, constituído por i superficies, presentando cada una de ellas un determinado número de fases, se tendrá:

$$\sum S_i^{1f} + \sum S_i^{2f} + \sum S_i^{3f} + \ldots \qquad [5.12]$$

En definitiva, el **número total de variables** que definen el estado del sistema propuesto como ejemplo viene dado por la suma de [5.5], [5.7], [5.9] y [5.11], es decir:

$$N = C_v F_v + S_h (C_v + C_s^h) + S_j \times 2(C_v + C_s^j) + S_h + S_j \qquad [5.13]$$

De forma general, sumando [5.6], [5.8], [5.10] y [5.12], se obtiene:

$$N = \sum \left(C_i^v F_i^v \right) + 1 \sum S_i^{1f} \left(C_i^v + C_i^{1f} \right) + 2 \sum S_i^{2f} \left(C_i^v + C_i^{2f} \right) + \sum S_i^{1f} + \sum S_i^{2f} + \ldots \qquad [5.14]$$

Ahora bien, entre este número de variables se pueden establecer determinadas relaciones que permiten reducir el mismo, de modo que se llegue a determinar *el número mínimo* de estas variables que es preciso conocer, es decir, los **grados de libertad (L)** del sistema para que éste quede perfectamente definido. Estas relaciones son las que se exponen a continuación:

5.1.1.3.-Reducción del número de variables.

a)- Composición de las fases.

Cuando el sistema alcanza el equilibrio, en cada fase se pueden establecer las siguientes relaciones:

Fase α: : $X_1^{\alpha} + X_2^{\alpha} + X_3^{\alpha} = 1$

Fase β: : $X_1^{\beta} + X_2^{\beta} + X_3^{\beta} = 1$

Fase h_1: : $X_1^{h1} + X_2^{h1} + X_3^{h1} + X_4^{h1} = 1$

Fase j_1: : $X_1^{j1} + X_2^{j1} + X_3^{j1} + X_5^{j1} = 1$

Fase j_2: : $X_1^{j2} + X_2^{j2} + X_3^{j2} + X_5^{j2} = 1$

En cada fase que constituye el sistema se puede prescindir de una variable; en nuestro caso, se puede prescindir de 5 fracciones molares, tantas como fases existen. Este número resulta de aplicar la siguiente expresión:

$$F_v + \text{Superficies x nº de fases en cada superficie}$$

es decir: $$F_v + S_h \times 1 + S_j \times 2 = 2 + 1 \times 1 + 1 \times 2 = 5 \qquad [5.15]$$

Para un sistema más general, se tendrá:

$$\sum F_i^v + 1 \times \sum S_i^{1f} + 2 \times \sum S_i^{2f} + 3 \times \sum S_i^{3f} + \ldots \qquad [5.16]$$

b)-Condición de equilibrio material.

La condición de equilibrio material entre fases permite establecer las siguientes relaciones para los componentes 1, 2 y 3 presentes en todas ellas:

$$\left.\begin{array}{l} \mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} = \mu_1^{h1} = \mu_1^{j1} = \mu_1^{j2} \\ \mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta} = \mu_2^{h1} = \mu_2^{j1} = \mu_2^{j2} \\ \mu_3^{\alpha} = \mu_3^{\beta} = \mu_3^{h1} = \mu_3^{j1} = \mu_3^{j2} \end{array}\right| \qquad C_v = 3$$

$(F_v - 1)$ $S_h \times 1$ $S_j \times 2$

$F - 1$ (con $F = 5$)

Se puede prescindir de todas las fracciones molares que se encuentran a la derecha de la primera linea vertical, es decir, de 12 variables, número que resulta de aplicar la expresión:

$$C_v (F - 1) = 3 (5 - 1) = 12$$

Para comprender mejor esta reducción de variables, se va a proceder a considerar la misma por separado, es decir, la reducción debida a las fases volumen separada de la debida a las fases superficiales.

b.1. Reducción debida a las fases volumen.

El número de variables a reducir para los componentes que se encuentran en las dos fases volumen α y β es:

$$C_v\,(F - 1) = 3\,(2 - 1) = 3 \qquad [5.17]$$

Para un sistema cualquiera, la expresión general es:

$$\sum C_i^v \times (F_i^v - 1) \qquad [5.18]$$

b.2.. Reducción debida a las fases superficiales.

b.2.1. Componentes presentes en todas las fases.

El número de variables a prescindir en cada fase superficial viene dado por la expresión:

C_v (Superficies x nº de fases en cada superficie)

en nuestro sistema: $C_v\,(S_h \text{ x } 1) + C_v\,(S_j \text{ x } 2) = 3\,(1 \text{ x } 1) + 3\,(1 \text{ x } 2) = 9$ [5.19]

Para un sistema cualquiera:

$$1\sum C_i^v S_i^{1f} + 2\sum C_i^v S_i^{2f} + 3\sum C_i^v S_i^{3f} + \ldots \qquad [5.20]$$

b.2.2. Componentes presentes sólo en las fases superficiales.

Para los componentes 4 y 5, que al alcanzar el equilibrio no están presentes en todas las fases, sino que sólo lo están en las fases superficiales, se puede establecer la siguiente relación:

$$\mu_5^{j1} = \mu_5^{j2}$$

según esta relación se puede prescindir, en nuestro sistema, de 1 variable intensiva.

Al objeto de poder generalizar este resultado, es preciso señalar que sólo es posible establecer relaciones de igualdad de potenciales químicos en superficies con más de una fase superficial, tal como la S_j en nuestro caso, la

cual posee 2 fases superficiales: j_1 y j_2. Si hubiese un conjunto de superficies S_k, S_M, S_N... con tres fases superficiales en cada una de ellas (K_1, K_2, K_3 en la primera; m_1, m_2, m_3, en la segunda, etc) y un componente distinto en cada superficie (componentes 6, 7 y 8 en S_k, S_M, S_N, respectivamente) se tendrá:

$$\left.\begin{array}{l} \mu_6^{K1} = \mu_6^{K2} = \mu_6^{K3} \\ \mu_7^{m1} = \mu_7^{m2} = \mu_7^{m3} \\ \mu_8^{n1} = \mu_8^{n2} = \mu_8^{n3} \\ \mu_c^{F1} = \mu_c^{F2} = \mu_c^{F3} \end{array}\right| \qquad \text{C} = C_i^{3f}$$

en donde C representa el número de componentes i que están presentes sólo en las superficies con 3 fases superficiales. La reducción de variables viene dada por la expresión:

$$C_i^{3f} \text{ [superficie (fases superficiales – 1)]} \qquad [5.21]$$

Por lo que en este caso concreto, en el que existen tres fases superficiales y un componente C_s^{3f} en las mismas:

$$C_s^{3f} S_i^{3f} \cdot (3-1) = 2C_s^{3f} S_i^{3f} = 2 \cdot 1 \cdot 1 = 2 \qquad [5.22]$$

En un sistema cualquiera, la reducción de variables según este criterio es:

$$1\sum C_i^{2f} S_i^{2f} + 2\sum C_i^{3f} S_i^{3f} + 3\sum C_i^{4f} S_i^{4f} + \ldots \qquad [5.23]$$

Aplicando el criterio señalado en [5.21] a nuestro sistema, constituído por la superficie S_h (con una fase superficial) y la superficie S_j (con dos fases superficiales), resulta:

Superficie S_h: $C_s^h S_h (1-1) = 0$

Superficie S_j: $C_s^j S_j (2-1) = C_s^j S_j = 1 \cdot 1 = 1$ [5.24]

De acuerdo con todo lo señalado, el número de variables que se pueden reducir en nuestro sistema viene dado por la suma de [5.15], [5.17], [5.19] y [5.24], es decir:

$$R = F_v + S_h + 2S_j + C_v (F_v - 1) + C_v S_h + 2C_v S_j + C_s^j S_j \qquad [5.25]$$

De forma general, el valor de R se obtiene sumando [5.16], [5.18], [5.20] y [5.23]:

$$R = \sum F_i^v + 1\sum S_i^{1f} + 2\sum S_i^{2f} + \sum C_i^v (F_i^v - 1) + 1\sum C_i^v S_i^{1f} + 2\sum C_i^v S_i^{2f} + \sum C_i^{2f} S_i^{2f} + .. \qquad [5.26]$$

El número de grados de libertad es la diferencia entre N y R (ecuaciones [5.13] y 5.25], es decir:

$$L = N - R = C_v - F_v + S_h (C_s^h - 0) + S_j (C_s^j - 1) \qquad [5.27]$$

Expresión que para un sistema cualquiera se puede generalizar restando [5.26] de [5.14]:

$$L = \sum C_i^v - \sum F_i^v + \sum S_i^{1f} (C_s^{1f} - 0) + \sum S_i^{2f} (C_s^{2f} - 1) + \ldots \qquad [5.28]$$

En la mayoría de los casos, la regla de las fases se limita a una sóla superficie o interfase (como ocurre en las monocapas), en la que pueden existir "q" fases superficiales. Para obtener la ecuación válida aplicable a esta situación se puede partir de la ecuación generalizada [5.28] que, en este caso, quedaría reducida a:

$$L = \sum C_i^v - \sum F_i^v + \sum S_i^q (C_s^q - (q - 1)) \qquad [5.29]$$

Cuando q = 1, esta ecuación corresponde a la [5.28] extendida hasta los tres primeros términos del segundo miembro; si q = 2, el término cuarto de la ecuación [5.28] sería el que habría que considerar (además de los dos primeros que no cambian), y así sucesivamente.

Puesto que se ha considerado la existencia de una sola superficie, $S_i^q = 1$, por lo que la ecuación [5.29] queda de la forma:

$$L = \sum C_i^v - \sum F_i^v + C_s^q - (q - 1) \qquad [5.30]$$

que se suele simplificar en la forma más utilizada:

$$L = C_v + C_s - F_v - (q - 1) \qquad [5.31]$$

o incluso: $$L = C - F_v - (q - 1) \qquad [5.32]$$

en donde L son los grados de libertad del sistema; C es el número total de componentes, tanto los que se encuentran en las fases volumen como en las superficiales y q es el número de fases superficiales existentes en la única superficie que se está consideradando.

Si se tiene en cuenta la presión externa y la temperatura como variables independientes, la ecuación [5.32] se modificaría de la forma:

$$L = C_v + C_s - F_v - (q - 1) + 2 = C - F_v - q + 3 \qquad [5.33]$$

5.1.2. Aplicación de la regla de las fases de Crisp a monocapas en la interfase aire/agua.

5.1.2.1. Monocapas de un solo componente.

Si se extiende una monocapa de un solo componente en la interfase aire/agua (o en la interfase entre dos líquidos puros), se tendrá que:

C_v = 2 (aire/agua)

C_s = 1 (sustancia extendida)

F_v = 2 (aire/agua)

La aplicación de la ecuación [5.31] a este sistema conduce a:

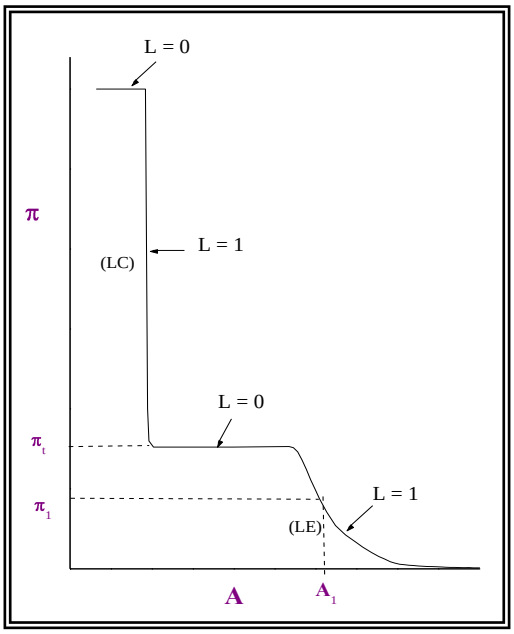
L = 2 – q

Se pueden dar dos situaciones:

A) Si la *monocapa es homogénea*, existe una sola fase superficial (q = 1) (gas, líquido expandido, líquido condensado, etc.) y entonces el sistema presenta tan sólo un grado de libertad (L = 1), de modo que se establece una relación monovariante entre la presión superficial y el área molecular del filme, tal como la que se observa en la isoterma π-A de una monocapa constituída por un solo componente (**Figura 5.2**). En este caso, a cada

presión superficial de la monocapa (π_1) le corresponde una determinada área molecular (A_1) fija.

B) Si la *monocapa es heterogénea*, es decir, si existen dos fases superficiales en equilibrio (gas-líquido expandido, líquido expandido-líquido condensado, etc.), q = 2 y entonces el sistema es invariante (L = 0), por lo que la presión superficial correspondiente a la transición (π_t) permanece constante mientras las dos fases se encuentran en equilibrio, explicándose así la existencia de mesetas (o "plateau") en las curvas π-A. Lo mismo ocurre cuando colapsa la monocapa, en cuyo caso existe una fase volumen adicional (la correspondiente al compusto segregado) y una fase superficial menos, por lo que F_v = 3 y q = 1. La aplicación de la ecuación [5.31] conduce a L = 0.



DPPC
N=4.25 10^{16}
Agua-pH=6
5dpc1.00v
T=20ºC

Figura 5.2.- *Grados de libertad de una monocapa de un solo componente.*

5.1.2.2. *Monocapas de dos componentes.*

La aplicación de la ecuación [5.32] a una monocapa mixta constituída por dos componentes A y B en la interfase conduce a C = 4 (aire, agua y los componentes A y B extendidos en la interfase) y F_v = 2 (aire/agua), de forma que:

$$L = 3 - q$$

Pueden existir tres situaciones:

A) *Componentes miscibles en la monocapa.*

Si los componentes de la monocapa son miscibles, existe una sola fase superficial (q = 1), por lo que resultan dos grados de libertad: presión superficial y composición del sistema. El sistema así constituido resulta ser **bivariante** (L = 2), de modo que se necesita especificar la presión superficial y la composición del sistema para que quede perfectamente definido el estado del mismo. Las isotermas π-A correspondientes a las mezclas presentan una forma similar a la mostrada en la **Figura 5.3**, en la que se pone de manifiesto que el área molecular del filme mixto a una determinada presión (por ej., la correspondiente a la línea de trazos de la figura), varía

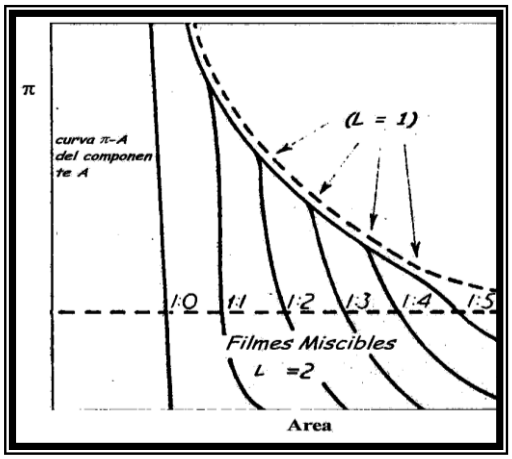


Figura 5.3.- *Isotermas π-A de una monocapa mixta formada por componentes miscibles en la interfase A/W.*

con la composición del mismo. De modo similar, la presión de colapso de los filmes mixtos varía con su composición (L = 2).

Cuando se produce el colapso, pueden darse dos situaciones: que los componentes colapsados sean miscibles en la fase volumen, o que sean inmiscibles. En el primer caso, el diagrama de fases completo resulta ser de la forma representada en la **Figura 5.4-A** [226], en la que la línea ***a*** representa las presiones de colapso de las monocapas mixtas, mientras que la línea ***b*** muestra las presiones superficiales de estos filmes cuando el área por molécula se aproxima a cero, en cuyo caso los valores de estas presiones coinciden con los de la presión de extensión de equilibrio de los filmes mixtos.

Cuando los componentes son inmiscibles en la fase volumen (sólida), las curvas π-A correspondientes a los filmes mixtos exhiben dos etapas de colapso. Las lineas a y b de la **Figura 5.4-B** muestran las presiones de colapso inferior y superior, respectivamente, siendo la última independiente de la composición del filme mixto. La intersección de las dos lineas puede considerarse como un punto de "concolapso" o "eutéctico".

En ambos casos, la región designada por M consiste en una monocapa constituida por los dos componentes miscibles, en la que L = 2, puesto que q = 1 (una sóla fase superficial). En la región designada por L, los dos componentes colapsados se encuentran en fase líquida (volumen), siendo completamente miscibles, por lo que $F_v = 3$ y q = 0, resultando también que L = 2. En la región intermedia L+M, la monocapa mixta (M) se encuentra en equilibrio con los componentes en fase volumen (L), segregados de la misma, por lo que C = 4; $F_v = 3$ (aire, agua y fase volumen de los componentes segregados) y q = 1 (monocapa mixta). En estas condiciones, L = 1. Basta con especificar la presión superficial para que la composición

del filme mixto venga caracterizada por la abcisa correspondiente al punto de intersección de la linea "a" con la presión superficial.

En la situación **B** de la **Figura5.4**, en la que los componentes son miscibles en la monocapa, pero inmiscibles en la fase volumen sólida, en las regiones designadas por (M+S) la monocapa mixta formada por los dos componentes miscibles se halla en equilibrio con la fase volumen (sólida) de uno de ellos, originada por el colapso del filme. En estas condiciones, C = 4; F_v = 3, q = 1, por lo que L = 1. Finalmente, a presiones superficiales superiores a la correspondiente a la de la linea ***b*** de la **Figura 5.4-B**, en cuyo caso los dos componentes expulsados de la monocapa se hallan en fase volumen (sólida), en la que no son miscibles, la aplicación de la regla de las fases indica que se trata de un sistema monovariante (L = 1), ya que C = 4, F_v = 4 (aire, agua y las dos fases sólidas S_1 y S_2) y q = 0.

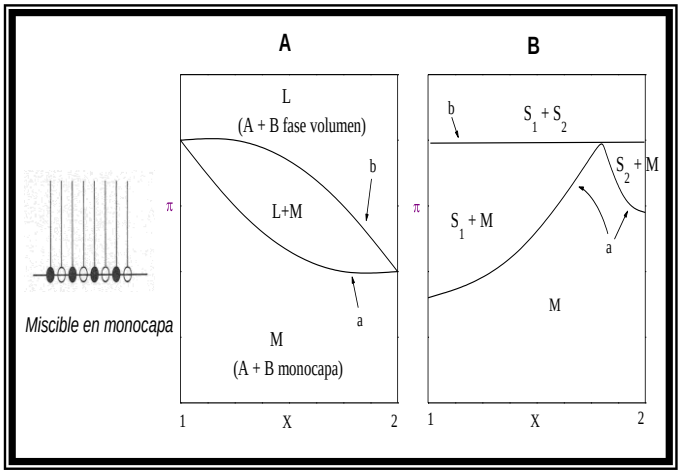


Figura 5.4.- *Diagramas de fases correspondientes al equilibrio entre la monocapa constituída por componentes miscibles y la fase volumen. M: monocapa;* ***L****: fase volumen líquida;* ***S****: fase volumen sólida.*

B) *Componentes inmiscibles en la monocapa.*

Si los componentes son inmiscibles en la monocapa, cada uno de ellos está presente en la superficie en forma de "islotes" separados, por lo que existen dos fases superficiales en equilibrio (q = 2). La aplicación de la ecuación [5.32] conduce a L = 1, de modo que el sistema es **monovariante**: sólo se necesita especificar la presión superficial para que el sistema quede perfectamente definido, ya que en cada fase superficial existe un solo componente al que se le puede aplicar el tratamiento señalado en el apartado A) de la sección 5.1.2.1 (aunque la composición total de la capa superficial se altera, como consecuencia del cambio de las proporciones de las dos fases). En estas condiciones de inmiscibilidad superficial, cada componente colapsa en el filme mixto a la misma presión superficial a la que lo hace cuando forma parte de un filme puro, de modo que se observarán dos colapsos en las isotermas π-A. En la **Figura 5.5-a** se representan las isotermas π-A de mezclas con este comportamiento, mostrando sólo el colapso del componente más fácilmente colapsable (B), el cual tiene lugar a la misma presión superficial, cualquiera que sea la composición de la mezcla. En esta situación, se tiene que C_v = 2 (aire/agua), C_s = 2 (componentes A y B), F_v = 3 (aire, agua y componente B en fase volumen, segregado de la monocapa), de modo que:

$$L = 2 - q$$

Puesto que q = 2 (como corresponde a las dos fases superficiales formadas por A y por B, por ser ambas inmiscibles), resulta que L = 0, es decir, el sistema es invariante, de modo que la presión superficial correspondiente al colapso es independiente de la composición del filme mixto (**Figura 5.5-b**).

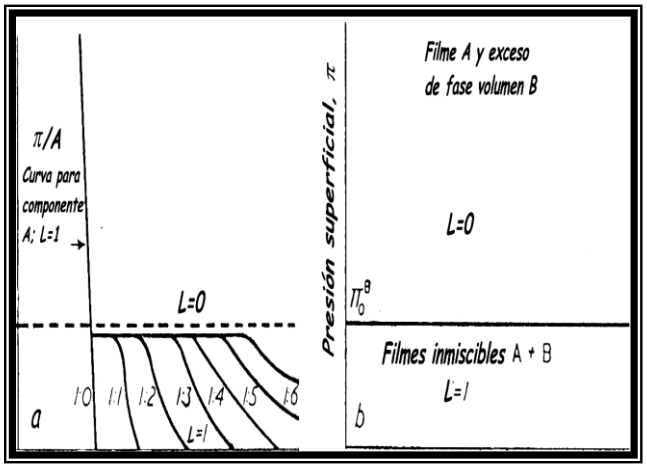


Figura 5.5.- ***a)*** *Expulsión del componente B de la monocapa mixta.* ***b)*** *Diagrama de fases de una monocapa mixta de componentes inmiscibles.*

Cuando se produce el colapso del filme mixto formado por componentes inmiscibles, puede ocurrir que en fase volumen los componentes continúen siendo inmiscibles o, por el contrario, se hagan miscibles. Esta última situación es más bien teórica, ya que no se ha encontrado ningún sistema que obedezca este comportamiento. En este caso, el diagrama de fases obtenido sería similar al de la **Figura 5.6-A**. En las isotermas π-A el componente más fácilmente colapsable se expulsaría de la monocapa a una presión independiente de la composición del filme mixto. El otro componente colapsaría a presiones superficiales variables con la composición de la película, pudiendo originarse un eutéctico.

En el caso más frecuente de que los compoenetes sean inmiscibles tanto en la monocapa como en la fase volumen, el diagrama de fases presenta el aspecto que aparece en la **Figura 5.6-B**. En esta situación, las curvas π-A poseen dos colapsos: uno inferior, correspondiente al componente 1, mostrado en la figura por la línea ***a*** y otro superior, a mayor presión superficial, correspondiente al componente 2 (línea ***b***). Ambos colapsos

tienen lugar a una presión superficial independiente de la composición del filme mixto.

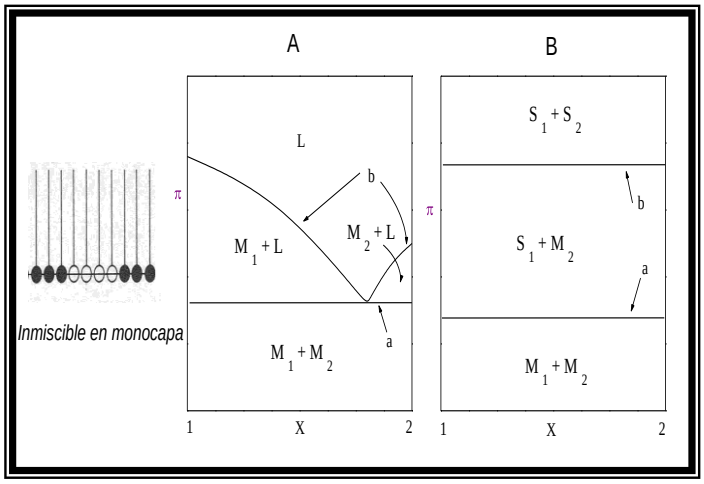


Figura 5.6- *Diagramas de fases de monocapas constituídas por componentes inmiscibles.*

C) <u>*Componentes parcialmente miscibles.*</u>

Por lo general, los componentes de la monocapa no son totalmente inmiscibles en todo el rango de composiciones, sino que suelen mostrar una miscibilidad parcial en un determinado intervalo de concentraciones. En estos casos, cuando la proporción del componente más fácilmente colapsable excede de la composición a la que la mezcla presenta la máxima miscibilidad, las curvas π-A de los filmes mixtos muestran una meseta o "plateau", que corresponde a la expulsión de dicho componente de la monocapa mixta, tal como indica Crisp[225]. Tal es el caso de las mezclas de colesterol-trioleina mostradas en la **Figura 5.7**: cuando la proporción de trioleína es superior a 1:0.4 (colesterol/trioleina), aparece una meseta en las curvas π-A que denota la expulsión del triglicérido a π = 14 mN/m, obteniéndose una situación similar a la de la **Figura 5.5** (componentes inmiscibles). Las mezclas conteniendo una menor proporción de trioleína se

comportan casi como las de la **Figura 5.3**, con presiones de colapso (mostradas por flechas) variables con la composición del filme mixto.

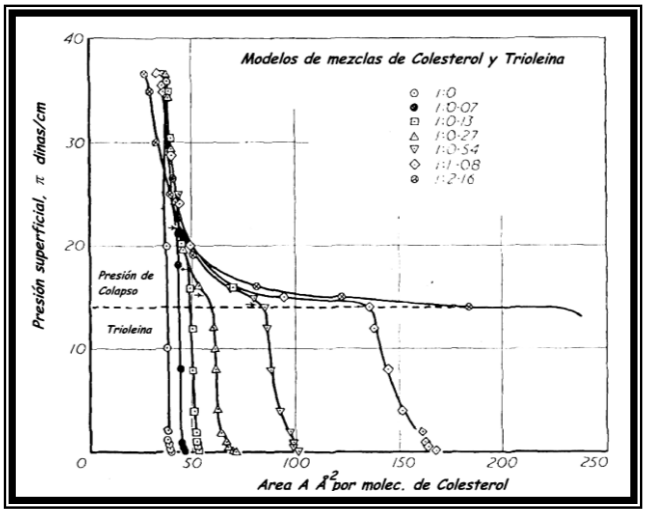


Figura 5.7.- *Filmes mixtos de Colesterol (A) y Trioleina (B) mostrando una miscibilidad parcial.*

La regla de las fases también se puede aplicar a las transiciones de fase existentes en las monocapas mixtas, de modo que la presión de transición sirve para determinar la miscibilidad o inmiscibilidad de los componentes, de la misma forma que se ha utilizado la presión de colapso con la misma finalidad. Así, las curvas π-A de monocapas mixtas constituídas por el hidroxiácido 16 (9-antroiloxi) palmítico (16 AP) y por el ácido palmítico (PA), que aparecen en la **Figura 5.8**, muestran la existencia de diversas transiciones de fase a presiones superficiales variables (en algunos casos) con la composición[227] , tal como se pone de manifiesto de forma más clara en el correspondiente diagrama de fases de la **Figura 5.9**. La primera transición aparece cuando $X_{AP} > 0.3$ y los valores de π correspondientes a la misma varían con la composición del sistema (**línea <u>ae</u>**). La presión superficial correspondiente a la segunda transición (π = 13 mN/m) es independiente de la composición (**línea <u>fg</u>**), desvaneciéndose la misma a

X_{AP} > 0.9. La tercera transición de fases también tiene lugar a presión superficial constante (**línea ij**).

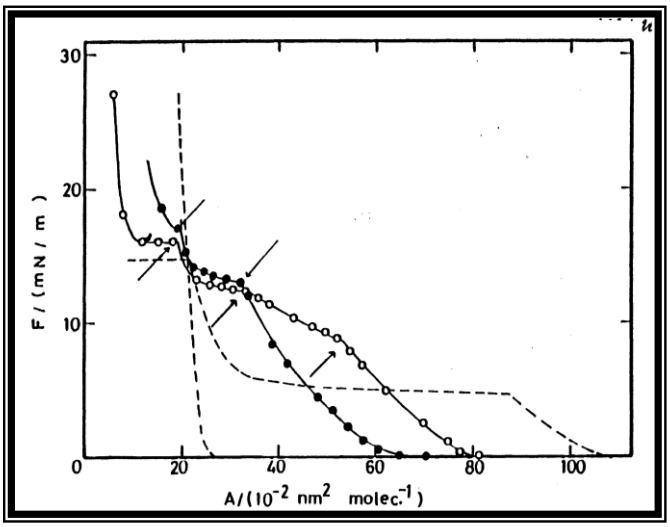


Figura 5.8.- *Curvas π-A de monocapas mixtas de 16AP y PA. Fracción molar de 16AP: ○–○ X_{AP} = 0.5; ●-● X_{AP} = 0.2.*

Teniendo en cuenta que para este sistema C = 4 (aire, agua y los dos componentes del filme mixto), F_v = 2 (aire y agua), la aplicación de la regla de las fases conduce a:

$$q = 3 - L$$

En la región **M**, el número de grados de libertad es L = 2, por lo que q = 1, lo que indica la existencia de una sola fase superficial constituída por la monocapa mixta en la que las moléculas de AP están orientadas horizontalmente. La **línea ae**, para la cual L = 1 y q = 2, muestra el equilibrio entre dos fases superficiales: M y $M_{16AP\cdot}$, en donde $M_{16AP\cdot}$ corresponde a la monocapa formada por moléculas de 16 AP orientadas verticalmente. Por lo tanto, en la región por encima de la **línea ae**, la monocapa constituida por moléculas de 16 AP, orientadas verticalmente, se ha segregado de la monocapa M. La **línea** de trazos **ed** representa la

composición de la monocapa mixta M que coexiste con la monocapa de PA (M_{PA}). A lo largo de la **línea <u>feg</u>**, para la cual L = 0 y q = 3, coexisten tres fases en equilibrio: M, M_{16AP} y M_{PA}; es decir, esta línea indica la separación de fases de la monocapa mixta (**M**), formada por componentes miscibles, y de las dos monocapas inmiscibles, M_{16AP} y M_{PA}. El **punto <u>e</u>** es, por lo tanto, un punto eutéctico bidimensional. La **línea <u>ij</u>** señala el colapso de la monocapa de 16 AP orientada verticalmente, en donde S_{16AP} indica el estado tridimensional del 16 AP; en este caso, L=0 y q = 3, por lo que existen tres fases superficiales en equilibrio: M_{PA}, M_{16AP} y S_{16AP}.

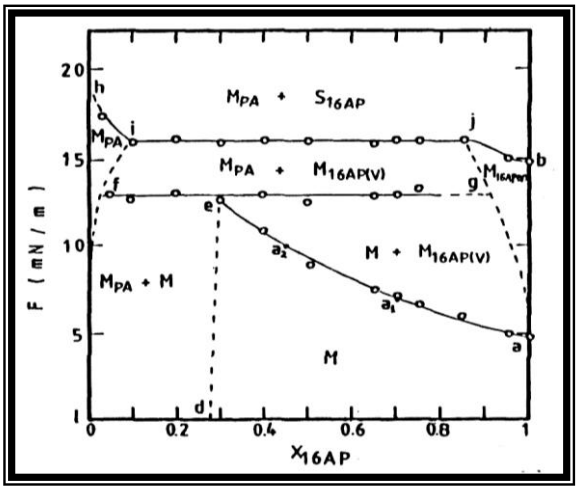


Figura 5.9.- *Diagrama de fases de monocapas mixtas de PA y 16AP.*

5.1.3. Funciones termodinámicas de exceso en monocapas mixtas.

Una vez establecido que los componentes de la monocapa son miscibles, se puede obtener una valiosa información sobre las propiedades del sistema haciendo uso de las **funciones termodinámicas de exceso**, las cuales permiten evaluar de una forma cuantitativa las desviaciones del sistema del comportamiento ideal. Para deducir las propiedades de exceso de una monocapa mixta se sigue el tratamiento de Goodrich[228].

Dada una monocapa extendida sobre una superficie de área σ, la energía libre de Gibbs correspondiente a la misma (cuya expresión general para los sistemas en fase volumen es G = H – TS) debe incluir la contribución debida al trabajo superficial, $W_{sup} = -\gamma\,\sigma$, de modo que viene definida por:

$$G = U + PV - \gamma\,\sigma - TS$$

diferenciado: $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT - \gamma\,d\sigma - \sigma\,d\gamma$ [5.34]

y teniendo en cuenta que $dU = \partial q - \partial W = TdS - (PdV - \gamma\,d\sigma)$

Sustituyendo este valor en [5.34], resulta:

$$dG = VdP - SdT - \sigma\,d\gamma \qquad [5.35]$$

Si se comprime la monocapa (a presión externa y temperatura constante), existe un cambio de tensión superficial (que se traduce en una variación de la presión superficial), de modo que la variación de energía libre que se origina como consecuencia de la compresión es, de acuerdo con [5.35]:

$$dG = -\sigma\,d\gamma \qquad [5.36]$$

Consideremos ahora dos monocapas separadas: una, constituida por n_1 moles de un componente 1, y otra, por n_2 moles de otro componente 2, de forma que $n_1 + n_2 = 1$, es decir, 1 mol de mezcla (esto significa que $n_1 = X_1$ y que $n_2 = X_2$). Cada una de las monocapas ocupa un área molar σ_1 y σ_2, respectivamente, y ambas se encuentran separadas por un hilo de vaselina, que impide su mezcla, pero que permite ajustar sus tensiones superficiales al mismo valor de γ (por lo tanto, se hallan en equilibrio). La energía libre del sistema por mol será:

$$G_{inic} = n_1\mu_1^0 + n_2\mu_2^0$$

en donde μ^o_1 y μ^o_2 son los potenciales químicos de los componentes puros.

Si se elimina el hilo de vaselina y se permite que se mezclen las dos monocapas (a temperatura y presión externa constante), de manera que γ no

varíe (ajustando para ello la barrera móvil), la variación de energía libre correspondiente a este proceso de mezcla vendrá dada por:

$$\Delta G_{mezcla} = G_{final} - G_{inicial} = (n_1\ \mu_1 + n_2\ \mu_2) - (n_1\ \mu^o{}_1 + n_2\ \mu^o{}_2) \qquad [5.37]$$

en donde μ_1 y μ_2 son los potenciales químicos de cada componente cuando forman parte de la monocapa mixta.

Para relacionar ΔG_{mezcla} con cantidades medibles experimentalmente, se puede utilizar la experiencia hipotética que se muestra en la **Figura 5.10**. En lugar de permitir a las monocapas que se mezclen directamente, a temperatura, presión externa y tensión superficial constante, desplazamos hacia atrás la barrera móvil (de forma reversible e isotérmicamente) hasta una distancia del flotador tal que la tensión superficial de la monocapa sea casi igual a la de la subfase (lo que implica que $\pi \approx 0$). Llamamos γ^* a este valor de la tensión superficial. La variación de energía libre correspondiente a este proceso puede obtenerse aplicando la ecuación [5.36] a cada monocapa:

$$\Delta G_{\exp} = -n_1 \int_{\gamma}^{\gamma^*} \sigma_1 d\gamma - n_2 \int_{\gamma}^{\gamma^*} \sigma_2 d\gamma \qquad [5.38]$$

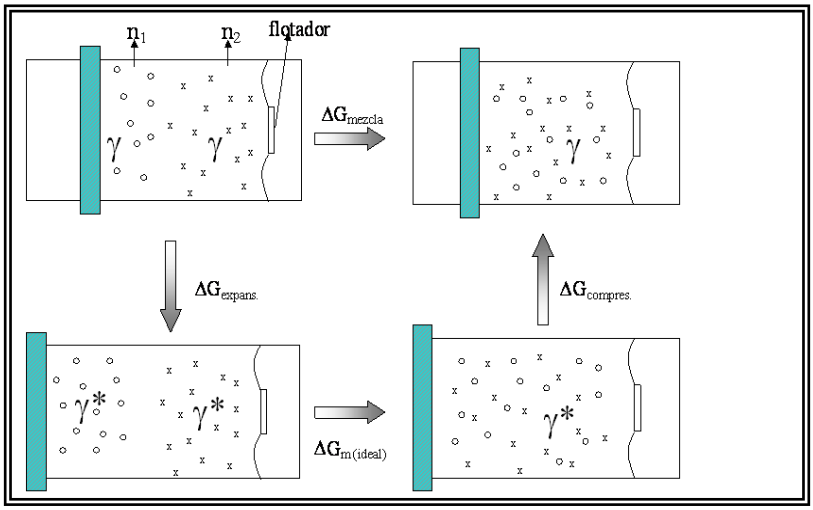


Figura 5.10.- *Experiencias hipotéticas para obtener el valor de ΔG_{exceso}.*

En este estado altamente expandido, las moléculas de los componentes estarán tan alejadas entre sí que cuando se permita su mezcla (al retirar el hilo de vaselina) se puede considerar que la misma es ideal. Para una monocapa mixta ideal, el potencial químico de cada componente en la mezcla viene dado por la misma expresión que la utilizada en fase volumen:

$$\mu_i = \mu^o_i + RT \, Ln \, X_i$$

Aplicando esta expresión a los componentes 1 y 2 y sustituyendo sus valores en [5.37], resulta:

$$\Delta G_{m_{ideal}} = RT \, (n_1 \, Ln \, n_1 + n_2 \, Ln \, n_2) \qquad [5.39]$$

Si una vez que se ha verificado el proceso de mezcla, se comprime la monocapa mixta hasta que alcance la tensión superficial inicial γ, la variación de la energía libre correspondiente a este proceso es:

$$\Delta G_{compr} = -(n_1 + n_2)\int_{\gamma^*}^{\gamma} \sigma_{1,2} \cdot d\gamma = -\int_{\gamma^*}^{\gamma} \sigma_{1,2} d\gamma \qquad [5.40]$$

en la que $\sigma_{1,2}$ es el área que ocupa la monocapa mixta.

Por ser función de estado, $\Delta G_{mezcla} = \Delta G_{exp} + \Delta G_{m_{ideal}} + \Delta G_{compr}$, por lo que sustituyendo los valores obtenidos en [5.38], [5.39] y [5.40], resulta:

$$\Delta G_m = \int_{\gamma}^{\gamma^*} (\sigma_{1,2} - n_1\sigma_1 - n_2\sigma_2) d\gamma + RT(n_1 \cdot Ln \cdot n_1 + n_2 \cdot Ln \cdot n_2) \qquad [5.41]$$

expresión en la que todas las magnitudes del segundo miembro son medibles experimentalmente.

Las funciones de exceso se definen como la diferencia existente entre las funciones reales y las que se originarían si el sistema se comportase como ideal; por lo tanto, sirven para expresar lo que se desvía el sistema del comportamiento ideal. De acuerdo con esto, la energía libre de exceso viene dada por la expresión:

$$\Delta G_{exc} = \Delta G_m - \Delta G_{m_{ideal}} = \int_{\gamma}^{\gamma^*} (\sigma_{1,2} - n_1\sigma_1 - n_2\sigma_2) d\gamma \qquad [5.42]$$

En la experimentación en monocapas es más conveniente trabajar con presiones superficiales (π) en lugar de tensiones superficiales (γ). Puesto que $\pi = \gamma_0 - \gamma$ (γ_0: tensión superficial de la subfase; γ: tensión superficial de la subfase recubierta con la monocapa), resulta que $d\pi = -d\gamma$. Sustituyendo este valor en [5.42], resulta:

$$\Delta G_{exc} = \int_{\pi^*}^{\pi} \left(\sigma_{1,2} - n_1\sigma_1 - n_2\sigma_2 \right) \cdot d\pi \qquad [5.43]$$

Tal como se indicó antes, $n_1 = X_1$ y $n_2 = X_2$. Además, si el área molar σ se sustituye por el área molecular A (σ = A *N*), la ecuación [5.43] se transforma en:

$$\Delta G_{exc} = N \int_{\pi^*}^{\pi} \left(A_{1,2} - X_1 A_1 - X_2 A_2 \right) \cdot d\pi \qquad [5.44]$$

en donde *N* es el número de Avogadro.

El límite inferior de integración, π^*, representa la presión superficial a la que los componentes del filme se mezclan de forma ideal para originar una monocapa mixta[229]. En la mayoría de los casos, este valor corresponde al punto de las isotermas π-A en el que la presión superficial comienza a elevarse significativamente[230]. En el caso de filmes coherentes no se comete demasiado error al considerar el valor de π^* cómo cero[231].

Si la monocapa mixta se comporta de forma ideal, $\Delta G_{exc} = 0$, por lo que, de acuerdo con la ecuación [5.44]:

$$A_{1,2} = X_1A_1 + X_2A_2$$

expresión que también se cumple cuando los componentes son inmiscibles, tal como se indicó anteriormente.

Si los valores de ΔG_{exc} correspondientes a las diferentes mezclas se desvían del valor cero, significa que existen desviaciones del comportamiento ideal, tanto más acusadas cuanto mayor es la desviación. Cuando $\Delta G_{exc} < 0$, las interacciones entre los componentes son de naturaleza

atractiva, de modo que las atracciones moleculares entre ellos son superiores a las existentes si se comportasen de forma ideal (en cuyo caso serían iguales a las de los componentes puros). Por el contrario, valores de $\Delta G_{exc}>0$ son indicativos del predominio de repulsiones entre los componentes o de que las atracciones entre ellos cuando están mezclados son inferiores a las existentes entre los componentes puros.

Conociendo los valores de ΔG_{exc} a diferentes temperaturas se pueden hallar los valores de ΔS_{exc} y de ΔH_{exc}. El primero de ellos, utilizando la ecuación de Gibbs-Helmholtz aplicada a sistemas bidimensionales:

$$\Delta S_{exc} = \left[-\frac{\delta \Delta G_{exc}}{\delta T} \right]_n - A_{exc} \frac{d\gamma}{dT} \qquad [5.45]$$

en donde el área de exceso es: $A_{exc} = A_{1,2} - X_1 A_1 - X_2 A_2$, y γ es la tensión superficial del agua de la subfase. El segundo término de la ecuación [5.45] es, por lo general, del orden del 10% del primero[230], por lo que en algunos cálculos es ignorado[232].

El valor de ΔH_{exc} se obtiene, una vez conocidos ΔG_{exc} y ΔS_{exc}, a partir de la clásica relación termodinámica: $\Delta G_{exc} = \Delta H_{exc} - T\Delta S_{exc}$

5.1.4. Interacciones en monocapas mixtas.

Como se ha señalado, el incumplimiento de ecuaciones tales como la [5.1] o la existencia de valores de ΔG_{exc} diferentes de cero, indica la existencia de desviaciones del comportamiento ideal, debido a algún tipo de interacción molecular.

Se puede obtener una cierta información sobre la magnitud de la interacción existente entre los componentes determinando el área molecular parcial de los mismos y comparándola con la que ocupan estos componentes

cuando se encuentran puros. Existen varios procedimientos para conseguir esto.

5.1.4.1. Procedimientos para determinar el área molecular parcial.

1. Método de la presión de colapso.

Este procedimiento fue propuesto por Crisp[225] y sólo es válido cuando los componentes son miscibles en fase superficial e inmiscibles en fase volumen (**Figura 5.4-B**). En esta situación, el componente más fácilmente colapsable (por ejemplo el B) se expulsa de la monocapa a presiones superficiales que varían con la composición, formando una fase volumen separada de la monocapa mixta. En el equilibrio correspondiente al colapso se cumple que:

$$\mu_B^m = \mu_B^v \qquad [5.46]$$

en donde μ_B^m es el potencial químico del componente B en la monocapa y μ_B^v el que posee en fase volumen.El primero de ellos es una función de la composición y de la presión superficial [225]:

$$\mu_B^m = \mu_B^* + KT \cdot Ln(\gamma_B X_B) + \pi_{c(m)} \hat{A} \qquad [5.47]$$

siendo μ_B^* el potencial químico de B en su estado normal, γ_B su coeficiente de actividad, $\hat{A}$ su área molecular parcial y $\pi_{c(m)}$ la presión superficial del filme mixto a la que se expulsa tal componente (presión de colapso del filme mixto).

Por otra parte, el potencial químico de B en fase volumen (sólida o líquida) viene dado por la expresión:

$$\mu^v_B = \mu^o_B + KT\ Ln\ a^v_B = \mu^o_B \qquad [5.48]$$

puesto que la actividad de B en la fase sólida o líquida (a^v_B) puede considerarse igual a 1.

Sustituyendo las ecuaciones [5.47] y [5.48] en la [5.46], resulta:

$$\mu^*_B + KT\ Ln\ (\gamma_B\ X_B) + \pi_{c(m)}\ \hat{A} = \mu^o_B \qquad [5.49]$$

Si se tiene en cuenta que tanto μ^*_B como μ^o_B presentan valores constantes, diferenciando, se obtiene:

$$\hat{A} = -\ KT\ dLn\ X_B/d\pi_{c(m)} - KT\ dLn\ \gamma_B/d\pi_{c(m)} \qquad [5.50]$$

De acuerdo con la ecuación [5.50], si el coeficiente de actividad se mantiene constante, la representación gráfica de Ln X_B frente a $\pi_{c(m)}$ conduce a una línea recta cuya pendiente permite conocer el valor de $\hat{A}$ (pendiente = $\hat{A}/KT$).

Si el valor del área molecular parcial del componente B coincide (o es muy próxima) con el del área molecular del componente puro, indica que aquél ocupa en el filme mixto la misma área que cuando se encuentra puro, comportándose de forma ideal. Por el contrario, si $\hat{A}$ es menor que A_0, existirá una condensación superficial y si $\hat{A} > A_0$, se tratará de una expansión.

El tratamiento que se acaba de señalar sólo es válido cuando $X_B \rightarrow 1$. En efecto, despejando el valor de $d\pi_c$ en la ecuación [5.50] e integrando (en el supuesto de que γ_B sea constante), se obtiene:

$$\int_{\pi_{c\cdot(B)}}^{\pi_{c\cdot(m)}} d\pi_c = -\frac{KT}{\hat{A}} \cdot \int_1^{X_B} \cdot dLn \cdot X_B$$

$$\pi_{c(m)} = \pi_{c(B)} - \frac{KT}{\hat{A}} Ln \cdot X_B \qquad [5.51]$$

en donde $\pi_{c(m)}$ es la presión de colapso de la monocapa mixta (de composición X_B) y $\pi_{c(B)}$ es la presión de colapso de la monocapa constituída sólo por el componente B puro, (el más fácilmente colapsable). La ecuación [5.51] sólo es válida si $X_B \rightarrow 1$, puesto que si $X_B \rightarrow 0$, $\pi_{c(m)} \rightarrow \infty$, lo que es inconsistente con la realidad, puesto que debe esperarse que si $X_B = 0$ (es decir en la monocapa sólo existe componente A), la presión de colapso de la

monocapa debe ser igual a la de colapso del componente A, más estable: $\pi_{c(m)} = \pi_{c(A)}$.

2. Método de la tangente.

Otro procedimiento para calcular el área molecular parcial de un componente de la mezcla consiste en representar gráficamente el área molecular media ($A_{1,2}$) ocupada por el filme mixto en función de la fracción molar de uno de los componentes. Las intersecciones con los ejes $X_1 = 0$ y $X_2 = 0$ de la tangente trazada en cualquier punto de la linea obtenida proporcionan los valores de las áreas moleculares parciales de cada componente. En efecto, si se diferencia la ecuación general [5.1], correspondiente a una monocapa mixta, resulta:

$$dA_{1,2} = X_1\, d\hat{A}_1 + \hat{A}_1\, dX_1 + X_2 d\, \hat{A}_2 + \hat{A}_2\, dX_2 \qquad [5.52]$$

y según la ecuación de Gibbs-Duhem, que para áreas toma la forma:

$$X_1\, d\hat{A}_1 + X_2 d\, \hat{A}_2 = 0$$

se obtiene:

$$dA_{1,2} = \hat{A}_1\, dX_1 + \hat{A}_2\, dX_2 \qquad [5.53]$$

y puesto que $dX_1 = -\, dX_2$ (ya que $X_1 + X_2 = 1$), resulta:

$$dA_{1,2} = \hat{A}_1\, dX_1 - \hat{A}_2\, dX_2 \qquad [5.54]$$

O bien

$$dA_{1,2}/dX_1 = (\hat{A}_1 - \hat{A}_2) \qquad [5.55]$$

ecuación que corresponde a la pendiente (en cada punto) de la curva obtenida al representar el área molecular media de la monocapa mixta en función de la fracción molar del componente 1 (**Figura . 5.11**). Para la tangente en el punto 0 ($X_1 = 0.3$), se tiene:

$$AB = AC - BC \qquad [5.56]$$

siendo $AC = A_{1,2}$ (área molecular media correspondiente al punto 0), y BC: (relación trigonométrica correspondiente al triángulo OBC)

$$BC = X_1\ dA_{1,2}/dX_1$$

Sustituyendo en [5.56], resulta:

$$AB = A_{1,2} - X_1\ dA_{1,2}/dX_1 \qquad [5.57]$$

y sustituyendo en la ecuación [5.57] el valor de $A_{1,2}$ deducido de la ecuación [5.2] y el de $dA_{1,2}/dX_1$ de la ecuación [5.55] resulta:

$$AB = \hat{A}_2 \qquad [5.58]$$

Por lo tanto, la intersección de la tangente a la curva con el eje $X_1 = 0$ (o $X_2 = 1$) permite calcular el área molecular parcial del componente 2.

Del mismo modo, la intersección de la tangente con el eje $X_1 = 1$ proporciona el valor del área molecular parcial del componente 1, puesto que, de acuerdo con la **Figura 5.11,** se tiene:

$$DF = DE + EF = (AB + BC) + EF \qquad [5.59]$$

y teniendo en cuenta que:

$$AB = \hat{A}_2 \qquad [5.60]$$

$$BC = X_1\ dA_{1,2}/dX_1 \qquad \text{(Triángulo OBC)}$$

$$EF = (1 - X_1)\ dA_{1,2}/dX_1 \qquad \text{(Triángulo OEF)}$$

Sustituyendo estos valores en [5.59] y teniendo en cuenta el resultado de [5.55], se obtiene:

$$DF = \hat{A}_1 \qquad [5.61]$$

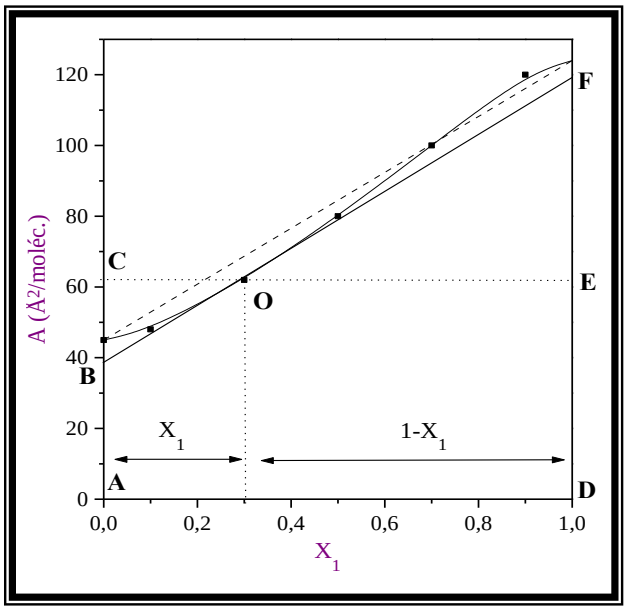


Figura 5.11.- *Método de la tangente para determinar las áreas moleculares parciales de los componentes en una monocapa mixta.*

5.1.4.2. Parámetros de interacción.

Otra forma de conocer el grado de interacción que se produce entre los componentes miscibles de una monocapa mixta consiste en determinar el valor de ciertos parámetros de interacción definidos por algunos autores. Uno de ellos, quizá el más utilizado, es el propuesto por Joos[233], basado en el siguiente tratamiento termodinámico: cuando se produce el colapso de una monocapa mixta de composición X_1^m ,en la que los componentes son miscibles tanto en fase superficial como en fase volumen, para cualquier componente (por ejemplo, el 1) se cumple que:

$$\mu_1^m = \mu_1^v \qquad [5.62]$$

es decir, en el equilibrio que se establece cuando colapsa la monocapa mixta, el potencial químico de cualquier componente es igual en la monocapa que en la fase volumen colapsada.

En la fase volumen se cumple:

$$\mu_1^{v} = \mu_1^{o(v)} + KT\ Ln\ X_1^{(v)} \qquad [5.63]$$

en donde $\mu_1^{o(v)}$ es el potencial químico del componente 1 en el estado normal (en fase volumen) y $X_1^{(v)}$ es su fracción molar en dicha fase.

En la monocapa, el potencial químico viene dado, según Defay y Prigogine[224], por la expresión:

$$\mu_1^{m} = \mu_1^{o(m)} + KT\ Ln\ \gamma_1\ X_1^{m} + \pi_{c(m)}\ \hat{A}_1 \qquad [5.64]$$

siendo $\mu_1^{o(m)}$ el potencial químico del componente 1 en su estado normal (en fase superficial) y $\hat{A}_1$ el área molecular parcial de tal componente en la monocapa mixta. $\pi_{c(m)}$ representa la presión de colapso de la monocapa mixta. Sustituyendo [5.63] y [5.64] en [5.62], resulta:

$$\mu_1^{o(m)} + KT\ Ln\ \gamma_1\ X_1^{m} + \pi_{c(m)}\ \hat{A}_1 = \mu_1^{o(v)} + KT\ Ln\ X_1^{(v)} \qquad [5.65]$$

Si se aplica el razonamiento anterior al componente puro 1 (en cuyo caso $X_1 = 1$ y $\gamma_1 = 1$) cuando colapsa, las ecuaciones [5.63] y [5.64] se transforman en:

$$\mu_1^{v} = \mu_1^{o(v)} \qquad [5.66]$$

$$\mu_1^{m} = \mu_1^{o(m)} + \pi_{c(1)}\ A^{o}_1 \qquad [5.67]$$

y teniendo en cuenta la condición de equilibrio en el colapso ($\mu_1^{v} = \mu_1^{m}$), resulta:

$$\mu_1^{o(v)} = \mu_1^{o(m)} + \pi_{c(1)}\ A^{o}_1 \qquad [5.68]$$

en donde $\pi_{c(1)}$ es la presión de colapso del componente puro 1.

Sustituyendo la ecuación [5.68] en la [5.65], resulta:

$$\mu_1^{o(m)} + KT\ Ln\ \gamma_1\ X_1^{m} + \pi_{c(m)}\ \hat{A}_1 = \mu_1^{o(m)} + \pi_{c(1)}\ A^{o}_1 + KT\ Ln\ X_1^{(v)} \qquad [5.69]$$

Si los componentes de la monocapa mixta se comportan idealmente, se tiene que: $\hat{A}_1 = A^o_1$; es decir, el área molecular parcial del componente 1 en la monocapa mixta coincide con el área molecular de este componente cuando está puro. Teniendo esto en cuenta, la ecuación [5.69] se puede poner de la forma:

$$KT \text{ Ln } X_1^{(v)} = KT \text{ Ln } \gamma_1 X_1^m + A^o_1 (\pi_{c(m)} - \pi_{c(1)}) \qquad [5.70]$$

y despejando X_1^v:

$$X_1^v = \gamma_1 X_1^m \exp (\pi_{c(m)} - \pi_{c(1)}/KT) A^o_1 \qquad [5.71]$$

de forma similar, para el componente 2, se tendrá que:

$$X_2^v = \gamma_2 X_2^m \exp (\pi_{c(m)} - \pi_{c(2)}/KT) A^o_2 \qquad [5.72]$$

recordando que $X_1^v + X_2^v = 1$, resulta:

$$1 = \gamma_1 X_1^m \exp (\pi_{c(m)} - \pi_{c(1)}/KT) A^o_1 + \gamma_2 X_2^m \exp (\pi_{c(m)} - \pi_{c(2)}/KT) A^o_2 \qquad [5.73]$$

En el supuesto de que los componentes se comporten de forma ideal, los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 se pueden igualar a la unidad y, en estas condiciones, la aplicación de la ecuación [5.73] conduce a una curva ideal de $\pi_{c(m)}$ frente a X_1 (o frente a X_2). Si esta curva ideal no coincide con la experimental será una evidencia de la existencia de interacciones entre los componentes, diferentes a las existentes entre los mismos en su estado puro. Es decir, se trata de un sistema con desviaciones del comportamiento ideal, en el que los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 son diferentes de la unidad. Estos coeficientes están relacionados con un parámetro de interacción ξ según la ecuación:

$$\gamma_1 = \exp [\xi (X_2^m)^2] \qquad [5.74]$$

$$\gamma_2 = \exp [\xi (X_1^m)^2] \qquad [5.75]$$

Por otra parte, los coeficientes γ_1 y γ_2 están relacionados entre sí por la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$X_1^m \, dLn\, \gamma_1 + X_2^m \, dLn\, \gamma_2 = 0 \qquad [5.76]$$

de modo que el parámetro de interacción en el colapso puede calcularse a partir de las ecuaciones [5.74], [5.75] y [5.76].

La energía de interacción del sistema, ΔE, está definida por:

$$\Delta E = E_{1,2} - \left[\frac{E_{1,1} + E_{2,2}}{2} \right] \qquad [5.77]$$

siendo $E_{1,2}$ la energía existente entre una molécula 1 y otra 2.

El conocimiento del parámetro ξ permite calcular la energía de interacción, ya que están relacionados entre sí por medio de la expresión:

$$\Delta E = \frac{\xi \cdot K \cdot T}{z \cdot L} \qquad [5.78]$$

En el caso de que los dos componentes de la monocapa mixta se encuentren densamente empaquetados formando una red hexagonal, de modo que cada molécula de un componente se encuentre rodeada por otras seis del otro, el valor de zL es 6[234-237].

Este tratamiento puede aplicarse si no existe una gran diferencia de tamaño entre los dos componentes. Si esto ocurre, el empaquetamiento es no hexagonal y varía con la composición del sistema mixto[238].

Un procedimiento alternativo para caracterizar las interacciones que tienen lugar en monocapas mixtas consiste en utilizar la aproximación desarrollada por Goodrich[228] y por Pagano y Gershfeld[229] en la que la energía libre de exceso se calcula de acuerdo con la relación antes vista [5.44]:

$$\Delta G_{exc.} = N \int_0^{\pi} A_{1,2} d\pi - X_1 \int_0^{\pi} A_1 \cdot d\pi - X_2 \int_0^{\pi} A_2 \cdot d\pi$$

en donde $A_{1,2}$ es el área molecular media ocupada por el filme mixto y A_1 y A_2 son las áreas moleculares de los filmes puros.

Los valores del parámetro de interacción (α), a diferentes presiones superficiales, así como las correspondientes energías de interacción (Δh) pueden calcularse a partir de las ecuaciones:

$$\alpha = \frac{\Delta G_{exc}}{RT(X_1 X_2^2 + X_2 X_1^2)} \qquad [5.79]$$

$$\Delta h = \frac{R \cdot T \cdot \alpha}{z \cdot L} \qquad [5.80]$$

VI. BIBLIOGRAFIA

1.- W.D. Harkins- En "*The Physical Chemistry of Surface Films*". Reinhold Publ. Corp. New York. **1952**. p.44-45

2.- W.D. Harkins- *J. Chem. Phys. 9*, 552 (**1941**)

3.- W. B. Hardy -*Proc. Roy. Soc. A 86*, 634 (**1911**); *ibid* 303 (**1913**)

4.- D.G. Dervichian- *Nature 144*, 629 (**1939**)

5.- D.G. Dervichian- *J. Chim. Phys. 37*, 110 (**1940**)

6.- A.L. Meader Jr.,- D.W. Criddle- *J. Colloid Sci. 8*, 170 (**1953**)

7.- G.L. Gaines Jr.- En "*Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*". I. Prigogine, ed. Interscience Publ. New York. **1966**. p.136.

8.- N.K. Adam- En "*The Physics and Chemistry of Surfaces*". Oxford Univers. Press. London. **1941** p. 93

9.- D.J. Crisp- En "*Surface Phenomena in Chemistry and Biology*". J.F. Danielli, K.G.A. Pankhurst, eds. Pergamon Press. London. **1958.** p 23-54.

10.- T. Isemura; H. Hotta; S. Otsuka- *Bull. Chem. Soc. Japan 27*, 93 (**1954**).

11.- F.H. Muller- *Z. Elektrochem. 59*, 312 (**1955**).

12.- J. Parker; J.L. Schereshefsky- *J. Phys. Chem. 58*, 850 (**1954**).

13.- E. Gorter; F. Grendel- *Trans. Faraday Soc. 22*, 477 (**1926**).

14.- H.B. Bull- *J. Biol. Chem. 125*, 585 (**1938**).

15.- S. Ställberg ; T. Teorell- *Trans. Faraday Soc. 35*, 1413 (**1939**).

16.- M. Muramatsu; H. Sobotka- *J. Phys. Chem. 66*, 1918 (**1962**).

17.- H.J. Trurnit- *J. Colloid Sci. 15*, 1 (**1960**).

18.- M. Muramatsu; H. Sobotka- *J. Colloid Sci. 18*, 625 (**1963**); *ibid 18*, 636 (**1963**).

19.- J. Miñones; S. García; P. Sanz- *Anal. R. Soc. Fis. Quim. 67*, 115 (**1971**).

20.- J. Miñones; E. Iribarnegaray; S. García; P. Sanz- *Kolloid z.u.z. Polymere.250*,318 (**1972**).

21.- H.B. Bull- *J. Am. Chem. Soc. 67*, 4 (**1945**).

22.- S.C. Ellis; K.G.A. Pankhurst- *Trans. Faraday Soc. 50*, 82 (**1954**).

23.- D.A. Cadenhead; F. Müller-Landau- *J. Colloid Interface Sci. 49*, 131 (**1974**).

24.- D.A. Cadenhead- En "*Structure of Biological Membranes".* S. Abramsson, I. Pascher, eds. Plenum Publis. Corp., New York. **1976.** p.63-83.

25.- B. Asgharian; D.A. Cadenhead- *J. Colloid Interface Sci. 34*, 522 (**1990**).

26.- M. Lindén; J. B. Rosenholm- *Langmuir 11*, 4499 (**1995**).

27.- M. Banville; G. Albinet; J. L. Firpo- *J. Chimie Physique 83*, 511 (**1986**).

28.- P. Lo Nostro; G. Gabrielli- *Langmuir 9*, 3132 (**1993**).

29.- J.J. Betts; B.A. Pethica- *Trans. Faraday Soc. 52*, 1581 (**1956**).

30.- J.G. Petrov; H. Kuhn; D. Möbius- *J. Colloid Interface Sci. 72*, 213 (**1992**).

31.- M. Bardosova; R.H. Tredgold; Z. Ali-Adib- *Langmuir 11*, 1273 (**1995**).

32.- J. Miñones; O. Conde- *Anal. Quim. 82*, 52 (**1986**).

33.- N.K. Adam- *Proc. Roy. Soc. (London) A. 103*, 687 (**1923**).

34.- N.K. Adam; G. Jessop- *Proc. Roy. Soc.(London) 112*, 362 (**1926**).

35.- N.K. Adam; I.W.W. Dyer- *Proc. Roy. Soc.(London) 106*, 694 (**1924**).

36.- N.K. Adam- *Proc. Roy. Soc. (London) A. 101*, 452 (**1922**).

37.- D.S. Hunter; G.T. Barnes; J. S. Godfrey; F. Grieser- *J. Colloid Interface Sci. 138*, 307 (**1990**).

38.- L.E. Copeland; W.D. Harkins- *J. Am. Chem. Soc***.** *64*, 1600 (**1942**).

39.- N.K. Adam; J.F. Danielli; H. Harding- *Proc. Roy. Soc. (London) A 147*, 491 (**1934**).

40.- A.E. Alexander; J. H. Schulman- *Proc. Roy. Soc.(London) A 161*, 115 (**1937**).

41.- G. Gabrielli; A. Nicolai; L. Dei- *Colloid Polym. Sci. 264*, 972 (**1986**).

42.- D.G. Dervichian- *J. Chem. Phys. 7*, 931 (**1939**).

43.- D.R. Merker; B.F. Daubert- *J. Am. Chem. Soc. 86*, 1009 (**1964**).

44.- M. Ruiz Domínguez; J. M. Rodriguez Patino- *J. Colloid Interface Sci. 218*, 369 (**1999**).

45.- N.K. Adam- *Proc. Roy. Soc. (London) A 140*, 223 (**1933**).

46.- N.K. Adam- *Proc. Roy. Soc. (London) A 119*, 628 (**1928**).

47.- N.K. Adam- *Proc. Roy. Soc. (London) A 103*, 676 (**1923**).

48.- N.K. Adam- *Proc. Roy. Soc. (London) A 101*, 452 (**1922**).

49.- H.P. Pommier; J. Baril; I. Gruda; R. M. Leblanc- *Canad. J. Chem. 57*, 1377 (**1979**).

50.- J.H. Steven; R. A. Hann; W. A. Barlow; T. Laird- *Thin Solid Films 99*, 71 (**1983**).

51.- T. Kato; K. Seki; R. Kaneko- *J. Colloid Interface Sci*. *109*, 77 (**1986**); *Colloid Polym. Sci. 268*, 934 (**1990**).

52.- M.C. Phillips- En "*Progress in Surface and Membrane Science*". J. F. Danielli; M. D. Rosenberg; D. A. Cadenhead, eds. Academic Press, London. **1972.** Vol. 5. p. 139.

53.- B.A. Pethica- En "*Structural and functional aspects of lipoproteins in living systems*". E. Tria; A.M. Scance,eds. Academic Press. London. **1969.** p. 37-72.

54.- D. A. Cadenhead- En "*Recent Progress in Surface Science*". J.F. Danielli; A.C. Riddiford; M.D. Rosenberg, eds. Academic Press. London. **1970**. Vol. 3. p. 181-192.

55.- L.L.M. Van Deenen; U. M.T. Houtsmuller; G.H. de Haas; E. Mulder- *J. Pharmacy Pharmacol. 14*, 429 (**1962**).

56.- M.C. Phillips; D. Chapman- *Biochim. Biophys. Acta 163*, 301 (**1968**).

57.- B. Maggio; F. Cumar; R. Caputto- *Biochem.J. 171*, 559 (**1978**); *Biochim. Biophys. Acta 650*, 69 **(1981**).

58.- S. Johnston; D. Chapman- *Biochim. Biophys. Acta 937*, 10 (**1988**).

59.- M.A. Perillo; R.K.Yu; B. Maggio- *Biochim. Biophys. Acta 1193*, 155 (**1994**).

60.- M.Casas; J. Miñones; O. Conde; E. Iribarnegaray- *Anal. Quim. 88*, 23 (**1992**).

61.- O. Rosenhein; H. King- *Ann. Review Biochem. 87* (**1934**).

62.- H. Yamauchi; Y. Takao; M. Abe; K. Ogino- *Langmuir 9*, 300 (**1993**).

63.- H.E. Ries; H. Swift- *Colloids Surf. 40*, 145 (**1989**).

64.- P. Baglioni; G. Cestelli; L. Dei; G. Gabrielli- *J. Colloid Interface Sci. 104*, 143 (**1985**).

65.- G.T. Barnes; K. J. Bacon; J. M. Ash- *J. Colloid Interface Sci. 76*, 263 (**1980**).

66.- E. Takano; Y. Ishida; M. Iwahashi; T. Araki; K. Iriyama- *Langmuir 13*, 5782 (**1997**) .

67.- P. Ekwall; R. Ekholm; A. Norman- *Acta Chem. Scand. 2*, 703 (**1957**).

68.- J. Miñones; S. García; P. Sanz- *Anal. Fis. Quim. 63(B)*, 833 (**1967**); J. Colloid Interface Sci. 26, 518 (**1968**).

69.- M. J. Galvez-Ruiz; M. A. Cabrerizo-Vilchez- *Colloids Surf. 58*, 61 (**1991**).

70.- G. Weitzel; A.M. Fretzdorff; S. Heller- *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 290*, 32 (**1952**); ibid 303, 14 (**1956**).

71.- G.L. Gaines Jr.- *J. Colloid Interface Sci. 28*, 334 (**1968**).

72.- A.A. Barnoski; G.S. Frysinger; G.L. Gaines Jr., G.M. Korenowski- *Colloids Surf. 88*, 123 (**1994**).

73.- W.D. Bellamy; G. L. Gaines Jr.; A.G. Tweet- *J. Chem. Phys. 39*, 2528 (**1963**).

74.- G.L. Gaines Jr.; W.D. Bellamy; A.G. Tweet- *J. Chem. Phys. 41*, 2572 (**1964**).

75.- M. Tomoaia-Cotisel; E. Chifu; V. Tamas; V. Marculetiu- *Rev. Roumaine Chim. 25*, 175 (**1980**).

76.- K.S. Birdi- *Langmuir 7*, 3174 (**1991**).

77.- J. Zsako; V. Neagu; M. Tomoaia-Cotisel; E. Chifu- *Rev. Roumaine Chim. 32*, 739 (**1987**).

78.- A. Desormeaux; M. Ringuet; R. M. Leblanc- *J. Colloid Interface Sci. 147*, 57 (**1991**).

79.- A.A. Bull; J. E. Bulkowski- *J. Colloid Interface Sci. 92*, 1 (**1979**).

80.- K.S. Birdi- En "*Lipid and Biopolymer monolayers at liquid interfaces*". Plenum Press, New York. **1989**. p. 149-196; 209-260.

81.- W. Nitsch; R. Maksymiw- *Colloid Polym. Sci. 268*, 452 (**1990**).

82.- P. Chin.; S.S. Brody- *Biochemistry 14*, 1190 (**1975**).

83.- J. Miñones; O. Conde; P. Díaz; M. Casas- *Colloid Polym. Sci. 269*, 916 (**1991**).

84.- M. Casas; J. Miñones- *Colloids Surf. 59*, 345 (**1991**).

85.- M. Casas; J. Miñones- *Colloid Polym. Sci. 270*, 478 (**1992**); ibid *270*, 842 (**1992**).

86.- K.S. Birdi; V.S. Gevod.- En "*VIIth School on Biophysics of Membrane Transport, School Proceedings*". Zakopane. Krakow. Poland. **1984.**

87.- S. Yu Zaitsev; U. Kalmer; D. Möbius- *Colloids Surf. 94*, 137 (**1995**).

88.- B.R. Malcolm.- *J. Polymer Sci., 34*, 87 (1971); *Biopolymers, 9*, 911 (**1970**); *Proc. Roy Soc. A., 305*, 363 (**1968**).

89.- G. Kemp; C. Wenner- *Biochim. Byophys. Acta 32*3, 161 (**1973**).

90.- T. S. Wiedmann; K. R. Jordan- *Langmuir 7*, 318 (**1991**).

91.- J. Miñones; E. Yebra; E. Iribarnegaray; O. Conde; M. Casas- *Colloids Surf. A 76*, 227 (**1993**).

92.- M. Saint-Pierre-Chazalet; C. Thomas; M. Dupeyrat; C.M. Gary-Bobo- *Biochim. Biophys. Acta 944*, 477 (**1988**).

93.- J. R. Seoane; N. Vila; J. Miñones; O. Conde; P. Dynarowicz; M. Casas- *Progr. Colloid Polym. Sci. 105*, 173 (**1997**).

94.- T. Isemura; K. Hamaguchi- *Bull. Chem. Soc. Japan 27*, 125 (**1954**); *ibid, 26*, 425 (**1953**); *ibid, 25*, 40 (**1952**).

95.- C. Ringard-Legebvre; A. Baszkin- *Langmuir 10*, 2376 (**1994**).

96.- J. Miñones; E. Yebra; E. Iribarnegaray; C. Varela; N. Vila; O. Conde; L. Cid; M. Casas- *Langmuir 8*, 2781 (**1992**).

97.-J. Miñones; E. Yebra; E. Iribarnegaray; O. Conde; M. Casas- *Colloids Surf. 76*, 101 (**1993**).

98.- A. Baszkin; P. Couvreur; M. Deyme; S. Henry-Michelland; G. Albrecht- *J. Pharm. Pharmacol. 39*, 973 (**1987**).

99.- G.L. Gaines Jr.- *Langmuir 7*, 834 (**1991**).

100.- G. Gabrielli; M. Pugelli- *J. Colloid Interface Sci. 35*, 460 (**1971**).

101.- G. Gabrielli; M. Pugelli; P. Baglioni- *J. Colloid Interface Sci. 86*, 485 (**1982**).

102.- N.K. Adam- *Trans. Faraday Soc. 29*, 837 (**1933**).

103.- M. A. Markowitz; R. Bielski; S.L. Regen- *Langmuir 5*, 276 (**1989**).

104.- J.L. Atwood.- En "*Cation Binding by Macrocycles. Complexation of Cationic Sepecies by Crown Ethers*"; Y. Inoue; G.W. Gokel, eds. Marcel Dekker. New York. **1990**. Cap. 15. p. 581-597.

105.- L. Dei; A. Casnati; P. Lo Nostro, A. Pochini; R. Ungaro: P. Baglioni- *Langmuir, 12*, 1589 (**1996**).

106.- W.C. Moreira; P.J. Dutton: R. Aroca- *Langmuir 11*, 3137 (**1995**).

107.- Y.S. Obeng; A.J. Bard- *J. Am. Chem. Soc. 113*, 6279 (**1991**).

108.- T. Nakamura; H. Tachihana; M. Yumura; M. Matsumoto; R. Azumi; M. Tanaka; Y. Kawabata- *Langmuir 8*, 4 (**1992**).

109.- A. Ulman.- En "*Ultrathin Organic Films*". Academic Press, Inc. New York. **1991.** p 111.

110.- R.A. Hann.- En "*Langmuir-Blodgett Films*". G. Roberts, ed. Plenum Press. New York. **1990.** p.17.

111.- M.I. Gobernado-Mitre; R. Aroca; J. A. de Saja- *Langmuir, 11*, 547 (**1995**); *ibid, 9*, 215 (**1993**).

112.- E.J. Osburn; L.K. Chau; S.Y. Chen; N. Collins; D.F. O´Brien; N.R. Armstrong- *Langmuir, 12*, 4784 (**1996**).

113.- J.P. Bourgoin; F. Doublet; S. Palacin; M. Vandevyver- *Langmuir, 12*, 6473 (**1996**).

114.- H. Nakahara; K. Fukuda- *Thin Solid Films 133*, 1 (**1985**).

115.- H. Hokari; M. Fujihira- *Thin Solid Films 273*, 185 (1996).

116.- B. Lindholm-Sethson; S. Aberg- *Langmuir 11*, 1244 (**1995**).

117.- C. Mertesdorf; T. Plesnivy; H. Ringsdorf; P. A. Suci- *Langmuir 8*, 2531 (**1982**).

118.- C. Mertesdorf; H. Ringsdorf- *Liquid Crystals 5*, 1757 (**1989**).

119.- D.J. Qian; H. Nakahara; K. Fukuda; K.Z. Yang- *Langmuir 11*, 4491 (**1995**).

120.- I. Lednev; M. Petty- *J. Phys. Chem., 99*, 4176 (**1995**); *Langmuir 10*, 4185 (**1994**).

121.- R. Plehnert; J. A. Schrröter; C. Tschierske- *Langmuir 14*, 5245 (**1998**).

122.- D.A. Cadenhead; R. J. Demchak- *J. Chem. Phys. 49*, 1376 (**1968**).

123.- M.M.G. De Mul; J.A. Mann- *Langmuir 10*, 2311 (**1994**).

124.- D. Möbius- *Ber. Bunsenges Phys. Chem. 82*, 848 (**1978**).

125.- H. Kuhn; D. Möbius; H. Bücher.- En "*Techniques of Chemistry*". A. Weissberger, B.W. Rossiter, eds. Wiley. New York **1972**. Vol. 1, Pt 3B, p 577-702.

126.- P. Dynarowicz-Latka; A. Dhanabalan; O. N. Oliveira Jr.- *J. Phys. Chem. B. 103*, 5992 (**1999**).

127.- J. Czapkiewcz; P. Dynarowicz-Latka; G. Janicka; P. Milart- *Colloid. Surf. A. 135*, 149 (**1998**).

128.- D.G. Dervichian- En "*Techniques de Laboratoire*".Tomo I. Fasc. II. **1963**. p. 761.

129.- D.G. Dervichian- *J. Chem. Phys. 7*, 931 (**1939**).

130.- J.T. Davies; E.K. Rideal- En "*Interfacial Phenomena*". Academic Press, New York**. 1961**. p. 265.

131.- I. Langmuir; V.J. Schaefer- *J. Am. Chem. Soc. 59*, 2400 (**1937**).

132.- A. Roylance; T.G. Jones- *J. Appl. Chem. 11*, 329 (**1961**); *ibid 9*, 621 (**1959**).

133.- N.L. Gershfeld; R.E. Pagano- *J. Phys. Chem. 76*, 1231 (**1972**).

134.- G. Capuzzi; P. Lo Nostro; K. Kulkarni; J. E. Fernández- *Langmuir 12*, 3957 (**1996**).

135.- R.J. Davies; M.N. Jones- *Biochim. Biophys. Acta 1103*, 8 (**1992**).

136.- B.S. Harrap- *J. Colloid Interface Sci. 10*, 351 (**1955**).

137.- B.M. J. Kellner; D.A. Cadenhead- *J. Colloid Interface Sci*. *63*, 452 (**1978**).

138.- I. Langmuir- *J. Chem. Phys*. *1*, 756 (**1933**).

139.- L.S.K. Feng; W. Band- *J. Chem. Phys*. *8*, 977 (**1940**).

140.- R. Mittlemann; R. C. Palmer- *Trans. Faraday Soc. 38*, 506 (**1942**).

141.- G. Jura; W. D. Harkins- *J. Chem. Phys*. *12*, 113 (**1944**).

142.- L. Salem- *J. Chem. Phys*. *37*, 2100 (**1962**).

143.- A. Georgallas; D. A. Pink- *J. Colloid Interface Sci*. *89*, 107 (**1982**).

144.- K.S. Birdi.- En "*Lipid and Biopolymer Monolayers at Liquid Interfaces*". Plenum. New York. **1989**. Sección 4.7.1.

145.- N. P. Pallas; B. A. Pethica- *Langmuir 1*, 509 (**1985**).

146.- A. Miller; H. Möhwald- *J. Chem. Phys*. 86, 4258 (**1987**).

147.- V.B. Fainerman; D. Vollhardt; V. Melzer- *J. Phys. Chem. 100*, 15478 (**1996**).

148.- E. Ruckenstein; L. Buqiang- *J. Phys. Chem. B. 102*, 981 (**1998**).

149.- I. Jalal; G. Zografi- *J. Colloid Interface Sci. 68*, 196 (**1979**).

150.- F. Müller-Landau; D. Cadenhead- *J. Colloid Interface Sci. 73*, 264 (**1980**).

151.- K. Motomura- *Adv. Colloid Interface Sci. 12*, 1 (**1980**).

152.- J. Miñones; E. Yebra-Pimentel; E. Iribarnegaray; O. Conde; M. Casas- *Colloids Surf. A. 76*, 101 (**1993**).

153.- R. Seaone; N. Vila; J. Miñones; O. Conde; P. Dynarowicz; M. Casas- *Progr. Colloid. Polym. Sc*i. *105*, 173 (**1997**).

154.- B. Asgharian; D. A. Cadenhead- *J. Colloid Interface Sci. 134*, 522 (**1990**).

155.- M. Tomoaia-Cotisel; J. Zsako; A. Mocanu; M. Lupea; E. Chifu- *J. Colloid Interface Sci. 117*, 464 (**1987**).

156.- M.M. Standish; B. A. Pethica- *Trans. Faraday Soc. 64*, 1113 (**1968**).

157.- M. C. Phillips; M. N. Jones; C. P. Patrick; N. B. Jones; M. Rodgers- *J. Colloid Interface Sci. 72*, 98 (**1979**).

158.- E. Pezron; P. Claesson; J. M. Berg; D. Vollhardt- *J. Colloid Interface Sci. 138*, 245 (**1990**).

159.- T. Sasaki; R. Matuura- *Bull. Chem. Soc. Japan 24*, 271 (**1951**).

160.- M. Lindén; J. B. Rosenholm- *Langmuir 11*, 4499 (**1995**).

161.- R. C. Ahuja; P. L. Caruso; D. Möbius- *Thin Solid Films 242*, 195 (**1994**).

162.- J. A. Spinks; J. V. Sanders- *Trans. Faraday Soc. 51*, 1154 (**1955**).

163.- B.P. Binks- *Adv. Colloid Interface Sci. 34,* 343 (**1991**).

164.- L. Ghaicha; A. K. Chattopadhyay; H. A. Tajmir-Riahi-*Langmuir 7,* 2007 (**1991**).

165.- L. Ghaicha; R.M. Leblanc; A. K. Chattopadhyay- *Langmuir 9,* 288 (**1993**).

166.- H.C. Parreira- *J. Colloid Interface Sci. 20,* 742 (**1965**).

167.- E.D. Goddard; O. Kao; H.C. Kung- *J. Colloid Interface Sic. 24,* 297 (**1967**).

168.- Y.Ebara; H.Ebato; K.Ariga; Y.Okahata- *Langmuir* 10, 2267 (**1994**).

169.- H. Helmholtz- En "*Abhandlungen Zur Thermodynamik Chemischer Vorgänge*", Herausgegeben vor Dr. Max Planck, Leipzig. **1902**. p- 51-81).

170.- J.K. Sass; K. Kretzschmar; S. Holloway- *Vacuum 31,* 483 (**1981**).

171.- R.J. Demchak; T. Fort- *J. Colloid Interface Sci. 46*, 191 (**1974**).

172.- D. Schuhmann- *J. Colloid Interface Sci. 134*, 152 (**1990**).

173.- V.Vogel; D. Möbius- *J. Colloid Interface Sci. 126*, 408 (**1988**).

174.- O.N. Oliveira Jr,; D. M. Taylor; J. F. Lewis; S. Salvagno; C.J.M. Stirling- *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 85*, 1009 (**1989**).

175.- O.N. Oliveira Jr.; D. M. Taylor; H. Morgan.- *Thin Solid Films 210-211*, 76 (**1992**).

176.- D. M. Taylor; O.N. Oliveira Jr.; H. Morgan.- *Thin Solid Films 173*, L 141 (**1989**).

177.- H. Morgan; D. M. Taylor; O.N. Oliveira Jr.- *Biochim. Biophys. Acta 1062*, 149 (**1991**); *Thin Solid Films 178*, 73 (**1989**).

178.- A.W. Adamson- En "*The Physical Chemistry of Surfaces*". 2nd ed. Interscience. New York. **1967.**

179.- J.T. Davies- *Proc. Roy. Soc. London. A 208*, 224 (**1951***); J. Colloid Sci. 11*, 377 (**1956**).

180.- J.J. Betts; B. A. Pethica- *Trans. Faraday Soc. 52*, 1581 (**1956**).

181.- E.D. Goddard; H. C. Kung- *J. Colloid Interface Sci. 37*, 585 (**1971**).

182.- J.A. Spink- *J. Colloid Interface Sci. 18*, 512 (**1963**).

183.- J. Glazer; M. Z. Dogan- *Trans. Faraday Soc. 49*, 448 (**1953**).

184.- D.O. Shah- *J. Colloid Interface Sci. 32*, 570 (**1970**).

185.- E.D. Goddard; J. A. Ackilli- *J. Colloid Sci. 18*, 585 (**1963**).

186.- J. Caspers; E. Goomaghtigh; J. Ferreira; R. Brasseur; M. Vandenbranden; J. Ruysschaert- *J. Colloid Interface Sci. 91*, 546 (**1983**).

187.- D.M. Taylor; O. N. Oliveira Jr.; H. Morgan- *Chem. Phys. Lett. 161*, 147 (**1989**).

188.- C. Lheveder; J.Meunier; S. Hénon- En "*Physical Chemistry of Biological Interfaces"*. A. Baszkin, W. Norde, eds. Marcel Dekker, Inc. New York. **2000**. p. 559-575.

189.- D. Vollhardt- *Adv. Colloid Interface Sci. 64*, 143 (**1996**).

190.- S. Hénon; J. Meunier- *Rev. Sci. Instrum*. *62*, 936 (**1991**).

191.- C. Lheveder; S. Hénon; R. Mercier; G. Tissot; P. Fournet; J. Meunier- *Rev. Sci. Instrum. 69,* 1446 (**1998**).

192.- I. Langmuir- *J. Amer. Chem. Soc. 39,* 1848 (**1917**).

193.- A. Cary; E.K. Rideal- *Proc. Roy. Soc. (London) A 109,* 318 **(1925**).

194.- H. Zoecher; F. Stiebel- *Z. Phys. Chem. (Leipzig) A 147,* 401 (**1930**).

195.- I. Langmuir; V.J. Schaefer- *J. Amer. Chem. Soc. 59,* 2400 (**1937**).

196.-H. E. Ries Jr.; D. C. Walker- *J. Colloid Sci*. *16,* 361 (**1961**)

197.- J. H. Brooks; A. E. Alexander- En "*Retardation of Evaporation by Monolayers*". V. K. La Mer, ed. Academic Press. New York**. 1962**.

198.- M. Muramatsu; T. Ohno- *J. Colloid Interface Sci. 29,* 623 (**1969**).

199.- Z. Bikaldi; R. D. Newman- *J. Colloid Interface Sci. 82,* 480 (**1981**).

200.- T. Smith- *J. Colloid Interface Sci. 74,* 273 (**1980**).

201.- P. Baglioni; G. Gabrielli; G.G.T. Guarini- *J. Colloid Interface Sci. 78,* 347 (**1980**).

202.- R. D. Neuman- *J. Colloid Interface Sci. 74,* 273 (**1980**).

203.- L. Ter-Minassian-Saraga- *J. Chim. Phys. 52,* 181, (**1955**).

204.- L. Ter-Minassian-Saraga- *J. Colloid Sci. 11,* 398 (**1956**).

205.- P. Joos, M. Van Uffelen- *J. Colloid Interface Sci. 155,* 271 (**1993**).

206.- M. C. Phillips; H. Hauser- *J. Colloid Interface Sci. 49,* 31 (**1974**).

207.- R. D. Smith; J. C. Berg- *J. Colloid Interface Sci. 74,* 273 (**1980**)

208.- F. Vilallonga- *Biochim. Biophys. Acta 163,* 290 (**1968**).

209.- A. Cary, E. K. Rideal- *Proc. Roy. Soc. (London) A109,* 318 (**1925**).

210.- A. V. Deo; S. B. Kulkarni; M. K. Gharpurey; A. W. Biswas- *J. Phys. Chem. 66,* 1361 (**1962**).

211.-W. Rabinowitch; F. R. Robertson; S. G. Mason- *Can. J. Chem. Phys. 38,* 1881 (**1960**).

212.- H. E. Ries; W. A. Kimball- En "*Proc. 2nd. Int. Congress Surface Activity"*. Academic Press. New York. **1957**. Vol. I. p. 75-84

213.- C. Mc Fate; D. Ward; J. Olmsted III- *Langmuir 9,* 1037 (**1993**).

214.- E. G. Prout; F. C. Tompkins-*Trans. Faraday Soc. 40,* 488 (**1944**).

215.- G. Gabrielli; P. Baglioni; E. Ferroni- *J. Colloid Interface Sci. 81,* 139 (**1981**).

216.- M. Pugelli; G. Gabrielli; G. Caminati- *Colloid Polymer Sci. 267,* 65 (**1989**).

217.- D. J. Chaiko; K. Osseo-Asare- *J. Colloid Interface Sci. 121,* 13 (**1988**).

218.- K. Ariga; J. S. Shin; T. Kunitake- *J. Colloid Interface Sci. 170,* 440 (**1995**).

219.- J. de la Fuente Feria; J. M. Rodriguez-Patino- *Langmuir 10,* 2317 (**1994**); *ibid* 11, 2090 (**1995**).

220.- A. Fischer; E. Sackmann- *J. Colloid Interface Sci. 112,* 1 (**1986**).

221.- A. Angelova; M. Van der Auweraer; R. Ionov; D. Vollhardt; F. C. De Schryver- *Langmuir 11,* 3167 (**1995**).

222.- E.Györvary; W. M. Albers; J. Peltonen- *Langmuir 15,* 2516 (**1999**).

223.-Z. Ma; J. Li; L. Jiang- *Langmuir. 15*, 489 (**1999**).

224.- R. Defay,; I. Prigogine; A. Bellemans; D. H. Everett- En *"Surface Tension and adsorption"*. Longmans, London. **1966.** p. 166-216.

225.- D. J. Crisp- En "*Surface Chemistry (Suppl. Research)*". Butterworths, London.**1949.** p. 17-35.

226.- T. Handa; M. Nakagaki.- *Colloid Polymer Sci. 257,* 374 (**1979**).

227.- T. Handa; K. Tomita; M. Nakagaki- *Colloid Polymer Sci. 265*, 250 (**1987**).

228.- F. C. Goodrich- En "*Proc. Second Int. Congress of Surface Activity"*. **1957.** Vol. I p. 85.

229.- R. E. Pagano; N. L. Gershfeld- *J. Colloid Interface Sci. 41,* 311 (**1972**).

230.- K. J. Bacon;G. T. Barnes- *J. Colloid Interface Sci.67,* 70 (**1978**).

231.- I. S. Costin,;G. T. Barnes- *J. Colloid Interface Sci. 51,* 106 (**1987**).

232.- J. Miñones, L. Cid, O. Conde- *An. Quim. 85,* 60 (**1989**).

233.- P. Joos- *Bull. Soc. Chim. Belges 78,* 207 (**1969**).

234.- P. Joos; R. Ruyssen; J. Miñones; S. García Fernandez; P. Sanz Pedrero- *J. Chim. Phys. Chim. Biol. 66,* 1665 (**1969**).

235.- P. Joos; R. A. Demel- *Biochim. Biophys. Acta 183*, 447 (**1969**).

236.- M. Y. Levy,;S. Benita; A. Baszkin- *Colloid Surf. 59,* 225 (**1991**).

237.- C. Mestres; M. A. Alsina; M. Espina; L. Rodriguez; F. Reig- *Langmuir 8,* 1388 (**1992**).

238.- A. Kasselouri; A. W. Coleman; A. Baszkin- *J. Colloid Interface Sci. 180,* 384 (**1996**).