

Excmo. Sr Director  
Excmos Sres Académicos  
Señoras y Señores:

Tengo que comenzar diciendo que ingresar en esta Real Academia nunca había pasado por mi imaginación. En primer lugar, porque hasta hace poco tiempo se requería para ello, además de los méritos correspondientes, residir en Madrid y a este respecto debo confesar que no pensé en ningún momento abandonar mi tierra, en donde me encuentro excesivamente enraizado, sin capacidad de superar la “*morriña*” en el hipotético supuesto de trasladarme a otro lugar. En este sentido, debo reconocer que no soy un auténtico gallego, puesto que el genuino gallego tiene una tendencia innata a salir de su tierra, a no “*acougarse*” en ella, de modo que como alguien dijo: “*El gallego se va para gozarse en el volver*”.

En segundo lugar, tengo que decir que la consecución de un sillón en esta Real Academia implica poseer un conjunto de méritos que, sinceramente, no creo ostentar. Por ello, al aceptar este honor con que me habéis distinguido, me cumple el deber de gratitud hacia todos los que con su voto han depositado su confianza en mi persona y, especialmente, a los Académicos Profesores Sanz Pedrero, Gómez-Serranillos y Vilas Sánchez, quienes, con su propuesta, posibilitaron mi candidatura. Prometo esforzarme por no defraudar la confianza y el sentimiento de amistad que en mí han depositado, aún reconociendo la dificultad de la misión que se me encomienda, pero no renunciando a ello, pues como decía Aristóteles: “*es indigno del hombre no aspirar a lo mejor, aunque lo mejor sea lo más difícil*”.

También quiero manifestar mi agradecimiento a las personas que me acompañan en este acto, muchas de ellas más por pleitesía a la amistad que al interés por lo que yo pueda comunicarles, así como a los compañeros y colaboradores del Departamento que a lo largo de estos años me han ayudado en mi labor investigadora y docente.

En este momento de íntima satisfacción, permitidme que tenga un recuerdo muy especial hacia mi esposa para que comparta conmigo los honores de este acto que bien merecidos los tiene, no sólo por aceptar generosamente el sacrificio de gran parte de nuestra vida familiar, sino también por aconsejar e inspirar ánimos de superación frente a momentos de desfallecimiento que, como decimos en Galicia, aunque refiriéndonos a las “*meigas*”, “*habelos*, *haylos*”.

Con cierto retraso, motivado por las labores de mi cargo actual de Presidente de la Comisión Interuniversitaria de Galicia, que se encarga del acceso de los alumnos de C.O.U. a las tres Universidades gallegas, vengo a ocupar la vacante que dejó

el maestro de mi primer maestro, D. Enrique Otero Aenlle, al que me unía una relación de afecto cultivada durante más de treinta años de trato continuado. Natural de Ribadeo (Lugo), D. Enrique fue mi Profesor de Técnica Física, en el segundo curso de la Licenciatura de Farmacia, en el año 1956, en que fue nombrado Gobernador Civil de Lugo en reconocimiento a su excelente labor desarrollada como Alcalde de Santiago. Cariñosamente es recordado en Compostela como "*Don Enrique I, el Empedrador*", en clara alusión a que durante su mandato se llevó a cabo el enlosado de piedra de las principales calles de la ciudad. En cierta ocasión me comentó la pretensión de la Comisión de Gobierno del Ayuntamiento de Santiago, presidida por otro Alcalde posterior a él, de dedicarle una de las nuevas calles a su memoria. Cuando tal Comisión se lo propuso, él denegó la oferta, proponiendo el nombre de su esposa, Rosita. De ahí surgió la calle de la Rosa. No existe duda alguna de que fue un Alcalde muy popular, de los que calan en el pueblo, que suele inmortalizar a sus mandatarios con dichos populares y con nombres propios, como es el caso del "*Oterisco*", con el que se conoce a un bello monolito que actualmente adorna la Plaza de Puente Castro, en recuerdo del Profesor Otero que lo ordenó construir en su época de Alcalde.

Pero dejando a un lado su faceta política, me centraré en su "currículum" académico, que fue excepcional. Licenciado en Farmacia con Premio Extraordinario en 1934, realizó posteriormente la Licenciatura de Ciencias Químicas, terminando sus estudios en 1940, y simultáneamente los mismos con la realización de su Tesis Doctoral en Farmacia, que leyó en 1942. Después de haber sido Profesor Ayudante de Química Inorgánica en Santiago de Compostela bajo la dirección del Prof. Montequi, fue Profesor Auxiliar de Técnica Física de la Facultad de Farmacia de Madrid, bajo la dirección, en este caso, del Profesor Portillo. En 1946 obtiene por oposición la Cátedra de Técnica Física y Físico Química de la Facultad de Farmacia de Santiago, cargo que desempeña durante diecisiete años, aunque es en esta época en que su dedicación a la política le llevará a ocupar los puestos de Alcalde de Santiago y Gobernador Civil de Lugo, primero, y Salamanca más tarde. Cuando abandona esta actividad, alcanza la Cátedra de Técnica Física y Físico Química de la Facultad de Farmacia de Barcelona por concurso de traslado y seis años más tarde, en 1969, la misma Cátedra en Madrid, en donde se jubila tras veinticinco años de antigüedad como catedrático.

Una faceta a destacar de D. Enrique es la preocupación que tuvo siempre por mantenerse en contacto con los científicos europeos de su especialidad, realizando múltiples estancias en París, en donde entabló amistad con los Profesores Guastallá y Jacqué, pero sobre todo, con el Profesor Dervichian, con el que sostuvo unas excelentes relaciones desde 1949 hasta 1968, abriendo la puerta de entrada del Servicio

de Biofísica del Instituto Pasteur, del que Dervichian era Director, a muchos de sus discípulos, entre los cuales me encuentro. Además de estas relaciones con investigadores franceses, contactó en diversas ocasiones con especialistas en el campo de fenómenos superficiales de otros países, tales como Finlandia (Prof. Ekwall), Inglaterra (Prof. Davies) y Alemania (Prof. Thiele).

Obtuvo múltiples Premios, Ayudas, Becas y Subvenciones por su labor investigadora y para sus contactos con el extranjero, y estaba en posesión de las Grandes Cruces del Mérito Civil y Militar, de las Encomiendas con placa de Alfonso X el Sabio y de Cisneros, de las Medallas de Oro de la Villa de París, de la Juventud, y de la Provincia de Salamanca, y de las medallas de Plata al Mérito turístico y deportivo, así como de la Medalla de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona, y de la Facultad de Farmacia de Madrid, entre otras distinciones.

Así mismo, a propuesta de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Montpellier, fue nombrado Doctor "Honoris Causa" por esta Universidad en el año 1984, en un solemne acto en el que actuó de padrino el Prof. Marignan, y en el que también tomaron posesión de sus títulos de "Honoris Causa" los Profesores T. B. Reynolds de la Universidad de Carolina del Sur, en los Angeles, y del Prof. Chong-Sik Chang, Rector de la Universidad de Seul.

Su labor investigadora estuvo centrada principalmente en el campo de la Físicoquímica de Superficies, si bien sus primeros trabajos, relacionados con su Tesis Doctoral, se centran en el estudio de aceites y grasas de pescados, en los que determina distintas constantes analíticas, índices de diferente naturaleza y otras propiedades tales como la dureza, además de describir diferentes métodos de secado artificial y otros para la separación y concentración de sustancias en tales materiales.

No obstante, el núcleo fundamental de su trabajo de investigación lo constituyó el estudio de las capas monomoleculares de sustancias tales como ácidos biliares, ácidos grasos y proteínas, llegando a ser un verdadero especialista de todos los procesos relacionados con la bilis, así como el introductor en nuestro país de la técnica de monocapas que había conocido en París durante sus frecuentes visitas a esta ciudad. Tuve ocasión de trabajar en los dos primeros aparatos que bajo la dirección del Prof. Otero Aenlle se construyeron en Santiago y se instalaron en la vieja Facultad de Farmacia, en el Palacio de Fonseca. Tanto el micromanómetro de hilo tendido, para medida de presiones superficiales del orden de milidinas por centímetro, como la balanza de superficies de compresión manual, constituyen hoy en día auténticas piezas de museo que se guardan con cuidadoso celo en nuestro Departamento.

La afición del Profesor Otero Aenlle por el estudio de las monocapas fue contagiada a sus primeros discípulos, los Prof. Cadórniga Carro y García Fernández,

quienes a su vez la transmitieron a los suyos. De esta forma, se constituyó en Santiago de Compostela una de las escuelas pioneras de investigación en monocapas existentes en España, junto con la del Dr. Llopis en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas de Madrid. Más tarde surgieron también otras en Barcelona y en Madrid, como consecuencia del paso del Prof. Otero por estas Universidades; como se ve, por donde iba dejaba constancia de su presencia y sembraba la semilla de las monocapas.

Pero tanto como su personalidad científica, me interesa resaltar su personalidad humana, puesto que todos los que le hemos conocido y convivido con él no olvidamos sus cualidades de hombre afable, ameno, caballeroso y amante de su profesión, que no regateaba esfuerzos para con sus alumnos y discípulos y que buscaba siempre la perfección del trabajo. Pienso que le gustaría saber, seguro que sabe, que un discípulo suyo, gallego como él, que trata de mirarse en su ejemplo, venga a ocupar el sillón que dejó vacante.

No quisiera terminar esta introducción sin expresar mi agradecimiento al Excmo. Señor Académico Numerario Profesor Doctor D. Pablo Sanz Pedrero, por haber aceptado la contestación a este discurso. No podía haber más satisfacción para mí, entre las muchas que hoy estoy recibiendo, que ser contestado por uno de mis maestros quien, desde que llegó a Santiago a ocupar la Cátedra, que precisamente había dejado vacante D. Enrique Otero, se convirtió en mi tutor y protector, ocupándose de mi formación e inculcándome 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. Muchas gracias, D. Pablo, por toda su ayuda.

# MONOCAPAS Y MULTICAPAS DE LANGMUIR-BLODGETT

## Antecedentes históricos, Obtención, Caracterización y Aplicaciones

Debo confesar que la búsqueda del tema más adecuado para el discurso de ingreso en esta Real Academia ha constituido para mí un problema de cierta envergadura, puesto que si bien la Química Física presenta una amplitud suficiente como para poder obtener un extenso abanico de temas a seleccionar, no existe duda alguna que el uso habitual del lenguaje matemático, imprescindible en toda cuestión ffsicoquímica, plantea tales obstáculos en el caso de un discurso de este tipo, que un importante grupo de cuestiones de evidente interés ha de quedar necesariamente descartado. Otros temas también deben descartarse por la dificultad que presentan para su sintetización, por lo que la posibilidad de elección de un tema de la disciplina de Química Física quedó rápidamente rechazada.

Sin embargo, he meditado mucho sobre la conveniencia de exponer un tema que tratara acerca de los trabajos de investigación realizados por mi, especialmente con aquellos referidos a la elucidación del mecanismo de formación del nódulo silicótico pulmonar que se desarrolla en la primera etapa de la enfermedad profesional conocida con el nombre de silicosis. Se trataría, a mi entender, de un tema interesante, ya que la silicosis es una de las enfermedades profesionales más importantes, causante del 94% de las pensiones devengadas a los trabajadores con enfermedades de esta naturaleza.

Ahora bien, a pesar de estas consideraciones, terminé desistiendo de esta idea, ya que a la dificultad de exponer un tema de esta naturaleza, abordado desde el punto de vista ffsicoquímico y, por consiguiente, con la introducción de magnitudes termodinámicas y parámetros de interacción, se añadiría el peligro de envolver paulatinamente al auditorio en una atmósfera de tedio y cansancio, que sólo la cortesía intentaría disimular.

Por ello, decidí que el objeto de esta exposición fuese un tema de carácter más general, aunque por ello no desprovisto de interés, y que sirviera para rendir un acto de homenaje a mi antecesor en el sillón de esta Real Academia. El título del mismo:

*Monocapas y multicapas de Langmuir-Blodgett: antecedentes históricos, obtención, caracterización y aplicaciones*, sugiere que se trata de un tema suficientemente amplio y genérico como para no caer en la tentación de lo particular, del detalle, que sólo interesa al especialista, en detrimento de la visión panorámica que me interesa ofrecer. Si con todo, el aburrimiento y el cansancio invaden el auditorio habrá que achacarlo al orador, pero no al tema.

## I.- INTRODUCCION HISTORICA

Muchos conceptos fundamentales de la Ciencia han entrado a formar parte del saber popular y son aceptados universalmente por todos. Tal es el caso, por ejemplo, de conceptos tales como gases, átomos, gravedad, radiación electromagnética, onda sonora y... muchos otros más. Sin embargo, el concepto de monocapa no resulta tan familiar, a pesar de ser ampliamente utilizado: en efecto, siempre que un gas o un líquido entra en contacto con otro líquido o con una superficie sólida, se origina una capa en la interfaz (monocapa) constituida por moléculas orientadas de forma ordenada, difiriendo, en este aspecto, de la orientación que presentan en cada una de las fases volumen. En la existencia de estas monocapas se basa la moderna Ciencia Coloidal e Interfacial, con importantes implicaciones en la Naturaleza, Biología y en muchas operaciones industriales y domésticas.

Aún cuando se considera a Langmuir como su descubridor, probablemente debido a la circunstancia de haber recibido el Premio Nobel en 1932 por sus trabajos en el campo de la Física Química de Superficies, el hecho evidente es que se conoce desde tiempo inmemorial que cuando el aceite se vierte sobre agua se extiende para formar una película que tiene la propiedad de amortiguar y calmar las olas del mar. Esta acción ya había sido notada por Plinio, que describió la práctica de los marineros de su tiempo de verter aceite sobre el turbulento mar para calmar las olas.

De acuerdo con Tabor (1), el “escrito” más antiguo que se conoce acerca de la extensión del aceite sobre el agua figura en el código de Hammurabi, que se conserva en el museo del Louvre y que corresponde a la época de este rey de Babilonia durante el siglo XVIII a. J.C. Según Tabor, “*los babilonios eran extremadamente supersticiosos... y ... una de las formas más conocidas de adivinar el porvenir consistía en esparcir aceite sobre agua (o agua sobre aceite) y observar el tipo de comportamiento que se producía durante la extensión*”.

Una descripción de la práctica se recoge en la página 212 del libro de Oppenheim: “*Ancient Mesopotamia-Portrait of a Dead Civilisation*” (2), que dice así:

*“El adivino, conocido con el nombre de barú, derramaba el aceite sobre el agua contenida en un cuenco que sostenía en su regazo, procediendo después a interpretar la supuesta voluntad de los dioses hacia el pueblo o hacia determinadas personas. Los movimientos del aceite en el agua podían presagiar, para el rey: paz y prosperidad, o guerra y rebelión, y para el ciudadano: progreso, éxito en los nego-*

*cios, cura de una enfermedad, la conveniencia de la esposa elegida, o todo lo contrario”.*

En su artículo, Tabor muestra la ilustración de una parte del código de Hammurabi conteniendo cinco mensajes cuya traducción es como sigue:

**Mensaje 1:** *Si se hunde el aceite, y después asciende y se extiende alrededor del agua: para la batalla, consecuencias desfavorables; para el enfermo, castigo divino.*

**Mensaje 2:** *Si el aceite se divide en dos partes: para la batalla, ambas facciones marcharán juntas; para el enfermo, muerte.*

**Mensaje 3:** *Si una gota emerge por el Este y luego permanece estacionaria: para la batalla, botín; para el enfermo, recuperación.*

**Mensaje 4:** *Si emergen dos gotas, una grande y otra pequeña: nacerá un varón; para el enfermo, recuperación.*

**Mensaje 5:** *Si el aceite llena todo el cuenco: para el enfermo, muerte; para la batalla: derrota para el jefe.*

Los griegos aprendieron esta práctica miles de años más tarde, aplicándole el nombre de lecanomancia (de *lekané*=palangana y *manteia*=adivinanza), es decir, el arte de adivinar observando la caída de un líquido sobre un cuenco.

Las siguientes referencias al vertido de aceite sobre agua corresponden a los años 429 y 651 d.J.C., en los que se utilizó esta práctica con el fin de calmar las olas en días de gran temporal. Según Fulford (3), en ambos casos la propiedad de calmar las olas se atribuía más a la “*santidad*” del aceite que a sus propiedades oleosas.

### **1.1.- Franklin (1706-1790)**

Prácticamente no existe ninguna otra referencia sobre esta práctica hasta que en 1774 Benjamín Franklin emite su teoría al respecto, en virtud de la cual el aceite lubrica la superficie del agua de modo que el viento es incapaz de provocar la formación de un fuerte oleaje como lo hace sobre una superficie limpia. Anteriormente, en 1762, un viejo capitán de mar le había contado que los bermudanos antes de zambullirse para practicar la pesca submarina calmaban las olas con un poco de aceite, eliminando con ello los molestos reflejos del sol producidos por las olas. Es, pues,

Franklin el primero, que intenta explicar el fenómeno con una base científica, tal como lo cuenta de forma pintoresca ante la Royal Society en 1774 (4). Decía así: *En 1757, estando navegando*

*en un velero frente a Louisburg, observé que las estelas procedentes de dos barcos eran muy suaves, mientras que las de los demás estaban rizadas por el viento que soplaba en aquellos momentos. Quedando perplejo por este diferente comportamiento, se lo indiqué a nuestro capitán y le pregunté cual podría ser el significado del mismo: “las cocinas”, dijo él; “me imagino que se acaba de vaciar el agua*



Fig. 1.1.- Benjamin Franklin (1706-1790)

*sucia a través de los imbornales (desagües) de esos barcos, puesto que sus laterales están cubiertos de grasa”. Esta fue la respuesta que me dió, con cierto aire de desprecio hacia mi persona, por mostrar mi ignorancia en temas que eran conocidos por todo el mundo. Debo reconocer que al principio no tomé en consideración esta explicación, pero no habiendo ninguna otra mejor y recordando lo que había leído de Plinio al respecto, resolví realizar algún experimento sobre el efecto del aceite sobre el agua cuando tuviese una oportunidad.*

*Esta me llegó en 1765 cuando me encontraba en Clapham, en donde existe un gran estanque público, cuyas aguas se encontraban un día muy encrespadas por acción del viento. Fui a buscar una aceitera y dejé gotear algo de aceite sobre el agua. Observé que se extendía con sorprendente rapidez sobre la superficie... Luego fuí hacia la dirección en la que soplaba el viento, en donde se formaban las olas, y allí observé que el aceite vertido, en cantidad no superior al de una cucharada, producía una calma instantánea en toda una superficie de varias yardas cuadradas, que se extendía milagrosamente, y de forma gradual, hasta alcanzar el lado de sotaven-*

to, haciendo que la cuarta parte del estanque, alrededor de medio acre, adquiriese la apariencia de un espejo. Después de esto, tomé la decisión de llevar siempre que fuese al campo, un poco de aceite en el hueco del mango de mi bastón para repetir el experimento cuando se presentase la ocasión, obteniendo constantemente el mismo éxito”.

Continúa diciendo Franklin *“En estas experiencias había algo que me tenía impresionado: se trataba del hecho de que una gota de aceite se extendía completamente sobre la superficie del agua de una forma repentina y enérgica, hecho que, no había sido considerado hasta entonces por nadie. Si se deposita una gota de aceite encima de una mesa de mármol pulido, o sobre un espejo colocado horizontalmente, la gota permanece en su sitio, extendiéndose muy poco. Pero cuando se coloca sobre agua se extiende instantáneamente, ocupando una gran superficie y formando una película tan fina como para producir irisaciones a lo largo de un considerable espacio, a partir del cual llega a ser mucho más fina, de modo que se hace invisible, conservando, eso sí, la acción de calmar las olas en un espacio mucho mayor. Parece como si hubiese una repulsión mutua entre sus partículas en el momento en que la gota toca el agua, repulsión que actúa sobre otros cuerpos que se encuentran en la superficie, tales como papel, pajas, hojas, etc, forzándolos a alejarse en todas las direcciones desde el centro de la gota, de modo que queda un gran espacio claro alrededor de la misma. Todavía no he determinado la naturaleza de esta fuerza, ni la distancia a la que actúa, aunque creo que se trata de una investigación curiosa y deseo saber de donde procede”*, concluye Franklin.

La realidad es que estas originales observaciones no volvieron a ocupar su mente hasta algunos años más tarde, cuando en 1762, regresando de Londres a Filadelfia, tuvo ocasión de observar durante el viaje las curiosas vibraciones que se producían en la interfaz del aceite con el agua de la lámpara de su camarote, notificándole a un amigo suyo estas observaciones.

A título de curiosidad, debemos recordar que se ha identificado la localización del estanque de Clapham, así como la propia casa en la que permaneció Franklin durante su estancia en esta localidad; todo ello gracias a la información facilitada por la librería de la Universidad de Yale.

Durante la segunda mitad del siglo pasado, existió en Gran Bretaña un gran interés por legislar la conveniencia de que los barcos llevasen una provisión de aceite para extenderlo sobre el mar en caso de temporal. Desde 1860 en adelante, “Chamber’s Journal” ha venido publicando una serie de artículos acerca del resulta-

do exitoso de la operación y en sus editoriales se ha alentado a conseguir continuamente su más amplia difusión (5).

Del mismo modo, una dama Victoriana, Miss C.F. Gordon Cumming (6), que viajaba continuamente por Europa, por la India y por el lejano Este, hizo un ruego ante el Gobierno británico de que todos los barcos llevaran tanques de aceite para su lenta descarga en mares peligrosos. También sugirió que debería ser más frecuente el uso de “*bolsas de aceite*” colgadas de los laterales de los barcos, con un agujero que permitiese la salida lenta del aceite. Incluso pidió que debería existir una de estas bolsas en cada bote salvavidas.

## 1.2.- Shields (1822-1890)

Poco después, se estimuló el interés público en conseguir la amortiguación de las olas por medio del aceite, gracias a los experimentos en gran escala llevados a cabo por John Shields, propietario de una fábrica de lino en Perth, Escocia. Se había enterado de que un día en que el viento soplaba fuertemente se procedió a depositar aceite sobre la superficie de un estanque de su fábrica, extendiéndose en todas las direcciones y calmando la superficie del mismo. Otro día de similares condiciones atmosféricas, disponía de un largo tubo de goma cuyo extremo estaba enterrado en el fondo del estanque. En su relato dice que *“entonces, cogimos un frasco de aceite y vertimos su contenido dentro del tubo hasta llenarlo completamente; luego, el aceite comenzó a ascender en forma de bellas gotas hacia la superficie, esparciéndose en la misma con la velocidad del rayo y logrando calmar el estanque casi instantáneamente, sin que se hubiese empleado no más de un litro de aceite. Me convencí entonces de la gran utilidad que esto podría representar y en mi opinión sólo existía un problema mecánico: dónde conseguir el aceite cuando hiciese falta. Continué con los experimentos a pequeña escala aproximadamente durante un par de años y cada vez estaba más convencido de que en fecha no lejana conseguiría un procedimiento práctico de salvar vidas en el mar”*. En Agosto de 1879, Shields patentó un dispositivo simple para la extensión del aceite a partir de válvulas colocadas en tuberías bajo el mar (7a), y más tarde ideó otro dispositivo a base de boyas colocadas a la entrada de los puertos (7b). Estas patentes fueron más tarde exportadas a Francia y a U.S.A. En la primera experiencia a gran escala, llevada a cabo a la entrada del puerto de Peterhead, se vertieron botellas de aceite por la borda de un barco de vapor en un día de temporal *“y el efecto fue extraordinario”*.

Los ensayos de Shields no aparecieron en los artículos científicos, pero fueron ampliamente tratados en la prensa diaria, de modo que llegaron a ser de tal interés público que fueron objeto de discusión en el Parlamento (8).

A pesar de no recibir ninguna ayuda económica del Gobierno para continuar sus investigaciones en gran escala, Shields repitió sus experimentos en el puerto de Aberdeen en Diciembre de 1882 en presencia, entre otros, de un observador del Departamento de Comercio y Explotación (9-10). Sin embargo, no existen datos de que haya realizado ensayos posteriores. Los documentos evidencian que se encontraron numerosas dificultades prácticas, entre las que se incluían el daño del sistema de las tuberías causado por las corrientes bajo el agua y la necesidad constante de aprovisionamiento del aceite. Aitken (11) relata que una vez cesado el bombeo de aceite, su efecto dura una hora, representando todo ello un coste de 10 libras, lo que representaba una cantidad considerable en 1882.

### 1.3.- Aitken (1839-1919)

A pesar de estas valoraciones negativas es precisamente Aitken, un graduado en Ingeniería por la Universidad de Glasgow, el primer científico que se ocupa del tema en profundidad. John Aitken fue un licenciado sin empleo a causa de su mala salud. Dedicó parte de su casa en Falkirk (Escocia) a taller y laboratorio y realizó observaciones clásicas de fenómenos naturales con aparatos diseñados y construidos por él mismo. Uno de éstos fue precisamente el utilizado para probar las teorías de la acción calmante del aceite sobre las olas (11). En un recipiente circular con agua dispuso de un chorro de aire dirigido hacia la superficie, en la que provocaba un movimiento de rotación que se medía por medio de una paleta horizontal colocada en el centro del recipiente y sostenida por un hilo de platino atado a una cabeza de torsión. Una aguja unida a la paleta medía sobre una escala circular la torsión provocada por la corriente de aire cuando la superficie de agua estaba limpia o cuando estaba recubierta de una fina capa de aceite, encontrando que esta película de aceite no disminuía el movimiento impartido por el viento a la superficie o a las capas inmediatamente inferiores a la misma. De acuerdo con esto, el aceite no reduce la penetración, la interacción o el rozamiento del viento con la superficie, en contra de la teoría de la “*amortiguación de la ola*” que había sido mantenida a lo largo del tiempo. Aitken ideó otras experiencias para explicar el fenómeno y llegó a la con-

clusión de que la acción del aceite es debida a que regula el movimiento impartido por el viento a la superficie del agua. Bajo la acción de un viento racheado, una superficie limpia se desplaza en diferentes direcciones y con fuerza variable, originando olas irregulares e interferentes. Por el contrario, un filme de aceite, al ofrecer resistencia a la compresión, distribuye el movimiento de forma uniforme a lo largo de grandes superficies, disminuyendo de este modo la “*excitación*” de las olas.

Como se puede observar, desde los tiempos de Franklin hasta 1880 se mantuvo un interés continuado por los filmes de aceite depositados sobre agua.

#### 1.4.- Rayleigh (1842-1919)

Mientras tenían lugar muchos de estos experimentos, Rayleigh comenzaba a interesarse por todas las formas de propagación de las ondas. Su interés por las ondas sonoras le condujo a observar el comportamiento de los chorros de las gotas de agua

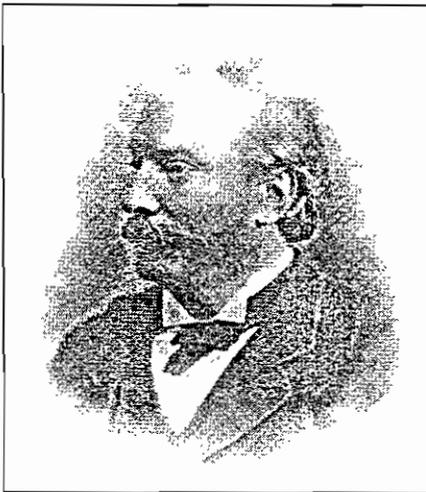


Fig. 1.2.- Lord Rayleigh (1842-1910)

cuando chocan y el efecto sobre las mismas de la electricidad estática (12). En 1879 publicó un artículo (13) sobre “*La influencia de la electricidad sobre las gotas de agua que chocan*”, en el que examina experimentalmente las condiciones bajo las cuales los chorros verticales de agua se rompen en gotas que rebotan continuamente. Rayleigh considera que este efecto “*es consecuencia de la carga que llevan, de modo que cuando presentan una carga moderada, coalescen*”. Dos chorros emitidos horizontalmente, uno frente al otro, rebotan, “*pero se fusionan cuando se encuentran cargados con electricidad estática*”. Aunque comenta

también “*que la fusión de los chorros ocurre a veces de una manera caprichosa, sin acción de la electricidad o de cualquier otra causa aparente. Yo tengo razones para creer que alguna de estas irregularidades depende de la falta de limpieza del agua. La adición a la misma de una cantidad muy pequeña de jabón hace imposible los*

rebotes de los chorros. Esta última observación me llevó a examinar el comportamiento de un chorro fino de agua, vertical, conteniendo algo de jabón; encontré lo que esperaba: no se produjo ninguna dispersión". En un artículo posterior, en 1882 (14) escribe: "*Ya se demostró que la dispersión de un chorro vertical se debe a los rebotes de las gotas cuando chocan entre sí. Si por algún medio se puede conseguir que las gotas se unan en el momento del choque, la apariencia del chorro se transforma completamente. Esto ocurre si existe un cuerpo débilmente electrificado, próximo al lugar en el que se forma la gota y también se observó después de la adición al chorro de agua de una pequeña cantidad de jabón*".

Experiencias posteriores demostraron que el verdadero agente causante de la fusión de las gotas de agua no era el jabón soluble actuando como un todo, sino una monocapa de los ácidos grasos del jabón.

Rayleigh demostró su interés por los fenómenos superficiales (entre los múltiples temas de los que se ocupó) publicando cinco artículos relacionados con los mismos (15-19). En el segundo de ellos, (16) discute el efecto de las capas superficiales del aceite de oliva sobre la tensión superficial del agua y, aunque no lo menciona de forma específica, se puede aventurar que comienza a sospechar que los filmes superficiales presentan espesores moleculares, puesto que menciona "*el gran interés que representan en la determinación de magnitudes moleculares*".

Por otra parte, Rayleigh es el primero en observar el descenso de la tensión superficial del agua por la "*contaminación*" con un filme superficial de aceite o de grasa. Encontró que 0,81 mg de aceite de oliva extendidos sobre un área de 555 cm<sup>2</sup> reducen la tensión superficial en una cantidad de alrededor de 16 din/cm, que es la que se requiere para evitar los movimientos del alcanfor sobre el agua; el espesor medio de tal filme está comprendido entre 10 y 20 Å.

En conexión con lo anterior, Rayleigh pone de manifiesto que ciertas propiedades de la superficie del agua son realmente debidas a los filmes superficiales de grasa y desaparecen cuando la superficie se encuentra limpia. Una de éstas es la polarización elíptica de la luz reflejada bajo el ángulo de Brewster; otra, es que la viscosidad del agua es mucho mayor en la interfaz que en el interior debido a la existencia de filmes superficiales, de modo que cuando éstos se eliminan, la viscosidad de la superficie limpia vuelve a ser la normal.

### 1.5.- Pockels (1862-1935)

Desde 1865, Rayleigh estaba convencido de la realidad de la existencia de moléculas y pensaba que los filmes de aceite sobre agua se extendían hasta poseer el espesor de una sola molécula. Creía que si se pudiese determinar el espesor de tal capa extendida se tendría la primera medida directa del tamaño de una molécula orgánica. Sin embargo, él no encontró un método adecuado para realizar tal medida. Quien lo encontró fue Agnes Pockels, que ideó un aparato sencillo que más tarde constituiría el modelo de la moderna balanza de Langmuir. Desde los 18 años llevaba trabajando sobre el problema, literalmente sobre la mesa de la cocina, y fue en 1891, a la edad de 29 años, cuando decidió escribirle a Rayleigh para contarle sus investigaciones realizadas en una cubeta rectangular de estaño, de dimensiones 70 cm x 5 cm x 2 cm, llena de agua hasta el borde y provista de una delgada lámina de 1,5 cm de anchura que, dispuesta transversalmente sobre los bordes de la cubeta, podía deslizarse sobre la superficie del agua, variando el área ocupada por el filme superficial extendido sobre la misma. A medida que el filme era comprimido, determinaba la tensión superficial, utilizando para ello una balanza que medía la fuerza requerida justo para levantar de la superficie un pequeño disco, que en su caso era ¡un botón!. Encontró que era esencial limpiar primero la superficie del agua desplazando varias veces la lámina de estaño a través de la misma; este era el punto crítico del que dependía todo el trabajo subsiguiente.



Fig. 1.3.- Agnes Pockels (1862-1935)

Rayleigh reconoció de inmediato la importancia del sencillo aparato y del método que ella le había descrito. Luego, consecuente con su generosidad hacia los que consideraba merecedores de reconocimiento, y después de interesarse por determinados aspectos en relación a su persona (puesto que en una segunda carta ella comenta: "*con respecto a su curiosidad por mi estado civil, en efecto, ¡estoy casa-*

da!"), envió la carta al director de una revista científica británica con una nota recomendando su publicación. El editor la publicó en su totalidad (20), junto con la nota de Rayleigh. (Llegado a este punto, los autores de la revisión histórica que figura en el libro "*Langmuir-Blodgett Films*" (21) sospechan que el editor insertó la nota de Rayleigh para anticiparse a cualquier crítica por publicar el artículo de una autora desconocida y aparentemente no profesional. Agnes Pockels modestamente se describía a sí misma diciendo que no era "*un físico de profesión*").

Las primeras isotermas presión-área, tan familiares hoy en día en la investigación de monocapas, fueron publicadas por Pockels en 1892 (22) y en 1893 (23). Trasladando sus datos a las unidades utilizadas hoy en día resulta un área molecular para el ácido esteárico de 2,2 nm<sup>2</sup>, siendo verdaderamente asombroso su coincidencia con el valor obtenido hoy en día utilizando sofisticadas balanzas superficiales.

Otros hechos de importancia también fueron descritos por Miss Pockels: encontró que el amortiguamiento de las olas, producidas mecánicamente en una cubeta, comenzaba a áreas mayores que aquella a la que tiene lugar la disminución inicial de la tensión superficial y alcanzaba su máxima expresión a esta área crítica. Esto demostraba que la causa del amortiguamiento de las olas no se debe exclusivamente a la disminución de la tensión superficial originada por la formación del filme de aceite, sino que también contribuyen a este efecto la resistencia al movimiento de los islotes separados del filme. (causada por la viscosidad), la aglomeración de tales islotes, y la pérdida de energía dentro de los filmes durante la alternante expansión y contracción que acompaña a las olas rizadas. Por otra parte, las sustancias sólidas tienden a extenderse sobre la superficie limpia del agua, aumentando la extensión con la temperatura. Tal extensión puede hacerse visible en una superficie polvorienta como una especie de "*corrientes de disolución*", que emanan del sólido. Miss Pockels comparó la presión que causan estas corrientes de disolución con la presión osmótica y, evidentemente, puede considerarse al filme como una especie de disolución superficial y a la extensión como un proceso de difusión. Estas ideas son el fundamento de las teorías modernas de monocapas.

En 1899 Rayleigh (24) confirmó la observación de Pockels de que la tensión superficial corresponde a la del agua limpia cuando el área excede de un cierto valor crítico, y disminuye rápidamente cuando dicha área desciende por debajo de este valor. Según él, en este punto crítico las moléculas se encuentran apiñadas en una capa cuyo espesor corresponde al de una molécula, tocándose unas a las otras a lo largo de toda la superficie. En este artículo describe que el tamaño de una molécula

de aceite de oliva en la monocapa sobre agua en “*alrededor de 1 nm*”. Es interesante recordar la observación de Franklin de que una cucharadita de aceite de oliva (aproximadamente 2,5 ml) extendida sobre medio acre de agua originaba un filme de espesor similar.

La declaración de Rayleigh de la posibilidad de trabajar con filmes monomoleculares incrementó el nivel de actividad en el campo de los fenómenos superficiales, pese a que muchos fueron reacios a aceptar su punto de vista. Entre las importantes aportaciones pueden citarse las de Devaux (25-26), que realizó numerosos experimentos entre 1903 y 1914 utilizando procedimientos curiosos de visualización de los filmes depositados en la superficie a base de polvos ligeros esparcidos sobre la misma, con lo que confirmó la mayoría de los resultados de Pockels y de Rayleigh. Así, encontró que el aceite se extendía sobre el agua hasta alcanzar una extensión máxima, que coincide, naturalmente, con el momento en que aparece el primer descenso de la tensión superficial.

Al calcular el espesor de los filmes, encontró que era del mismo orden de magnitud que la dimensión de las moléculas, confirmando así la teoría monomolecular de Rayleigh según la cual el espesor de los filmes es aproximadamente el que corresponde al tamaño de una molécula. Por otra parte, fue el primero en conseguir la extensión de polímeros en monocapas, utilizando proteínas y celulosa. También informó que la albúmina de huevo se extiende sobre agua para originar una monocapa considerablemente elástica.

Poco después, Hardy (27-28) descubrió que los aceites que no contienen grupos funcionales polares no se extienden sobre la superficie del agua, tal como lo hacen los aceites animales y vegetales. Fue el primero en postular la orientación de las moléculas polares en la superficie y considerar su función en el campo de la lubricación. Sin embargo, se equivocó al afirmar que las fuerzas cohesivas entre las moléculas eran de largo alcance, siendo Langmuir el que supuso correctamente que tales fuerzas eran de corto alcance y sólo actuaban cuando las moléculas entraban en contacto. Estimulado por el trabajo experimental de Marcelin (29), y el de otros, puede considerarse a Langmuir como el responsable del fundamento científico de los filmes monomoleculares, puesto que introdujo nuevos conceptos y procedimientos experimentales de gran importancia en el estudio de estos filmes.

## 1.6.- Langmuir (1881-1957)

Irving Langmuir nació el 31 de Enero de 1881 en Brooklyn, New York. En 1903 terminó sus estudios de Ingeniería Metalúrgica en la Escuela de Minas de la Universidad de Columbia y posteriormente se doctoró en Gottingen, Alemania, bajo



Fig. 1.4.- Irving Langmuir (1881-1957)

la supervisión de Nernst. Después de tres años improductivos como profesor en el Instituto de Tecnología de New Jersey, ingresó en el Laboratorio de Investigación de la General Electric en Schenectady, New York, en el que, a lo largo de 41 años de estancia, publicó 229 artículos y 63 patentes (30). Su descubrimiento, en 1912, de que la adición de nitrógeno y argón a una lámpara de incandescencia protegía el deterioro del filamento de wolframio, condujo a la comercialización de las lámparas de atmósfera gaseosa, de mayor eficacia intrínseca. También aportó otras notables contribuciones en los campos de la emisión termoiónica y de la descarga eléctrica en gases. No

obstante, estos importantes trabajos clásicos quedan eclipsados por los realizados en el campo de la Química de Superficies, que representan alrededor de un 25% de su prolífera producción, y por los que recibió el Premio Nobel de Química en 1932. En la parte final de su vida estuvo más preocupado por la educación científica y la filosofía de la ciencia, aunque continuó como asesor de la General Electric hasta su muerte en 1957.

Su famosa teoría de la adsorción química (31), descrita por primera vez en 1915, permitió explicar el fenómeno de una forma simple, clara y cuantitativa, sentando, además, las bases de las posteriores teorías de las reacciones catalíticas. Su teoría posee el sello de toda generalización científica: la habilidad para explicar y coordinar un conjunto de fenómenos diferentes, junto con la capacidad de resistir cualquier desarrollo teórico posterior, actuando como un estímulo constante a cualquier investigación. Ha superado el test del tiempo, y por su simplicidad y elegancia, presenta un gran atractivo para el sentido artístico que posee el verdadero científico.

Al igual que muchas otras grandes teorías, reunió en una nueva relación hechos o hipótesis ya conocidos: la naturaleza superficial de la adsorción, la teoría cinética de los gases y el alcance de las fuerzas atractivas intermoleculares. No obstante, la gran contribución de Langmuir fue el conferirle a todos estos hechos una unidad, relacionándolos (32) con una hipótesis que había permanecido en el olvido durante 16 años en "*Proceedings of the Royal Society*". Esta era la sugerencia hecha por Rayleigh de que las capas de aceites polares extendidas sobre agua eran monomoleculares. Al tiempo que agradeció las aportaciones de Rayleigh y Pockels, Langmuir criticó la poca atención que se prestó a los métodos y conclusiones de aquellos científicos durante las dos primeras décadas de este siglo. Resulta extraño que los investigadores en este campo hayan ignorado esta pista esencial para la interpretación de sus datos. Incluso Ramsay, que había estado asociado con Rayleigh en el descubrimiento de los gases nobles en 1890, y que a causa de ello tenía un contacto frecuente con él, no se dió cuenta, al menos aparentemente, del significado de la hipótesis de Rayleigh; de otra manera se lo habría comunicado a su colega Miss Hompay, que publicó muchos resultados experimentales sobre la adsorción de gases en sólidos (33), y parece que lo ignoraba.

Para la medida directa de la presión superficial de las monocapas, Langmuir ideó una balanza superficial basada en el modelo de Pockels. En este aparato, un flotador móvil separa la superficie limpia del agua del área cubierta con la monocapa; la desviación de la posición de equilibrio de este flotador proporciona la medida directa de las fuerzas implicadas. Aunque el aparato original ha sido ampliamente modificado, el procedimiento de medida directa de la fuerza neta que actúa sobre el flotador continúa siendo utilizado, conociéndose el mismo como procedimiento de Langmuir.

En lugar de "aceites", Langmuir utilizó sustancias puras de constitución conocida, tanto sólidas como líquidas, extendiéndolas sobre la superficie del agua a partir de disoluciones en disolventes volátiles, tales como benceno, los cuales se evaporan a los pocos segundos de la extensión. Los resultados se expresaron como área por molécula ( $\text{Å}^2/\text{molécula}$ ) para cada presión superficial. Estos resultados confirmaron que los filmes poseían el espesor correspondiente a una simple capa monomolecular y que las moléculas se orientaban en la superficie del agua con el grupo polar sumergido en el agua y las cadenas apolares dirigidas casi verticalmente fuera de la superficie. Por otra parte, las experiencias de Langmuir evidenciaron la existencia de fuerzas de corto alcance y permitieron establecer claramente las bases por las que ciertas

moléculas originan o no buenas monocapas.

Los resultados más clarificadores se obtuvieron a partir de ácidos y alcoholes grasos saturados, los cuales forman filmes estables, que presentan un área crítica marcadamente nítida a la cual la presión superficial comienza a manifestarse. Esta área coincide con el punto crítico de Pockels, correspondiente al momento en que tiene lugar el primer descenso de la presión superficial.

El hecho más notable encontrado por Langmuir fue que los ácidos grasos de cadena larga forman monocapas en las que las moléculas ocupan la misma área transversal, alrededor de  $20 \text{ \AA}^2$  por molécula, cualquiera que sea la longitud de las cadenas hidrocarbonadas. Al variar la longitud de las cadenas entre 14 y 34 átomos de carbono, no se observó ningún cambio notable en la forma de las curvas, si bien, cuando las cadenas eran muy largas, los filmes eran tan extremadamente rígidos que no se podían observar los detalles finos de las curvas. El hecho de que no cambie el área molecular cuando se varía la longitud de las cadenas hidrocarbonadas prueba que las moléculas están orientadas casi verticalmente en la superficie, con la misma inclinación en todos los filmes.

## 1.7.- Blodgett (1898-1979)

En 1919 Miss Katharine Blodgett entró a formar parte del grupo de investigación de la General Electric en Schenectady, siendo la primera mujer que lograba tal puesto, de la misma forma que había sido también la primera dama en alcanzar el Doctorado en el Laboratorio Cavendish de Cambridge, Londres.

Bajo la dirección de Langmuir, comenzó en 1919 a transferir monocapas de ácidos grasos desde la superficie del agua hasta soportes sólidos, tales como porta-objetos de vidrio. En efecto, el párrafo final de un artículo leído por Langmuir por esa fecha ante la Faraday Society dice *“El autor agradece a Miss Katharine Blodgett la realización de la mayor parte del trabajo experimental”*. En este artículo, él subrayaba la importancia de las monocapas sobre la humectabilidad de las superficies.

Sin embargo, el primer informe formal en el que se describe la preparación de los filmes LB no apareció hasta 1935 (35). Tal como lo explicó Gaines (36) en la 1ª Conferencia Internacional sobre filmes de Langmuir-Blodgett, la causa de este dilatado retraso fue debida a que tanto Langmuir como Blodgett estuvieron muy ocupados en otros trabajos de importancia para su Compañía. El mismo Langmuir, duran-

te el período de 1919 a 1934 estuvo profundamente implicado en varios campos de investigación relacionados con la adsorción de gases y con el comportamiento de los filamentos en el vacío, temas de relevancia en el desarrollo de la radio. Durante este mismo período, Blodgett estuvo estudiando en la Universidad de Cambridge el camino libre medio de los electrones en vapores de mercurio ionizado.

No obstante, en Noviembre de 1933 la atención de Langmuir se dirigió al problema de la lubricación de los cojinetes de los contadores de luz, por lo que volvió a tomar interés por las monocapas de aceite, especialmente por los estudios sobre superficies sólidas.

Entre 1934 y 1952, Langmuir y Blodgett publicaron, en conjunto o separadamente, 31 artículos de gran importancia en los que Blodgett concentró su interés sobre las propiedades ópticas de las monocapas (37), mientras que Langmuir dedicó su atención, cada vez más, a las monocapas de proteínas (38).

La importancia de estos investigadores en el campo de las monocapas fue tal que hoy en día se aplica el término de "*filmes de Langmuir-Blodgett*" (filmes LB) para monocapas o multicapas obtenidas por transferencia sobre soportes sólidos, mientras que el de "*filmes de Langmuir*" se reserva para las monocapas extendidas sobre la superficie de un líquido.

## 1.8.- Adam

Entre 1921 y 1930, Neil K. Adam examinó el comportamiento de las monocapas de una amplia variedad de sustancias tales como ácidos grasos, aminas, amidas, cetonas, alcoholes, ésteres, glicéridos, colesterol, lecitina y muchas otras más, empleando para ello una balanza superficial del tipo de la de Langmuir, modificada convenientemente para conseguir una medida precisa de las características de las monocapas.



Fig. 1.5.- Katharine Blodgett (1898-1979)

En la década comprendida entre 1929 y el comienzo de la Segunda Guerra Mundial, N. K. Adam publicó más de 20 artículos sobre monocapas, recogiendo el contenido de los mismos en la tercera edición de su libro *"The Physics and Chemistry of Surface"* publicado en 1941 (39), en el que también se dan a conocer otras técnicas, tales como la medida del potencial de superficie y viscosidad superficial, utilizadas para elucidar la estructura de las monocapas.



Fig. 1.6.- Neil K. Adam

En 1937 Adam aceptó la Dirección del Departamento de Química de la Universidad de Southampton y en el año 1947 fue nombrado Decano de la Facultad de Ciencias de la misma Universidad, puesto en el que se mantuvo durante diez años hasta que se jubiló. En Southampton no continuó con sus clásicos trabajos sobre monocapas, sino que se dedicó a la investigación de problemas relacionados con la detergencia (40) y con la humectación (41). Realmente resulta curioso que su preocupación haya pasado de estudiar el comportamiento de sustancias con afinidad por el agua, al de aquellas otras caracterizadas por su repelencia. A este respecto es de destacar que en un

estudio acerca de la penetración de líquidos en sólidos (42) concluía que: *"la extrema repelencia al agua por parte de las plumas de los patos es debida, no a ninguna milagrosa cera repelente, sino a la estructura perfectamente diseñada en virtud de la cual las barbillas de las plumas se mantienen alejadas a la distancia teórica casi ideal"*. No es de extrañar esta referencia a los patos, en un artículo de pura interpretación fisicoquímica como el que estamos comentando, si se tiene en cuenta que Adam y su esposa tenían una especial devoción por estas aves. Esta pasión se manifestaba en su comportamiento diario y cuando se cruzaba con un compañero, inclinaba la cabeza solemnemente y lo saludaba con un sonoro *"cuá, cuá"*. A veces imponía el silencio a base de este típico graznido acompañado del chasquido de los dedos

pulgar e índice. También utilizaba esta técnica en largas y tediosas reuniones cuando se dirigía a algún resignado colega pidiéndole silencio. Resulta obvio decir que expresó su más enérgica repulsa a los apoderados de una Compañía de detergentes que pretendían probar la eficacia de su material mostrando la imagen de un pato que se hundía en una disolución del producto.

Es posible que el carácter violento que poseía Adam provenga del hecho de haber nacido un 5 de Noviembre, día en el que Inglaterra conmemora el “Aniversario de la Conspiración de la pólvora” (Guy Fawkes day). No obstante, sus explosiones de mal genio duraban poco tiempo, restableciéndose pronto la calma, acompañada de un guiño de ojos y una risa contagiosa; a veces hacía las paces con sus enfadados colegas regalándoles una bolsa de cerezas procedentes del espléndido cerezo de su jardín o bien un útil cubo de abono o cualquier otro pequeño detalle. De vez en cuando, las cuestiones administrativas de la Universidad agotaban su paciencia (como nos ocurre a casi todos). Llamado en una ocasión por el Director del Colegio Universitario para que permaneciera callado durante una Junta del Claustro, Adam le replicó rápidamente: “*Yo no permaneceré callado Sr Director, yo soy un profesor de este Colegio y Vd es un mero administrador*”. Siento no tener referencia alguna sobre las consecuencias de esta actitud...

A Adam le gustaba la enseñanza, aunque no soportaba que los estudiantes estuviesen distraídos o perezosos durante las clases. Si se equivocaba en sus explicaciones en el encerado y lo descubría antes que algún alumno de la clase, rectificaba el error, concluyendo: “*Si Vds no corrigen mis errores antes de que yo me de cuenta, comenzaré a cometerlos a propósito*”. Sin embargo no era nada ostentoso en su trato con los estudiantes; prueba de ello es lo que le dijo un día a un inusitado respetuoso estudiante: “*Llámeme Vd Profesor N. K. Adam, o viejo, o amigo, pero no me llame Please Sir*”.

En los años anteriores a su jubilación escribió un extenso texto de Química Física (Physical Chemistry) que fue publicado en 1956 (43). Después de su publicación en Septiembre de 1957, continuó interesándose por la Ciencia de Superficies y trabajó tanto en la revisión de su libro de Química Física, como en el de Química Física de Superficies. También dedicó su tiempo al estudio del cristianismo, publicando varios artículos sobre este tema.

## 1.9.- Harkins (1873-1951)

De los 270 trabajos de investigación publicados por William D. Harkins entre 1907 y 1950, más de 90 corresponden a fenómenos superficiales (44). Tal como dijo en un discurso pronunciado con motivo de la concesión de la "*Medalla de Gibbs*" en 1928, durante su vida se dedicó a dos campos de la Química Física: uno, el de la Química de Superficies y el otro, el de la solubilidad.



Fig. 1.7.- William Draper Harkins (1873-1951)

Las investigaciones en el primero de estos campos se iniciaron durante su estancia de un año en Karlsruhe, en el Laboratorio del Profesor Fritz Haber, en donde se le encomendó investigar la hipótesis sostenida por Haber, según la cual la transmisión del impulso nervioso era consecuencia de bruscos cambios de la tensión superficial. Harkins intentó probar la existencia de tales variaciones, sin encontrarlas. No obstante, este trabajo sirvió para evidenciarle los fascinantes problemas implicados en la Química de Superficies, así como para iniciarle en este campo. Cuando pudo reanudar más tarde su trabajo en Chicago, comenzó a

investigar acerca de la orientación de las moléculas en la superficie, siendo junto con Hardy y Langmuir, uno de los investigadores que, independientemente, sugirieron la teoría de la orientación de las moléculas en la interfaz agua/aire.

Uno de los primeros problemas de Química Superficial a los que Harkins dirigió su atención fue al conocimiento de la dirección en la que se orientan las moléculas en la superficie. Se trataba de un objetivo más difícil que el de la mera demostración de que existe orientación, pero, en cambio, era algo más interesante y gratificante. Sus demostraciones se basaron en consideraciones acerca del trabajo de adhesión y cohesión, los cuales están relacionados con las tensiones superficiales e interfaciales de los líquidos. Tuvo necesidad, por lo tanto, de utilizar datos de este tipo para estudiar la extensión de líquidos sobre sólidos y sobre otros líquidos, debiendo valerse para ello tan sólo de los datos disponibles en la literatura, aunque esta forma de proceder no era consecuente con la actitud crítica de Harkins, puesto que él bus-

caba siempre confirmar sus teorías con pruebas fiables y precisas. De ahí que dedicase su atención a la determinación precisa de la tensión superficial, de modo que en los tres años siguientes del inicio de su trabajo sobre la orientación, envió 4 artículos al "*Journal of American Chemical Society*" relativos a medidas de tensión superficial (45-48). No obstante, el principal objetivo de estos artículos no era tanto la publicación de nuevos datos de tensión superficial, sino la descripción de la metodología utilizada para obtenerlos. Uno se imagina que los trabajos publicados en esta época, referentes a la metodología, se limitaban tan sólo a precisar la exactitud de la técnica y a descubrir los perfeccionamientos mecánicos. Sin embargo, esto no es así; cuando Harkins comenzó a trabajar en la Química de Superficies, en la Universidad de Chicago, en 1912, los métodos más utilizados para la medida de la tensión superficial eran los de elevación capilar, caída de la gota, presión máxima de burbuja y arranque del anillo, pero todos ellos eran utilizados incorrectamente, de modo que los errores sistemáticos cometidos con los mismos eran del orden del 4 al 5%, aún cuando las medidas experimentales se realizasen con la máxima precaución.

El primer método examinado en detalle por el grupo de Harkins fue el del peso de la gota, de modo que utilizando la teoría recién publicada por T. Lohnstein, demostraron de forma contundente que los procedimientos en uso por aquel entonces eran completamente erróneos. Continuaron sus estudios para encontrar un método concreto y diseñaron instrumentos de precisión para su utilización práctica en el laboratorio. Para completar este trabajo se necesitaba una serie de datos de absoluta garantía y Harkins y Brown se propusieron obtenerlos, utilizando para ello uno de los métodos de mayor precisión experimental: el del ascenso capilar. Ahora bien, era preciso, en primer lugar, realizar un examen exhaustivo de este método, de modo que los resultados obtenidos con el mismo fuesen confirmados matemáticamente y por vía experimental. Afortunadamente, T. W. Richards, famoso químico analítico, en unión de sus colaboradores, comenzaron a estudiar el mismo problema (49-50), y aún cuando la duplicidad del esfuerzo puede parecer un despilfarro, la verdad es que no fue así, puesto que un trabajo de tan elevada precisión y de carácter tan revolucionario necesitaba ser confirmado por distintos caminos, tal como los emprendidos por los dos grupos de investigación, que resolvieron sus problemas aprovechándose cada uno del trabajo del otro. Realmente resulta poco frecuente poder observar como dos personas se encuentran con las mismas dificultades, las resuelven por caminos diferentes, y comprueban que cada elemento objeto de la investigación, que se examina escrupulosamente, es siempre sospechoso de no poder superar algún otro test aún no

ensayado. Tanto Harkins como Richards se guiaron por una regla establecida, aplicable sobre todo a determinaciones de pesos atómicos: *“se debe suponer que toda sustancia es impura, que toda reacción es incompleta, que todo método de medida contiene algún error constante, hasta que se pueda probar lo contrario”*.

Los nuevos valores standard de la tensión superficial permitieron confirmar algunas sospechas acerca de la poca fiabilidad de los datos que figuraban en la literatura, si bien los resultados obtenidos por algunos antiguos investigadores, que habían aplicado correctamente el método del ascenso capilar, eran buenos, aunque la precisión no era tan elevada como la alcanzada por Harkins y Richards. Sin embargo, muchas otras determinaciones más recientes poseían un error de casi el 4% y, debido al desconocimiento que existía acerca de cuales eran los valores correctos y cuales los incorrectos, todos los investigadores intentaban idear nuevos métodos de medida, lo que creaba una gran confusión. Además, por desgracia, los valores erróneos fueron los que se adoptaron como standards por la mayoría de los investigadores y aquellos otros que inadvertidamente mezclaron los valores verdaderos y falsos se encontraron con conclusiones complejas y totalmente incorrectas.

Con los standards definitivamente establecidos, Harkins y Brown idearon y recomendaron un procedimiento para la determinación de la tensión superficial mediante el peso de la gota, que proporcionaba valores concretos y que podía aplicarse a la resolución de nuevos problemas que hasta entonces se habían mostrado difíciles de resolver por el método absoluto del ascenso capilar. Utilizando estos métodos, Harkins realizó las medidas necesarias para sus estudios de orientación y extensión. En un antiguo artículo de Quincke existe un interesante ejemplo de la importancia que tiene el corregir los conceptos erróneos relativos a los métodos de medida. El autor había medido la tensión superficial del bromo líquido por el procedimiento del ascenso capilar y mediante un tosco procedimiento precursor del método del peso de la gota. Los valores obtenidos por ambos procedimientos diferían entre sí en un 25%, pero cuando años más tarde se aplicó el método de Harkins y Brown, la diferencia entre los dos métodos (aproximadamente 0,2%) fue inferior a la diferencia entre dos determinaciones realizadas con cualquiera de los dos procedimientos.

El descubrimiento de que la mayoría de los datos de tensión superficial eran incorrectos fue aceptado, aunque de forma lenta, gracias a que el trabajo de Harkins y Richards fue corroborado por artículos de Fergusson y de Lugden, entre otros. Este último investigador desarrolló el método de presión máxima de burbuja, calibró su

instrumento con los nuevos valores standard y aportó nuevos datos de elevada calidad.

Como consecuencia del éxito de su trabajo, los datos de Harkins sobre las medidas de tensión superficial fueron incluidos en las “*Tablas Críticas Internacionales*”; la mayoría de estos datos fueron recalculados para eliminar los errores que presentaban.

Es de resaltar que la contribución de Harkins a la Química de Superficies no se limitó tan sólo al perfeccionamiento de los métodos de medida de tensión superficial, sino que también se dirigió a las investigaciones sobre extensión y humectación, al estudio de los ángulos de contacto, a la determinación de las áreas de sólidos finamente divididos, a las teorías de emulsiones, a la polimerización de emulsiones y a muchos otros aspectos de la Química Superficial. Además, muchas de estas contribuciones fueron hechas después de su jubilación en 1939, puesto que alrededor de un tercio de sus publicaciones corresponden a ese período.

Su producción científica, especialmente después de 1940, fue soportada gracias a la ayuda económica procedente de Industrias y de Ministerios del Gobierno, interesados en problemas de catálisis, lubricación, producción de goma, etc.

Todos los que llegan a familiarizarse con el trabajo de Harkins terminan sintiendo una gran admiración por el mismo, así como una admiración también, incluso reverencia, por su persona. Su completa devoción a la búsqueda de la verdad científica fue su principal atributo, de modo que siempre comprobaba experimentalmente cualquier teoría que formulase, aunque creyese en ella firmemente, abandonando su opinión tan pronto como la evidencia le mostrase que era insostenible. Para poner a prueba las teorías y los procedimientos experimentales, trabajaba estrictamente de acuerdo con el precepto de John Tyndall: “*desear algo que no sea cierto debe ser absolutamente desterrado, y para obtener la seguridad total no se debe escatimar ningún trabajo ni eludir ninguna dificultad*”.

### **1.9.- D. G. Dervichian (1903-1988)**

No quisiera terminar esta breve revisión histórica de las monocapas sin hacer una pequeña referencia a Dikran G. Dervichian, del que tuve el honor de ser su discípulo durante mis estancias en el servicio de Biofísica del Instituto Pasteur a lo largo de los años 1966 y 1969.

El Prof. Dervichian nació en Alejandría (Egipto), siendo uno de los dos hijos de un sastre de origen armenio. Sus padres estimaban en alto grado la educación y decidieron que un hijo se educase en Inglaterra y el otro en Francia. Dikran fue a

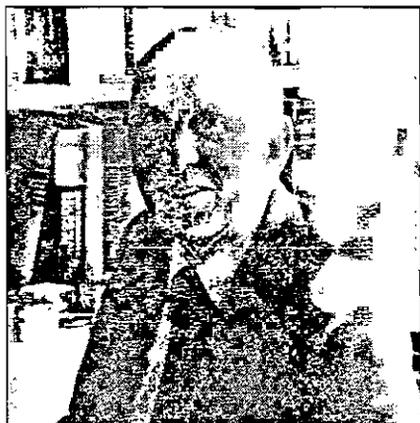


Fig. 1.8.- Dikran G. Dervichian (1903-1988)

Paris, en cuya universidad se Doctoró en Ciencias Físicas bajo la dirección del Prof. Jean Perrin en 1936. Su tesis sobre monocapas de lípidos fue publicada en "*Annals de Physique*" en 1937 (51). Empezó como un físico de superficies y destacó rápidamente por sus importantes aportaciones a las medidas de presión y viscosidad superficial. Fue uno de los primeros en describir con toda claridad las transiciones de fase de primer y segundo orden en las monocapas de lípidos, aunque este importante trabajo (52) no fue demasiado considerado

durante mucho tiempo. Un poco antes del comienzo de la Segunda Guerra Mundial fue becado por la fundación Rockefeller para trabajar en el Departamento de Ciencia Coloidal, en Cambridge (Inglaterra), con el Prof. Eric Rideal. En esta época, Cambridge era el centro europeo de la moderna Ciencia Coloidal y de Superficies. En 1939 se vió obligado a cortar su estancia y volver a Francia, en donde permaneció durante el resto de la Guerra. Retornó a Cambridge en 1946 para acabar el disfrute de su beca.

Dervichian llegó a ser el personaje de referencia de la Química de Superficies y Coloidal durante las siguientes cuatro décadas. Realizó importantes contribuciones al conocimiento de fenómenos superficiales, en particular a las transiciones de fase y a las interacciones lípido-lípido en la interfaz, y publicó importantes trabajos relativos a micelas, cristales líquidos, emulsiones, geles, jabones ácidos, glicéridos, esteroles, fosfolípidos, etc, utilizando diagramas de fase para describir las interacciones lípido-lípido y lípido-disolvente en fase volumen. Se interesó por una gran variedad de fenómenos que tenían su explicación en la Ciencia Coloidal o de Superficies. Desde un principio estuvo fascinado por la estructura de la membrana de los glóbulos rojos y más tarde por las lipoproteínas del plasma, por la solubilidad de moléculas (tales como colesterol) en fluidos biológicos como la bilis, por las interacciones antígeno-anticuerpo, por la catálisis enzimática en interfaces, por monocapas lipídi-

cas protectoras de la córnea y, finalmente, por la liberación de los perfumes de las flores justo cuando les cae encima una gota de agua. Este amplio interés se extendía a muchos fenómenos industriales y naturales y transmitía su contagioso optimismo a todo el Departamento. Cuando estaba discutiendo un proyecto científico con un doctorando o con un colega, sus ojos resplandecían y su respuesta a una nueva teoría o a un hábil experimento era: “*por supuesto*”. Si alguien decía que no se podía hacer un experimento, él decía: “*¿por qué no?*” y luego procedía a decirle como se podía hacer. Tenía muchas ideas e incitaba a los demás a que se le cuestionase todo con el fin de diseñar experiencias que diesen respuesta a las cuestiones. En el Servicio de Biofísica del Instituto Pasteur, que dirigió durante 30 años, se tomaba diariamente el té a las cuatro en punto y muchas de las discusiones eran iniciadas por Dervichian, interviniendo después todos los demás.

Debido a su preparación, inteligencia y a su ascendencia armenia, dominaba al menos siete lenguas, siendo capaz de dictar un seminario en inglés, español, francés o italiano, o hablarle a un conductor de camellos en árabe. En 1967 fue nombrado Profesor y Prefecto de Biofísica en la Facultad de Ciencias de París, puesto que mantuvo hasta su retiro en 1973, a la edad de 70 años. En 1970 se le nombró “*Caballero de la Legión de Honor*” y en 1979 recibió la “*medalla Chevreul*” por su contribución a la investigación de los lípidos. Después de su jubilación todavía mantuvo su interés por la ciencia, aunque comenzó a tomar un gran interés, hasta entonces reprimido, por la filosofía. Con su esposa, que también se había retirado de la enseñanza, pasaba mucho tiempo en el huerto y en el jardín de su casa de campo en Chateau Chalon, bajo las montañas Juna. Permaneció activo física y mentalmente y amante de la vida hasta el último año de su vida, en que un cáncer le abatió.

## II. FORMACION DE MONOCAPAS DE EXTENSION (MONOCAPAS DE LANGMUIR)

### 2.1.- Consideraciones teóricas acerca de las condiciones de extensión

Cuando se deposita una gota de un líquido insoluble sobre la superficie limpia del agua, aquella puede comportarse de tres formas diferentes:

- 1.- Permanecer como una lente, en forma de gota, sin que exista extensión.
- 2.- Extenderse en forma de una película delgada, formando lo que se denomina un filme “*duplex*”, es decir, una película con un espesor tal que las dos interfases, agua-película y película-aire, sean independientes.
- 3.- Extenderse en forma de monocapa, dejando el exceso de líquido en forma de gotas en equilibrio con la monocapa.

Por lo general, la mayoría de las sustancias orgánicas inmiscibles en agua son capaces de extenderse sobre la superficie de ésta, formando un filme “*duplex*”, que luego se transforma en monocapa.

Veamos, pues, cuales son las condiciones bajo las cuales un líquido A se extiende sobre la superficie de otro B en el que no se disuelve (Fig. 2.1).

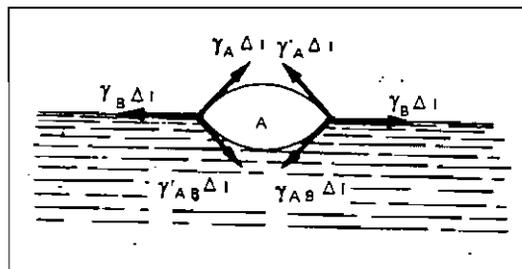


Fig. 2.1.- Extensión de un líquido A sobre otro B.

Si consideramos un elemento  $\Delta l$  del contorno de la gota, este elemento se encuentra sometido a tres fuerzas: una fuerza  $\gamma_A \Delta l$  debida a la tensión superficial del

líquido A en contacto con el aire; otra fuerza  $\gamma_B \Delta l$  debida a la tensión superficial del líquido B en contacto con el aire y, finalmente, una tercera fuerza  $\gamma_{AB} \Delta l$  debida a la tensión interfacial de ambos líquidos. Los vectores que definen estas fuerzas son tangenciales a las superficies líquidas correspondientes. La forma de la gota va a depender de la diferencia entre  $\gamma_B$  y la suma de  $\gamma_A + \gamma_{AB}$ . En efecto, si la resultante de  $\gamma_A \Delta l$  y  $\gamma_{AB} \Delta l$  es superior a la fuerza  $\gamma_B \Delta l$ , la superficie de la gota del líquido A se extenderá por toda la superficie libre de B. Si sucede lo contrario, entonces la superficie del líquido A se contraerá adoptando la forma de la figura.

En el equilibrio:

$$\gamma_{AB} = \gamma_B - \gamma_A \quad (2.1)$$

ecuación que recibe el nombre de **relación de Antonoff**, válida para los líquidos A y B saturados mutuamente.

Según lo indicado, la condición de extensión será:

$$\gamma_A + \gamma_{AB} < \gamma_B$$

$$\text{es decir, } \gamma_B - (\gamma_A + \gamma_{AB}) > 0$$

A esta diferencia Harkins (53) la definió como coeficiente de extensión inicial:

$$S = \gamma_B - (\gamma_A + \gamma_{AB}) \quad (2.2)$$

El término “*inicial*” significa que las tensiones superficiales corresponden a las que tienen los líquidos antes de saturarse, ya que si se deja que se alcance el equilibrio ambos líquidos se saturan mutuamente, con lo que el coeficiente de extensión llegará a ser nulo o negativo. Por tanto, la condición para que haya extensión será que el coeficiente de extensión inicial sea positivo, aunque puede ocurrir que después de un cierto tiempo, durante el cual ambos líquidos se saturan mutuamente, S se haga negativo. Esto ocurre cuando se extiende benceno sobre agua, en la que los valores de S inicial y S final son:

$$S \text{ inicial} = 72'8 - (28'9 + 35) = 8'9$$

$$S \text{ final} = 62'4 - (28'8 + 35) = -1'4$$

El estado final de la interfase se convierte en desfavorable para que ocurra la extensión; esto hace que la extensión inicial se detenga e, incluso, puede que la pelí-

cula se retraiga ligeramente para formar lentes muy planas con el resto de la superficie cubierta por una monocapa de benceno.

El coeficiente de extensión se puede poner también en función del trabajo de adhesión y del de cohesión. El trabajo de adhesión entre dos líquidos inmiscibles A y B se define como el trabajo necesario para separar 1 cm<sup>2</sup> de la interfaz líquido-líquido y formar dos interfases líquido-aire separadas (Fig. 2.2 (a)).

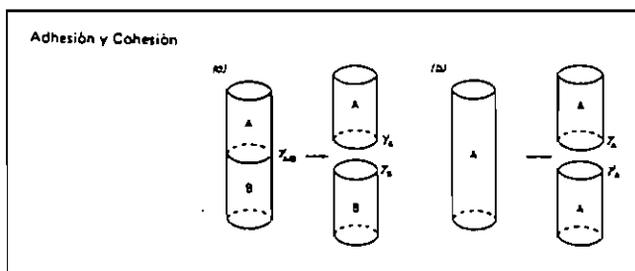


Fig. 2.2.- Trabajo de adhesión (a) y trabajo de cohesión (b)

Como el trabajo superficial viene dado por  $\gamma\Delta S$ , e  $\Delta S$  vale 1 cm<sup>2</sup>, el trabajo de adhesión se puede poner de la forma:

$$W_A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (2.3)$$

que se conoce como **ecuación de Dupré**.

El trabajo de cohesión de un líquido es el trabajo necesario para separar en dos partes una columna líquida de 1 cm<sup>2</sup> de sección (Fig. 2.2 (b)).

Este trabajo vale:

$$W_C = 2\gamma_A \quad (2.4)$$

De acuerdo con Harkins (54), se producirá extensión de un aceite sobre agua si aquel "gusta" más del agua que de sí mismo, es decir, si el trabajo de adhesión (que representa la medida de la atracción entre el agua y el aceite) es mayor que el de cohesión. Expresado matemáticamente:  $W_A > W_C$ . A la diferencia entre estos dos trabajos se le llama coeficiente de extensión:

$$S = W_A - W_C = (\gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}) - 2\gamma_A$$

o también: 
$$S = \gamma_B - (\gamma_A + \gamma_{AB}) \quad (2.5)$$

A la vista de los valores del coeficiente de extensión que aparecen en la bibliografía (55), y que se reproducen en la Tabla 2.1, se deduce que las sustancias de carácter puramente hidrofóbico o hidrofílico (S negativo) no forman monocapas; por el contrario, sí la forman aquellas sustancias que poseen ambos caracteres a la vez, ya que los grupos polares, debido a su afinidad por el agua son los responsables de la extensión, mientras que los restos hidrofóbicos actúan impidiendo la difusión de la sustancia extendida hacia el interior del líquido soporte. En definitiva, para que las monocapas obtenidas resulten estables, es necesario que el carácter hidrofóbico del resto apolar sea lo suficientemente grande como para contrarrestar la atracción experimentada por el grupo polar hacia el agua.

**TABLA 2.1**

Coeficientes iniciales de extensión a 20°C *	
<i>Sustancia</i>	<i>S (din/cm)</i>
Alcohol etílico	50,4
Acido propiónico	45,8
Eter etílico	45,5
Acido acético	45,2
Acetona	42,4
Acido undecilénico	32,0
Acido oleico	24,6
Cloroformo	13,0
Benceno	8,9
Hexano	3,4
Octano	0,22
Dibromoetileno	-3,19
Vaselina líquida	-13,4

\* Tomado de W. D. Harkins: *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1952, pp. 44, 45.

Algunas sustancias que poseen un coeficiente de extensión negativo, y que por lo tanto son incapaces de extenderse en películas, pueden hacerlo si se les añade una pequeñísima cantidad de un compuesto tensoactivo que sea soluble en aquellas.

Este efecto se produce debido a que la sustancia añadida actúa disminuyendo el valor de la tensión superficial del líquido a extender y, por lo tanto, disminuyendo el trabajo de cohesión, el cual se hace menor que el de adhesión. Dervichian (56-57) ha utilizado este fenómeno con el fin de obtener una mejor extensión de las disoluciones de proteínas sobre la superficie del agua, añadiendo a las mismas una pequeña cantidad de alcohol amílico, que se evapora inmediatamente después de la extensión.

Si la superficie del sustrato contiene impurezas, y éstas actúan disminuyendo la tensión superficial de aquel, el coeficiente de extensión resulta afectado desfavorablemente, ya que, de acuerdo con la ecuación (2.3) de Dupré, al disminuir  $\gamma_B$  disminuye también el trabajo de adhesión. Si por el contrario, las sustancias presentes en el sustrato actúan aumentando la tensión superficial de éste, como en el caso de los electrólitos, se produce el efecto contrario, es decir, favorecen la extensión. Es obvio que la presencia de sustancias extrañas afecta también a la tensión interfacial,  $\gamma_{AB}$ , pero la magnitud de este fenómeno es considerablemente inferior al anteriormente expuesto, por lo que no es necesario tenerlo en cuenta.

## 2.2.- Procedimientos experimentales para la extensión en monocapas

### 2.2.1.- Disolventes de extensión

Muchas sustancias insolubles en agua, tales como ácidos grasos y alcoholes de cadena larga, pueden extenderse en monocapas con ayuda de un disolvente adecuado, denominado **disolvente de extensión**, el cual deberá ser soluble en agua o ser volátil. Además, deberá poseer suficiente capacidad de disolución, puesto que disoluciones de extensión con menos de 0,1 a 1 mg/ml de sustancia formadora de monocapa no son de utilidad práctica, debido a que en estas circunstancias se necesitaría extender un gran volumen de la misma.

El **disolvente de extensión** debe ser químicamente inerte respecto al material que forma la monocapa, así como al sustrato, y deberá ser fácilmente purificado en relación con la eliminación de contaminantes grasos. Sin embargo, no se necesita una pureza en el sentido químico, puesto que son tan utilizadas las mezclas de hidrocarburos de bajo punto de ebullición (éter de petróleo), como los compuestos puros, tales como n-hexano, cloroformo, etc. Se debe procurar que estos disolventes no contengan impurezas que puedan originar monocapas y por eso deben ser sometidos a

purificación mediante destilación en aparatos de vidrio exento de grasa o por percolación a través de una columna de un adecuado adsorbente tal como gel de sílice. Se debe verificar la pureza del disolvente para comprobar si origina monocapa él mismo: por lo general, se encuentra que la mayoría de los disolventes comerciales (incluso los de grado altamente puro) contienen cantidades significativas de contaminantes formadores de monocapas, originados en los procesos de manipulación y empaquetado.

La volatilidad y solubilidad en agua del disolvente presenta algunos problemas. Obviamente, la evaporación del disolvente debe realizarse en un espacio razonable de tiempo. Líquidos extremadamente volátiles presentan dificultades debido a que su volatilidad causa problemas a la hora de conocer con exactitud la concentración de la disolución. Los disolventes más adecuados son los que tienen un punto de ebullición comprendido entre 40 y 80°C, y no sean demasiado solubles en agua, puesto que una elevada solubilidad puede arrastrar a la sustancia que forma la monocapa hacia el interior de la solución acuosa y precipitar allí, en lugar de aparecer en la superficie. La retención del disolvente de extensión de la monocapa se puede investigar extendiendo distintos volúmenes de diferentes concentraciones del mismo material, de forma que la cantidad de sustancia a extender sea siempre la misma, pero varíe la de disolvente.

Un cierto número de disolventes orgánicos son relativamente volátiles e insolubles en agua, tal como se observa en la Tabla 2.2.

TABLA 2.2

Volatilidad y solubilidad de algunos disolventes orgánicos *		
	<u>P.E.</u>	<u>Solubilidad</u> (gr/100gr H <sub>2</sub> O)
n-hexano	69	0,01
ciclohexano	81	0,07
benceno	80	1,8
cloroformo	61	8
éter etílico	35	75

\* Tomado de G. L. Gaines: "Insoluble monolayers at Liquid-Gas Interfaces". Interscience Publ p. 32. 1966.

De entre los disolventes de esta tabla, el éter etílico no cumple los requisitos exigidos, tanto en lo que se refiere a su volatilidad como a su excesiva solubilidad. Por otra parte, el benceno ocasiona muchos problemas debido a su tendencia a quedar retenido en la interfaz. Un disolvente muy utilizado es la fracción de éter de petróleo que destila entre 40° y 60°C, puesto que además de su volatilidad y baja solubilidad en agua, es menos denso que ésta, lo que siempre es deseable en un disolvente de extensión.

Para la extensión de sustancias insolubles en disolventes orgánicos, se ha acudido al uso de mezclas de disolventes a base de benceno-metanol, acetona-hidrocarburos o cloroformo-hexano, las cuales proporcionan suficiente solubilización para la sustancia a estudiar, sin introducir problemas serios de solubilidad en agua. En el caso de detergentes iónicos se han usado mezclas de etanol y agua en la proporción 3/1 o de isopropanol-heptano-agua en proporción 49:49:2.

La aplicación de la disolución de extensión a la superficie es a base de pequeñas gotas a partir de una microjeringa o de una micropipeta. Lo mejor sería depositar una gota y esperar a que se evaporase antes de depositar la siguiente, si bien esta técnica no es la empleada corrientemente. La mayoría de los autores prefieren distribuir las gotas sobre la superficie a cubrir.

La microjeringa Apla (Burroughs Wellcome Co.) es una de las más utilizadas en el trabajo de monocapas. Por medio de la misma se pueden depositar volúmenes del orden de 50-100  $\mu$ l, de disoluciones de extensión de concentración 0,5 mg/ml, con una precisión de 0,1  $\mu$ l. Con la misma finalidad, se utilizan las micropipetas Raining, de precisión similar.

La extensión de polímeros y proteínas presenta problemas distintos a la de los clásicos compuestos anfifílicos, que forman monocapas insolubles, debido a su elevada solubilidad en agua. Aunque la energía libre de adsorción de cada unidad monomérica es realmente pequeña, el valor para la molécula en conjunto es elevado, como consecuencia del gran número de monómeros por molécula. El secreto para obtener una buena extensión de este tipo de compuestos consiste en crear las condiciones adecuadas para que todas las moléculas se adsorban; si esto no se logra, las moléculas difunden hacia el interior del sustrato, impidiéndose la extensión completa.

El método más apropiado para lograr la extensión de estos compuestos es el de Trumit (58), en el que una disolución acuosa de polímero o proteína se deja fluir desde la parte superior de una varilla de vidrio de 10 cm de longitud, perfectamente mojada, introducida verticalmente en el sustrato. Por medio de la teoría de la difu-

sión es posible calcular las condiciones necesarias para que todas las moléculas difundan hacia la superficie, durante un corto tiempo de espera, en función de la concentración de proteína, espesor del filme que fluye a lo largo de la varilla y longitud de ésta.

Puesto que el éxito del método requiere la ausencia de cualquier barrera de potencial eléctrico a la adsorción, tanto la disolución de extensión como la subfase deben poseer un pH próximo al del punto isoeléctrico de la proteína, así como una moderada fuerza iónica. Un disolvente de extensión muy utilizado para esta finalidad es el introducido por Stallberg y Teorell (59) a base de isopropanol y agua (60:40), conteniendo acetato sódico 0,5M. Presenta la ventaja de que ciertos lípidos, especialmente fosfolípidos, son también solubles en el mismo, lo que permite la extensión de monocapas mixtas proteína-fosfolípido. La concentración recomendada de proteína a extender es del orden de 0,3 mg/ml, requiriéndose el depósito de un volumen de 130  $\mu$ l para formar una monocapa sobre una superficie de 400  $\text{cm}^2$ , debido a que la mayoría de las proteínas ocupan un área específica de 1  $\text{m}^2/\text{mg}$  cuando están totalmente extendidas en la interfaz agua-aire formando una monocapa.

Por otra parte, muchas proteínas se extienden rápidamente a partir de sus cristales colocados en la interfaz, lo que constituye un método de extensión adecuado para muchos propósitos, ya que es rápido y evita problemas derivados de la dificultad de disolución y del uso de disolventes de extensión. Lo único que se precisa en estos casos es disponer de una balanza que permita la pesada de proteína con una precisión del orden de microgramos (se requieren 40  $\mu\text{g}$ , de acuerdo con el cálculo anterior).

### 2.2.2.- Sustrato

El agua o el sustrato sobre el que se extiende la monocapa requiere una atención particular en lo que se refiere a su pureza y a la presencia de contaminantes. Puesto que la cantidad de sustancia a depositar es inferior a 1 mg, sobre una superficie de algunos cientos de centímetros cuadrados, impurezas del orden de partes por millón pueden causar serios errores si se concentran en la superficie. Cationes divalentes en agua interaccionan fuertemente con monocapas de ácidos grasos y concentraciones de  $\text{Al}^{+3}$  de tan solo  $10^{-8}\text{M}$  pueden afectar a estos filmes. De ahí que haya que tomar precauciones para impedir la presencia de impurezas a estas concentraciones tan bajas, por lo que el agua debe ser redestilada, verificándose una primera destilación en presencia de permanganato potásico para oxidar cualquier sustancia

tensoactiva presente, y la segunda destilación en un aparato completamente de vidrio o cuarzo para evitar la presencia de iones metálicos. El agua desionizada es buena en lo que se refiere a los contaminantes iónicos, pero puede contener materia orgánica y por eso debe destilarse. Actualmente se utiliza agua desionizada obtenida por el procedimiento de ósmosis inversa, la cual posteriormente atraviesa un filtro de carbón activo, dos cartuchos de resinas de cambio iónico, un filtro que elimina las últimas trazas de materia orgánica y otro que retiene microorganismos de tamaño superior a 0,22 nm.

En cuanto a los materiales que se le añaden al sustrato para mantener una determinada fuerza iónica o pH, deben ser totalmente purificados y, por ejemplo en el caso de experimentos con ácidos grasos, el cloruro sódico empleado para aumentar la fuerza iónica del sustrato debe ser recristalizado para evitar la presencia de cationes divalentes.

Por otra parte, puede ocurrir que reactivos comerciales de buena calidad presenten trazas de materiales tensoactivos introducidos durante los procesos de manipulación, lo que puede causar serios problemas. De la misma forma, la purificación de materiales en el laboratorio debe realizarse con gran cuidado para evitar la introducción de contaminantes adicionales.

A veces se acude a la utilización de carbón activo para purificar la subfase, aunque algunos autores consideran ineficaz este proceso. Otros acuden al uso de agentes complejantes para eliminar los contaminantes, aunque esta operación debe realizarse con mucha precaución, debido a la posible interacción de estos agentes con la monocapa.

Se ha utilizado también el procedimiento consistente en extender y barrer varias monocapas antes de aplicar la que se quiere estudiar, ya que las impurezas son concentradas por la monocapa misma. Sin embargo, en algunos casos esto puede ser perjudicial debido a la solubilidad del material que forma el filme o a la del disolvente de extensión, lo que da lugar a la presencia de estos materiales en el sustrato.

Los sustratos no acuosos se utilizan bastante poco y es evidente que deben usarse las mismas precauciones. Por ejemplo en el caso del mercurio, éste debe lavarse con ácido nítrico y luego destilarse al vacío, después de cuyas operaciones todas las demás son realizadas en atmósfera de Nitrógeno.

### 2.2.3.- Cubetas y barreras

La cubeta que contiene el sustrato también puede ocasionar algunos problemas. Además de la forma de la misma, que debe ser tal que presente una gran superficie, debe ser accesible para la manipulación, de modo que permita eliminar toda contaminación.

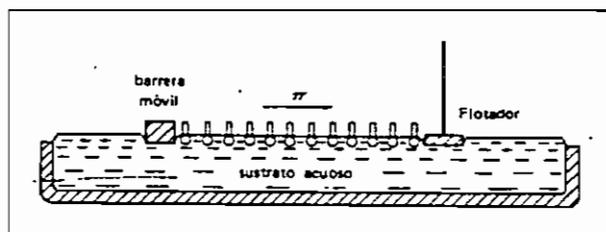


Fig. 2.3.- Cubeta de la balanza de monocapas.

Los materiales que forman la cubeta no pueden contribuir a la contaminación del sistema y no deben ser afectados por las sustancias del sustrato. Naturalmente, este requisito hace que los materiales de las cubetas destinadas a contener agua no sirvan para líquidos orgánicos.

La mayoría de las cubetas antiguas eran de metal recubiertas de parafina, para hacerlas hidrofóbicas. El metal usado debe ser cuidadosamente seleccionado, puesto que la mayoría de los metales (¡incluso el oro!) contribuyen a que existan iones metálicos en disolución. Se ha utilizado con éxito el acero inoxidable y el cromo recubiertos de parafina.

El vidrio ofrece ventajas desde el punto de vista de pureza, pero presenta otros inconvenientes derivados de su fragilidad, además de ser más difícil mantenerlo recubierto con parafina, la cual se adhiere muy mal.

Recientemente se hizo popular el uso de materiales plásticos, a base de teflón (politetrafluoretileno), el cual es químicamente inerte y además es hidrofóbico y oleofóbico, de forma que puede usarse también para estudios de monocapas depositadas sobre líquidos orgánicos. Su mayor desventaja es la falta de estabilidad mecánica, lo que puede superarse adaptándolo a una base rígida, y la falta de pegamentos adecuados para fabricar estructuras compuestas.

Otros materiales plásticos utilizados son los polimetilmetacrilatos (plexiglas, lucita, perspex), nylon y polietilenos. Como con cualquier otro material plástico, se debe tomar la precaución de que no posea fragmentos de bajo peso molecular, plastificantes o moldeantes que puedan actuar como contaminantes.

En íntima relación con la cubeta se encuentran las barreras (pistones) para manipular los filmes. Deben ajustarse perfectamente a los bordes de la cubeta, tener el suficiente peso para que no se muevan durante cualquier disturbio del líquido y ser adecuadamente hidrofóbicos. Suelen ser piezas rectangulares de acero inoxidable o de cromo recubiertas de una capa fina de parafina, que se renueva con frecuencia.

También se utilizan barreras a base de láminas de vidrio. Las de plástico suelen ser demasiado ligeras y flexibles, aunque las de metal plastificado son muy convenientes, al igual que las de mica parafinada. Actualmente se emplean las de teflón.

#### 2.2.4.- Precauciones generales

Uno de los problemas más serios con que se encuentra uno al estudiar las monocapas es el de la escrupulosa limpieza. Cuando se trabaja con una película del espesor de una molécula, conteniendo algo menos de 1 mg de material, cualquier traza de contaminante puede causar un serio error. A este respecto, basta indicar que para ocupar totalmente una superficie de 400 cm<sup>2</sup>, que suele ser la superficie de las cubetas, sólo se requiere una cantidad de contaminante de 60 µg. En efecto, si se tiene en cuenta que el área ocupada por un tensoactivo es del orden de 20 Å<sup>2</sup>/molécula, se necesitan  $400 \times 10^{16} / 20$  moléculas para ocupar toda la cubeta, es decir,  $3 \times 10^{-7}$  moles o  $6 \times 10^{-5}$  gr si se considera que el peso molecular del contaminante es 200. Tal cantidad es difícilmente medible en una balanza de laboratorio y en la mayoría de los estudios en fase volumen no influye para nada en el resultado final. Sin embargo, en trabajos de monocapas dicha cantidad de contaminante es desastrosa.

El contaminante más serio es la grasa de la piel o del cabello que puede aparecer en cualquier instrumento supuestamente limpio, así como por contacto directo. La grasa puede ser eliminada de los metales y utensilios de vidrio calentándolos a la llama, también es efectiva la limpieza del aparato por lavado con mezcla crómica.

La limpieza de la cubeta, de las barreras y de todos los utensilios que se encuentran en contacto con el líquido del sustrato debe ser muy cuidadosa. La limpieza a realizar entre un experimento y el siguiente es diferente según el tipo de monocapa que se considere. Así, si se trata, por ejemplo, de filmes de ácido esteárico extendidos sobre sustratos ácidos, la limpieza cuidadosa de la superficie elimina todo el filme, habiendo poca tendencia del material a disolverse, evaporarse o a penetrar en el revestimiento de la cubeta. Sin embargo, otros materiales tales como ácido oleico, que tienen una elevada presión de extensión y colapsan originando gotas que pueden disolver la parafina, son difíciles de eliminar.

Por lo general, la superficie del líquido se limpia dos o tres veces inmediatamente antes de la extensión de la monocapa mediante las barreras o pistones. Este simple procedimiento elimina cualquier materia grasa insoluble, pero, naturalmente, tiene poco efecto sobre el material soluble. Un procedimiento alternativo consiste en proceder a succionar la contaminación con un pequeño tubo, unido a una bomba de vacío, mantenido justo en la superficie del sustrato. La grasa se concentra cerca del tubo de renovación, bien por medio de las barreras manipuladas convenientemente, o dirigiendo una pequeña corriente de gas o de aire purificado hacia la superficie. Un poco de polvo de talco espolvoreado en la superficie antes de esta operación ayuda a localizar la materia grasa. Cuando la superficie está limpia, el talco se desplaza fácilmente a cualquier lugar bajo una corriente de aire. Si está presente una monocapa, el talco flota sobre la misma y no puede moverse fácilmente. Por otra parte, las pérdidas de filme a través de las barreras pueden observarse fácilmente notando el movimiento de las partículas de talco, las cuales son arrastradas con el filme.

El talco a utilizar debe ser calcinado para eliminar cualquier impureza grasa. Si en lugar de talco, se utiliza azufre en polvo, éste debe lavarse convenientemente en disolventes purificados.

Independientemente del procedimiento adoptado para la limpieza, deben realizarse frecuentes tests en blanco que permitan detectar cualquier tipo de contaminación. El más simple consiste en medir la tensión superficial del sustrato y compararla con los valores existentes en las tablas, puesto que la presencia de contaminantes superficiales causa una disminución de aquel valor. No obstante, un valor idéntico con el de la literatura no es una garantía absoluta de que existan contaminantes, puesto que la situación más corriente es que tales impurezas se encuentren en pequeña concentración y se adsorban muy lentamente, de modo que para que se origine un cambio significativo de la tensión superficial se necesita que exista en la superficie una cantidad de surfactante adecuada para formar lo que se conoce con el nombre de monocapa “*empaquetada*”; esto es, cuando el área ocupada por cada molécula en la interfaz se aproxima al área de la sección transversal de la misma. No obstante, antes de que se alcance este estado, puede existir un apreciable recubrimiento de la interfaz por parte del contaminante, por lo que, para evitar este problema, se debe limpiar la superficie del sustrato por los procedimientos antes indicados. Una vez realizada tal limpieza es cuando se debe “*chequear*” la tensión superficial del sustrato con la que figura en la bibliografía.

Otra forma de comprobar la limpieza de la interfase consiste en comprimir la superficie del sustrato mediante la barrera móvil y registrar la presión superficial en función del área interfacial, de modo que se suele tomar como criterio de pureza el hecho de que la presión superficial no sobrepase el valor de  $1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  cuando se reduce el área en un factor de 20, después de esperar 30 minutos.

La eliminación de contaminantes presentes en el aire es un problema más difícil. Los aparatos llevan cubiertas y cierres, incluso con dispositivos para introducir un gas purificado, con el fin de evitar estas contaminaciones. En un laboratorio normal, la superficie del agua no se contamina en unos pocos minutos, sino al cabo de , al menos, una hora, en cuyo tiempo, ciertamente, se puede haber acumulado una cierta capa de grasa. De ahí, la necesidad de que el filme se deba extender rápidamente, comprimirlo, y llevar a cabo la medida en un tiempo razonablemente corto, ya que el depósito de contaminantes se impide bastante una vez que se ha formado el filme.

### III.- PROPIEDADES DE LAS MONOCAPAS

#### 3.1.- Concepto de presión superficial

Como consecuencia de la tendencia a ocupar la mayor superficie disponible, las películas superficiales ejercen un empuje sobre cualquier obstáculo que se oponga a su extensión. En un principio se atribuyó este fenómeno a un origen análogo al que da lugar a la presión de un gas, considerándolo como una consecuencia de la agitación térmica de las moléculas que forman la película, las cuales, al chocar con una barrera que se oponga a su desplazamiento, provocan un empuje bidimensional. Al valor de la fuerza actuante por unidad de longitud se le denominó "*presión superficial*". Es bastante impropio, como señala Dervichian (60), el hecho de que queriendo distinguir esta presión de la que ejerce un gas, se le diese el calificativo de "*superficial*" a fin de indicar con ello la localización de la sustancia en la superficie, en lugar de encontrarse en fase volumen. Debería por ello, denominársela "*lineal*", puesto que se trata de la fuerza que se ejerce sobre cada elemento de un perímetro y no sobre cada elemento de la superficie de una pared.

##### 3.1.1.- Isotermas de compresión presión superficial-área

La descripción de una monocapa insoluble se hace en función de su curva presión superficial-área, es decir, de la relación entre la presión superficial observada y el área ocupada por las moléculas del filme sobre la superficie del líquido. Para obtener estas curvas se necesita, naturalmente, realizar la medida de la presión superficial simultáneamente a la del área ocupada por la monocapa a medida que se comprime la misma. Los aparatos utilizados para ello consisten en un dispositivo de medida de la presión montado sobre una cubeta equipada con una serie de barreras, aparato denominado "*balanza superficial*", del tipo de la de Langmuir antes descrito.

Antes de describir los diseños de las típicas balanzas superficiales, es apropiado dedicar la atención a ciertas particularidades.

La primera consideración a tener en cuenta es que los aparatos deben poseer una cierta rigidez mecánica, pero también se necesita que puedan desmontarse para su limpieza. En este sentido hay que señalar que el sistema de medida de la presión

superficial es muy delicado, por lo que para su limpieza es mejor que esté separado del resto del aparato.

Las cubetas deben ser lo suficientemente grandes: cuanto mayor sea su longitud, mayor será la seguridad en la medida del área. Por otra parte, si la balanza es de tipo Langmuir, debe existir una superficie adecuada, detrás del flotador, con el fin de que se pueda limpiar fácilmente. Ahora bien, la existencia de cubetas grandes implica el requerimiento de volúmenes considerables de agua, por lo que para evitar esto, se debe prescindir de cubetas demasiado profundas. No deben existir hendiduras y rajaduras, especialmente en las uniones de los bordes de la cubeta, y si esto no es posible, deberá prestarse un cuidado especial a la limpieza de las mismas, ya que con frecuencia resultan ser un reservorio de contaminantes, del que difunden lentamente los mismos hacia el resto de la cubeta.

Para conseguir medidas precisas es necesario que los bordes de la cubeta sean rigurosamente paralelos, aunque esto introduce un error como consecuencia de la formación de un menisco de agua en su periferia, lo que hace que el área sobre la que se deposita la monocapa sea ligeramente mayor que la calculada. No obstante, en una cubeta corriente de 10 a 20 cm de anchura, la corrección del menisco es inferior a 1 mm, por lo que resulta extremadamente pequeña.

El mayor error en la medida del área molecular proviene de la determinación de la cantidad de sustancia depositada para formar el filme, puesto que, si bien es cierto que la concentración inicial de la solución de extensión puede determinarse con toda precisión, el hecho real es que la evaporación del disolvente (volátil) puede dar origen a cambios bastante acusados, por lo que las medidas cuidadosas requieren una corrección de las pérdidas por evaporación del disolvente.

Otra causa frecuente de error en la medida del área molecular reside en el hecho de considerar que la extensión es completa, cuando puede no serlo; es decir, en suponer que todo el material de la disolución de extensión se encuentra en la monocapa. A modo de guía, se debe indicar que la cantidad de sustancia a extender debe ser tal que el área ocupada por cada molécula, después de la extensión, debe ser aproximadamente el doble de la que ocupa cuando se encuentra en una monocapa empaquetada. Dicho en otras palabras, el área inicial ocupada por el filme debe tener que reducirse hasta su mitad, aproximadamente, para que la presión superficial comience a incrementarse de forma significativa. Si existe duda acerca de la eficacia de la extensión, la concordancia entre dos extensiones realizadas en las mismas condiciones no es un criterio suficiente que garantice la extensión completa. En estos

casos, un test más riguroso consiste en utilizar disoluciones de extensión de diferentes concentraciones y observar si las isothermas  $\Pi$ -A, obtenidas para cada una de ellas, coinciden entre sí. En caso afirmativo, es una evidencia irrefutable de la extensión completa de la sustancia objeto de estudio.

En ocasiones, el material no extendido puede visualizarse directamente iluminando la superficie del agua en la que se halla depositada la monocapa sobre un fondo oscuro. No obstante, el método más sensible para detectar la extensión incompleta es el de la microscopía electrónica, que permite distinguir áreas en las que el filme posee el espesor correspondiente a dos moléculas, en lugar de una. El inconveniente de este método es el de no poder observar directamente las monocapas sobre la superficie del agua, sino que hay que transferirlas a una base sólida (monocapas de Langmuir-Blodgett).

Las medidas correctas de presión superficial requieren la calibración previa y adecuada de los aparatos, pero aún así es frecuente encontrarse con resultados no reproducibles. A veces, esto es consecuencia de fenómenos tales como la contaminación del filme, "fugas" del mismo a través de las barreras, cambios de configuración molecular de las sustancias constituyentes de las monocapas o lenta disolución o evaporación de las mismas.

Los efectos de la contaminación se eliminan controlando la subfase y las disoluciones de extensión en ausencia de monocapa. Las fugas a través del flotador se pueden controlar comprimiendo la interfaz que existe detrás del flotador y observando si hay una disminución acusada de la presión superficial. Por otra parte, si se sospecha la existencia de una fuga en cualquier otra parte, se puede detectar por el brusco movimiento del talco espolvoreado en la zona de la interfaz objeto de sospecha. Además, los procesos de fuga son instantáneos, mientras que los de adsorción, desorción o modificaciones de la configuración molecular son procesos cinéticos que evolucionan con el tiempo.

Por último, se debe tomar mucha precaución a la hora de valorar la estabilidad de la monocapa, manifestada en forma de fenómenos de histéresis, ya que en muchas ocasiones estos fenómenos son consecuencia del registro de las isothermas presión-área en aparatos automáticos en los que la velocidad de compresión es demasiado elevada como para que la misma pueda ser considerada en condiciones de equilibrio.

### 3.1.2.- Balanzas superficiales modernas

Los instrumentos manuales tienen la ventaja de que el operador está más en íntimo contacto con lo que ocurre en la interfase, por lo que puede llegar a una mejor apreciación de los errores que se cometen en las medidas. Pese a ello, el avance de la tecnología no ha sido ajena a los instrumentos de monocapas, de modo que en los últimos años se ha podido comprobar cómo la introducción de los ordenadores ha permitido el diseño de aparatos automáticos en los que se puede controlar y programar la velocidad de compresión o de expansión, registrar la presión superficial hasta un determinado valor prefijado, comprimir o expansionar la monocapa hasta una determinada área, registrar automáticamente el área mientras la presión se mantiene constante y viceversa, realizar de forma automática ciclos de compresión-expansión, etc.

Uno de los instrumentos que posee todas estas posibilidades, basado en el diseño de las balanzas de tipo Langmuir, es el fabricado por la firma alemana **Lauda**, cuya versión moderna, que incorpora el equipo para la transferencia de filmes Langmuir-Blodgett, se muestra en la Fig. 3.1. El equipo completo consta de una unidad de medida, un sistema de control a base de un ordenador, un equipo de termotización y un registrador tipo XY en el que se registra la isoterma de compresión presión-área.



Fig. 3.1.- Balanza superficial Lauda

(tomado de "Chemistry at Interfaces", F. Mc Ritchie. Academic Press, Inc. 1990)

La unidad de medida consiste en una cubeta de teflón destinada a contener el sustrato sobre el que se deposita la monocapa, una barrera móvil accionada por un motor, que comprime el filme, y un sistema de medida de la presión superficial (Fig. 3.2). Este consiste en una pieza, en forma de puente, unida a la bandeleta de medida sobre la que ejerce presión la monocapa, la cual se mide por medio de un transductor y luego es amplificada.

A través del ordenador se controlan todas las operaciones necesarias para obtener la isoterma de compresión de la monocapa: ajuste del cero del aparato; ajuste de la velocidad de compresión; ajuste de las escalas del eje del área y de la presión; punto final de la compresión (área o presión); posibilidad de descompresión del filme; control de la temperatura del sustrato, etc. Con esta última finalidad, el equipo Lauda dispone de un termocirculador de agua que envía ésta, a temperatura programada, a través de un serpentín situado en el fondo de la cubeta de teflón. La temperatura del sustrato se controla automáticamente con ayuda de un termistor sumergido en el mismo.

La firma **KSV Chemical Corporation** (Helsinki) ha

manufacturado la balanza KSV 500 LB, que permite la medida simultánea de la presión superficial ejercida por el filme y de su potencial de superficie. También incorpora el dispositivo para la formación de filmes LB (Langmuir-Blodgett) (Fig. 3.3). El sistema de medida de la presión superficial se basa en el método de Wilhelmy, para lo que emplea una lámina de platino que se sumerge en el sustrato hasta su ter-

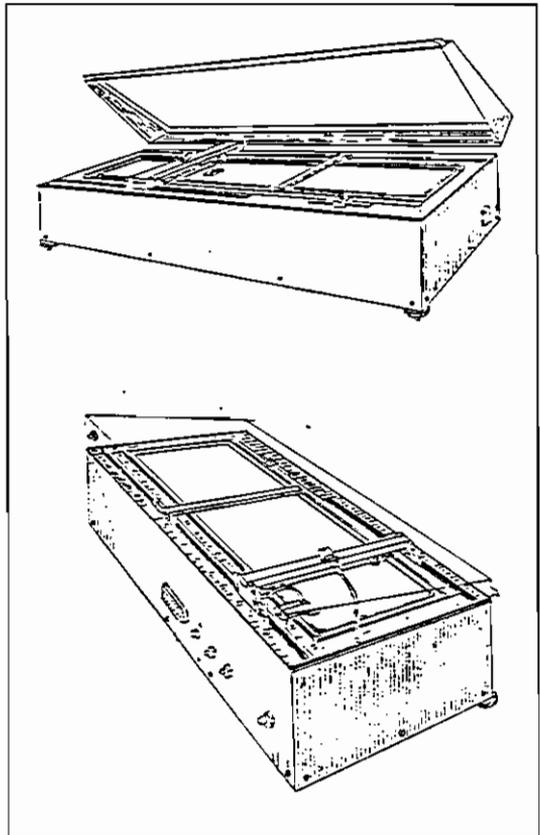


Fig. 3.2.- Unidad de medida de la balanza superficial Lauda

cera parte y se mide la fuerza que ejerce la monocapa sobre la misma mediante una electrobalanza en la que un contrapeso de 4 mg corresponde a una presión superficial de 1 mN/m. El rango de medida es de cero a 100 mN/m, con una sensibilidad de 4  $\mu$ N/m.

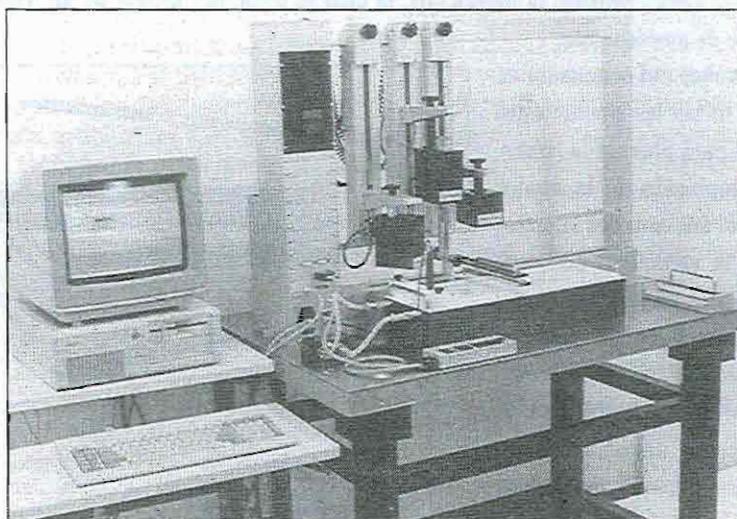


Fig. 3.3.- Balanza superficial KSV. 5000LB.

(tomado de "Catálogo de KSV Chemicals", Helsinki, Finlandia)

La cubeta es de Teflon, pero la barrera móvil que comprime la monocapa es de un material hidrofílico (poliacetal), lo que reduce la tendencia del filme a fugarse por debajo de la misma, debido a la fuerte adhesión del agua a este material hidrofílico. Por otra parte, por esta misma razón, no se necesita un sobrellenado de la cubeta para formar un menisco como en el caso de utilizar barreras hidrofóbicas.

De la misma manera que en la balanza Lauda, todas las operaciones de la balanza para el registro de las curvas  $\Pi$ -A están controladas por un programa del ordenador, registrándose en la pantalla del mismo dichas curvas  $\Pi$ -A.

Cada vez es más frecuente la utilización de cubetas multicompartmentales, que permiten que las monocapas se puedan comprimir y transferir de un compartimento a otro entrando en contacto con sustratos de composición diferente. Fromherz (61) diseñó una cubeta circular con ocho compartimentos y un sistema de compresión a base de dos barreras que pueden deslizarse independiente o simultáneamente, según que se quiera comprimir la monocapa o transportarla, a área constante a lo

largo de la cubeta (Fig. 3.4). Los compartimentos están separados por paredes que tienen una altura ligeramente inferior a la de la cubeta, lo que permite el transporte de la monocapa de un compartimento a otro, si bien las disoluciones de la subfase se mantienen separadas, sin intercambiarse. De esta forma, es posible estudiar la cinética de una determinada reacción entre una sustancia extendida en la interfase y un reactivo o catalizador disuelto en el sustrato de forma que se puede registrar como esta reacción desaparece con el tiempo cuando el filme se transfiere a una nueva subfase que no contiene el reactivo.

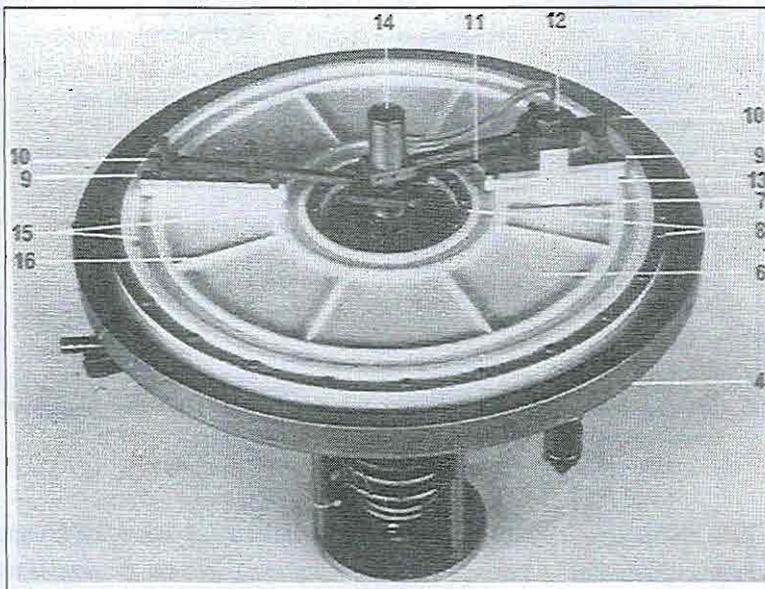


Fig. 3.4.- Cubeta multicompartimental diseñada por Fromberz.

(tomado de "Chemistry at Interfaces". F. Mc Ritchie. Academic Press, Inc. 1990)

Otra aplicación de la técnica multicompartimental se encuentra en el diseño de cubetas de orden cero, introducido por Verger y de Haas (62) para estudiar la cinética de reacciones entre una sustancia en monocapa y otro compuesto disuelto en la subfase. Con una cubeta normal, de un solo compartimento, en el caso de una reacción de presión superficial constante, en la que los productos de reacción son solubles y difunden dentro del sustrato, el área disminuye exponencialmente con el tiempo. Sin embargo, utilizando una cubeta de dos compartimentos, unidos por un pequeño canal como se muestra en la figura 3.5, se obtiene una relación lineal, siempre que

el enzima se restrinja al compartimento de la izquierda. La pendiente de esta representación es directamente proporcional a la velocidad de la reacción, puesto que en este caso el número total de moléculas del sustrato accesibles al enzima permanece constante durante la compresión.

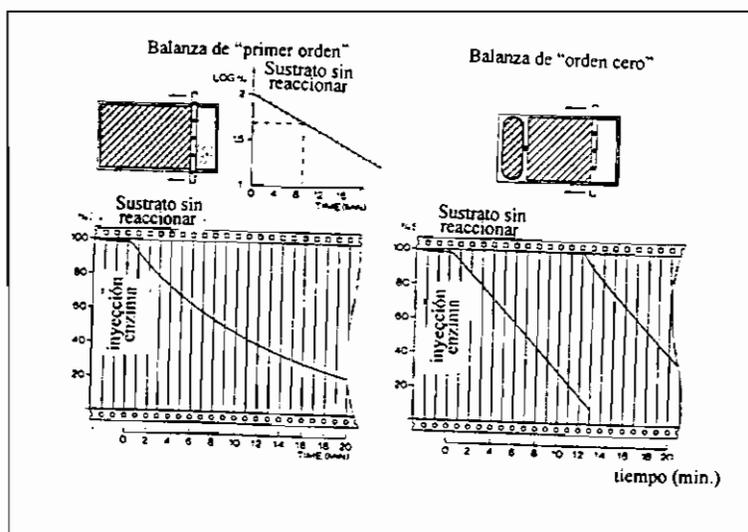


Fig. 3.5.- Comparación entre el diseño de una cubeta de "primer orden" y otra de "orden cero" para el seguimiento de la cinética de reacciones enzimáticas.  
(tomado de "Chemistry at Interfaces". F. Mc Ritchie. Academic Press, Inc. 1990)

Este dispositivo también permite estudiar reacciones entre los componentes de una monocapa mixta cuya composición se mantiene constante durante la reacción. Por ejemplo, se puede extender en el compartimento de la reacción un reactivo cuyos productos de reacción se disuelven en la subfase en unión de un conjunto inerte, formado por una monocapa mixta. El compartimento de reserva sólo contiene la monocapa del reactivo, permitiendo que su composición se mantenga constante durante la reacción.

### 3.2.- Potencial de superficie

La interfaz agua/aire está polarizada como consecuencia de la orientación espontánea de las moléculas de agua en las proximidades de la misma. Se supone que

el átomo de oxígeno de la molécula de agua en la superficie está orientado preferentemente hacia el aire, lo que da lugar a un potencial de Volta en la interfaz, el cual se modifica por la presencia de una monocapa insoluble extendida sobre la misma. Este cambio del potencial de superficie,  $\Delta V$ , no debe atribuirse sólo a la presencia de la monocapa, sino que depende también de la reorientación de los dipolos del agua y de la adsorción específica de los iones, si están presentes. En cualquier caso, puede señalarse que, fundamentalmente, depende de tres factores: de la concentración de moléculas del filme, de la contribución de los dipolos dentro de la monocapa y, en el caso de monocapas con carga eléctrica, del potencial eléctrico,  $\phi_0$ , en el plano de los grupos cargados. Una ecuación que da cuenta de estos factores es la de Helmholtz, que se basa en el modelo del mismo autor, en virtud del cual la monocapa es considerada como un conjunto de dipolos que contribuyen todos ellos a su polarización. El componente de esta polarización, normal al plano de la película,  $P_n$ , es el responsable de la diferencia de potencial,  $\Delta V$ , a través de la monocapa. Considerando la analogía con un condensador de placas y recordando que la polarización se define también como un momento dipolar por unidad de volumen, se puede mostrar fácilmente que:

$$P_n = \epsilon \epsilon_0 \Delta V/d = \mu_n / Ad \quad (3.1)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica relativa de la monocapa;  $\epsilon_0$  la constante dieléctrica del vacío;  $d$  el espesor de la monocapa;  $\mu_n$  la componente del momento dipolar intrínseco de la molécula perpendicular al plano de la monocapa, y  $A$  el área molecular media ocupada por las moléculas en la monocapa. La ecuación (3.1) conduce a la ecuación de Helmholtz para una monocapa no ionizada:

$$\mu_n = \epsilon_0 A \Delta V \quad (3.2)$$

en la que se supone que  $\epsilon=1$  y que  $\Delta V$  es la diferencia entre el potencial de la superficie del agua limpia y la cubierta por la monocapa. Para monocapas cargadas,  $\Delta V$  incluye el potencial  $\phi_0$  de la doble capa difusa.

Cuando el potencial de superficie es positivo (el electrodo situado en el aire es más positivo que el situado en el interior del sustrato), el momento dipolar  $\mu_n$  es también positivo, lo que significa que el extremo positivo del dipolo está orientado hacia el aire. Los cálculos de un  $\mu_n$ , basados en la ecuación (3.2), conducen a valores mucho menores que los esperados para el momento dipolar intrínseco de la molécula, sugiriéndose varias razones para explicar esta discrepancia:

- a) en presencia de la monocapa, la polarización de las moléculas de agua en la interfaz puede ser diferente a la que se observa en una superficie limpia.
- b) suposición incorrecta de la orientación de moléculas de la monocapa en la interfaz.
- c) polarización inducida mutua de los dipolos vecinos.
- d) constante dieléctrica de la monocapa diferente a la unidad.

Davies y Rideal (63) introdujeron modificaciones en el modelo de Helmholtz, de modo que  $\mu_n$  debe considerarse como la suma de tres contribuciones:

$$\mu_n = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 \quad (3.3)$$

siendo  $\mu_1$  la contribución de los dipolos del agua,  $\mu_2$  la de los grupos hidrofílicos y  $\mu_3$  la de los grupos hidrofóbicos de las moléculas de la monocapa. Utilizando esta aproximación, diferentes autores han intentado calcular  $\mu_3$  por sustitución sistemática del grupo terminal. Por ejemplo, viendo la diferencia de potencial cuando se sustituye el grupo  $\text{CH}_3$  por  $\text{CH}_2\text{X}$  o por  $\text{CX}_3$ , siendo X el halógeno, se puede evaluar el momento dipolar correspondiente al grupo C-X para los diferentes halógenos, si se conoce el del grupo C-H.

De acuerdo con la ecuación (3.2), que supone que  $\epsilon=1$  (lo que sólo es cierto en medios gaseosos), es posible estimar el momento dipolar efectivo,  $\mu_n$ , y, en consecuencia, la orientación de las moléculas en la interfaz, para lo cual sólo se necesita medir el potencial de superficie y conocer el área que ocupa una molécula, lo que se logra a partir de la isoterma de compresión  $\Pi$ -A.

Si el valor de  $\mu_n$  cambia poco al comprimirse la monocapa se supone que es debido a que el ángulo de inclinación de los dipolos de las moléculas, con relación a la superficie del sustrato, se mantiene constante durante tal compresión. Por el contrario, si la inclinación de los dipolos varía, se traduce en un cambio de  $\mu_n$ . Lo mismo sucede cuando se produce una reorientación de las moléculas de agua del sustrato.

De esta forma, el valor de  $\mu_n$  (llamado con frecuencia momento superficial dipolar) es el mejor indicador de la existencia de cambios de orientación de las moléculas en las transiciones de fase que se originan a veces cuando se comprimen las monocapas. Si, por ejemplo, como consecuencia de esta transición se origina una mayor inclinación de los dipolos con relación a la vertical, se debe esperar una disminución del valor de  $\mu_n$ . Para obtener una rápida indicación de si la compresión conduce a cambios de orientación, se registra el término  $A \Delta V$  (el cual es propor-

cional a  $\mu_n$ ) en función de A. En teoría, es posible evaluar momentos superficiales asumiendo una determinada orientación molecular y sumando vectorialmente los momentos dipolares que corresponden a cada grupo o a cada enlace. Esto puede realizarse para distintas orientaciones, de forma que los valores obtenidos en estas experiencias, comparados con los experimentales, permiten llegar a explicar la existencia de cualquier tipo de orientación de las moléculas en la interfaz. En todos estos cálculos se considera despreciable la contribución de las moléculas y de los iones del sustrato al momento superficial.

Cuando se consideran monocapas ionizadas, en lugar de filmes neutros como los que se acaban de tratar, es necesario tener en cuenta el potencial eléctrico,  $\varphi_0$ , debido a la doble capa eléctrica que se establece entre la monocapa cargada y los contra-iones existentes en la disolución. En estas circunstancias, la ecuación (3.1) viene dada por la expresión:

$$\Delta V = \frac{\mu_n}{\epsilon \epsilon_0 A} + \varphi_0 \quad (3.4)$$

Diversos autores intentaron calcular el valor de  $\varphi_0$  sobre la base de que la distribución de los iones en la subfase obedece la ecuación de Poisson-Boltzman, llegando a demostrar experimentalmente que la variación de  $\Delta V$  con la concentración de contraiones monovalentes en el sustrato es de 60 mv por cada cambio de la concentración en un factor de 10. Este incremento, que es igual a  $KT/e$  (siendo  $e$  la carga del electrón), es el esperado cuando se asume el modelo de la doble capa en el supuesto de que la capa superficial esté saturada de iones.

El hecho de que los contra-iones sean atraídos hacia la superficie de carga opuesta, o repelidos por los de la misma carga, es de considerable importancia, puesto que la diferencia entre la concentración de iones monovalentes en la superficie y en el interior de la disolución puede expresarse por:

$$C_{(s)} = C \exp. (-e\Psi/KT) \quad (3.5)$$

donde  $C_{(s)}$  es la concentración de iones en la superficie y  $C$  la concentración en el interior de la disolución. Una importante aplicación de la ecuación (3.5) es el cálculo del pH en la superficie, puesto que tomando el  $\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+}$ , la aplicación de la ecuación (3.5) conduce a:

$$pH_s = pH_b + e\Psi/2,3KT \quad (3.6)$$

donde  $pH_s$  es el pH de la superficie y  $pH_b$  el pH en el interior de la disolución. En consecuencia, los compuestos iónicos están menos ionizados cuando se depositan en la superficie del agua en forma de monocapa que cuando se encuentran en disolución, pudiendo ser la diferencia del orden de 3 unidades de pH. En el caso de ácidos grasos extendidos en monocapa, el pKa aparente de estos compuestos puede estar modificado en 4 unidades de pH con relación a su valor en fase volumen, siendo tanto mayor este cambio cuanto menor es la fuerza iónica del sustrato.

Por otra parte, el potencial de superficie es un método válido para detectar la heterogeneidad en una monocapa. Cuando se desplaza el electrodo de aire sobre la superficie, la presencia de tal heterogeneidad se hace evidente por fluctuaciones erráticas del potencial. De este modo, puede utilizarse para investigar si la extensión de una monocapa es completa, puesto que la existencia de "islotas" de filme se evidencia por fluctuaciones marcadas, siempre que aquellos sean suficientemente grandes y se encuentren adecuadamente separados. Además, la modificación del potencial de superficie se ha utilizado como un indicador rápido y sensible de la alteración de la monocapa en casos tales como en una reacción química llevada a cabo en la interfaz o en el proceso de difusión o de adsorción en los que se altera tal monocapa. En casos de adsorción lenta, presenta la ventaja sobre la presión superficial de que los cambios de potencial se detectan a medida que las moléculas comienzan a adsorberse, mientras que los cambios en la presión superficial sólo se hacen evidentes cuando la monocapa adopta un estado empaquetado.

### 3.2.1.- Métodos de medida del potencial de superficie

La medida del potencial de superficie en la interfaz aire/agua se puede llevar a cabo utilizando dos métodos diferentes.

En el primero de ellos, denominado método del **electrodo ionizante**, se mide la diferencia de potencial entre dos electrodos, uno situado en la subfase acuosa y el otro en el aire, el cual se hace conductor ionizándolo previamente (Fig. 3.6). El electrodo situado en el aire está colocado a unos pocos milímetros de la superficie del sustrato y lleva incorporado una fuente de material radiactivo que ioniza el aire, haciéndolo conductor. Las radiaciones ionizantes más adecuadas son las partículas  $\alpha$ , que producen una intensa ionización en distancias cortas (unos pocos centímetros en el aire). De entre los emisores de este tipo de partículas, el más conveniente es el

Polonio-210, debido a que prácticamente no emite radiación  $\beta$  o  $\gamma$ , por lo que no se requiere ninguna protección especial contra la radiación. Su principal inconveniente es su corta vida media (140 días), por lo que se requiere reemplazarlo cada año, aproximadamente. El Radio-236 ha

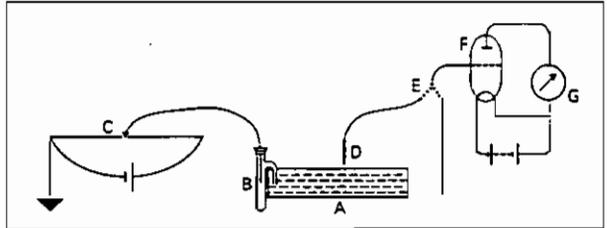


Fig. 3.6.- Método de medida del potencial de superficie mediante el electrodo ionizante.

A, cubeta. B, electrodo de Ag-AgCl. C, potenciómetro.  
D, electrodo ionizante. E, conmutador. F, triodo.  
G, galvanómetro.

(tomado de "Chemistry at Interfaces", F. Mc Ritchie.  
Academic Press, Inc. 1990)

sido también utilizado; su vida media es de 1590 años, lo que elimina el problema de su reemplazamiento. Sin embargo, se deben tomar precauciones en el manejo de este material, debido a su emisión de partículas  $\beta$  y  $\gamma$  que acompañan a las  $\alpha$ . Ultimamente, se han utilizado elementos tales como el Plutonio-234, cuya vida media es 24000 años, o el Americio-241, de vida media 458 años. Ambos se caracterizan por su débil emisión de rayos  $\gamma$ , por lo que no se requiere ninguna protección. En cualquier caso, este tipo de materiales debe manejarse con precaución, por lo que en los modelos comerciales el material se encuentra protegido entre dos láminas de metal, estando montado muy próximo al electrodo de aire, o formando parte del mismo.

El electrodo sumergido en el interior de la subfase suele ser un electrodo reversible del tipo de plata/cloruro de plata/cloruro potásico. En los instrumentos antiguos, la diferencia de potencial entre los dos electrodos era medida por medio de un voltímetro de elevada resistencia interna, o por un potenciómetro en oposición al potencial que se pretende medir, provisto de un detector de corriente suficientemente sensible, para cuya finalidad se utilizaba una válvula electrónica (triodo) unida a un galvanómetro de sensibilidad media. En la actualidad, los instrumentos de medida incorporan un amplificador de elevada impedancia para la medida directa del potencial. Un pH-metro moderno es adecuado para este propósito, el cual se conecta con un computador para guardar y analizar los datos. El potencial se mide estando la superficie limpia y después con la monocapa extendida; la diferencia entre ambos valores constituye el potencial de superficie.

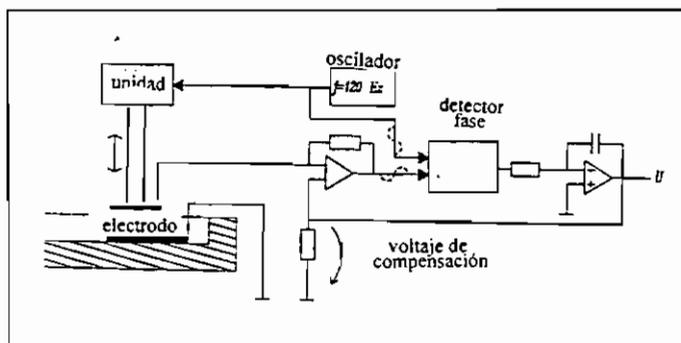


Fig. 3.7.- Método de la placa vibratoria  
(tomado de catálogo de KSV Chemicals, Helsinki, Finlandia)

El método de la **placa vibratoria** es realmente un método de medida de la capacidad. Se basa en que cuando existe una diferencia de potencial electrostático entre dos superficies y una de ellas se desplaza en relación a la otra, se genera una corriente alterna que posteriormente puede ser amplificada y detectada. Como se pone de manifiesto en la Fig. 3.7, un oscilador hace vibrar el electrodo superior de un condensador con una frecuencia de 80-120 Hz. El electrodo inferior del condensador se encuentra en el interior de la subfase. Debido a la existencia de una diferencia de potencial entre los electrodos, el cambio de capacidad provocado en este condensador, como consecuencia de la vibración de una de sus armaduras, genera una corriente alterna en el circuito. Esta corriente es detectada por un detector de fase, junto con la señal del oscilador. El detector de fase genera una corriente continua que carga al condensador de realimentación hasta que el voltaje de compensación iguala a la diferencia de potencial existente en la interfaz, en cuyo caso cesa la generación de corriente.

Ambos métodos tienen sus ventajas e inconvenientes. Debido a que las partículas alfa se propagan en el aire en un espacio relativamente grande (unos 4 cm en el caso del polonio), la distancia del electrodo hasta la interfaz no es tan crítica en el método de ionización como en el de la placa vibratoria. Esto permite que en el primer caso se pueda desplazar el electrodo a lo largo de toda la superficie, con el fin de comprobar la homogeneidad de la monocapa, práctica habitual en la técnica de potencial de superficie. En el método de la placa vibratoria, este electrodo tiene que estar situado muy próximo a la interfaz, con el peligro de que su movimiento horizontal pueda alterar el filme. Por contra, este método es más versátil que el de ioni-

zación, puesto que puede utilizarse no sólo en el estudio de monocapas extendidas en la interfaz aire/agua, sino también en otras interfases, como aceite/agua.

Una cuestión a la que se le ha dedicado poca atención es la relativa al efecto de la radiación ionizante sobre el filme, puesto que una pequeña parte de la radiación emitida por la fuente radiactiva puede interaccionar con las moléculas de la monocapa y producir cambios en la misma después de tiempos prolongados de exposición, especialmente cuando se trata de macromoléculas, tales como proteínas (64).

### 3.3.- Viscosidad superficial. Su medida

Aunque el espesor de una monocapa es tan solo del orden de 1 a 5 nm, exhibe una apreciable viscosidad, que puede medirse fácilmente con técnicas relativamente simples.

La forma más simple y antigua de observar la viscosidad superficial consiste en espolvorear talco o azufre sobre la superficie del agua y observar como se desplazan las partículas de estos materiales cuando son sometidos a la acción de una suave corriente de aire. Si la superficie está limpia, todo el polvo puede ser concentrado en una esquina de la cubeta que contiene el sustrato, permaneciendo allí, mientras que si se trata de un filme altamente rígido, las partículas no se mueven, incluso cuando son sometidas a una rigurosa corriente de aire. Si se trata de una monocapa líquida, de baja viscosidad, las partículas se mueven, si bien ofrecen cierta dificultad para recogerlas cerca de los bordes. De este modo, se puede poner de manifiesto la existencia de diferentes grados de viscosidad, aunque resulte difícil la comparación entre monocapas de diferente compresibilidad, porque el movimiento del aire sobre la superficie tiende a comprimir la monocapa.

Langmuir y Schaefer (65) describieron tres métodos cualitativos para estimar la viscosidad. El primero consiste en una modificación del método del polvo que se acaba de comentar. Se basa en colocar una pequeña tira de papel (de unos 3 cm de longitud y 1 cm de anchura) sobre la superficie y soplar aire sobre un extremo. Cuando el filme está en estado líquido, el papel gira; si la monocapa es extremadamente viscosa, o sólida, el papel "*actúa como si estuviese congelado en la superficie*". Los otros test que describen implican la observación del comportamiento del aceite aplicado a una superficie cubierta con una monocapa. Si la monocapa posee baja viscosidad, el aceite se extiende en forma circular. Si el filme es muy viscoso o

rígido, el aceite adquiere una forma dentada, o incluso, da origen a finas grietas que radian desde el punto de aplicación. Los autores sugieren que este test es más sensible si la gota de aceite se aplica a un filme comprimido (a una presión superficial de 15 mN/m o mayor) y luego se reduce bruscamente la presión.

La deformación de gotas de aceite de diferente tamaño, bajo la rápida compresión o expansión de la monocapa que las rodea, constituye la base del tercer test cualitativo sugerido por Langmuir y Schaefer. Los llamados “modelos de expansión” fueron descritos por Schaefer (66). Sin embargo, su tratamiento no es completamente válido, al influir sobre el comportamiento del aceite, no sólo la viscosidad de la monocapa, sino también otras propiedades tales como su compresibilidad, densidad y espesor, aparte de las propias propiedades del aceite.

### 3.3.1.- Viscosímetros de canal

Se ha descrito una gran variedad de instrumentos destinados a la medida cuantitativa de la viscosidad superficial, aunque probablemente el más utilizado sea el viscosímetro de canal o de rendija, que representa el análogo en dos dimensiones del viscosímetro convencional de Ostwald en fase volumen.

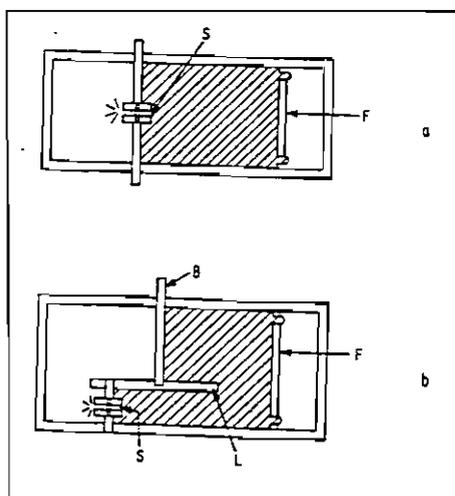


Fig. 3.8.- Viscosímetro de canal o de rendija.

La rendija (s) puede estar situada en la barrera de compresión, como en (a), o estar estacionaria, como en (b).

(tomado de “Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces”. G.L. Gaines. Interscience Publ. 1966)

En este método, la monocapa fluye a través de un estrecho canal o rendija, situado en la superficie del líquido, bajo un gradiente de presión superficial constante. La disposición experimental, mostrada en la figura 3.8, consiste en una balanza superficial en la que la cubeta consta de dos compartimentos separados por una barrera móvil a la que se incorpora el canal. El filme ocupa el área disponible entre la barrera y el flotador y se comprime hasta la presión requerida; se abre el canal, y la presión se mantiene constante moviendo la barrera.

Cuando la presión en el otro compartimento ha alcanzado el valor deseado (inferior a la del primer com-

partimento), se mantiene constante mediante una segunda barrera móvil (no mostrada en el esquema de la Fig. 3.8). La presión en cada compartimento debe medirse independientemente y controlarse automáticamente de forma que el gradiente de presión,  $\Delta\Pi$ , se mantenga constante durante la medida de la viscosidad, la cual se obtiene a partir de una ecuación análoga a la de Poiseuille:

$$\eta_s = \frac{\Delta\Pi d^3}{12Q} \quad (3.7)$$

donde  $\Delta\Pi/l$  es el gradiente de presión superficial,  $Q$  es el área de la monocapa que fluye por segundo a través del canal y  $d$  representa el diámetro del canal.

En el flujo de la monocapa, bajo un gradiente de presión, se arrastran las capas adyacentes de fluido, afectando también a las demás. Todo ello se traduce en un retraso del flujo por efecto de la viscosidad de las capas adyacentes, por lo que a la hora de determinar la viscosidad del filme debe introducirse un factor de corrección que, de acuerdo con Harkins y Kirkwood (67) es igual a  $\eta_0 d/\Pi$ , por lo que la expresión correcta de la viscosidad superficial de un filme en la interfaz aire/agua es:

$$\eta_s = \frac{\Delta\Pi d^3}{12Q} - \frac{\eta_0 d}{\Pi} \quad (4.8)$$

donde  $\eta_0$  es la viscosidad del líquido de la subfase. Para el agua a 20°C, la corrección en poises se incrementa desde  $3,2 \cdot 10^{-5}$  hasta  $3,2 \cdot 10^{-4}$  cuando la anchura del canal aumenta de 0,1 mm a 1 mm. De esta forma, para filmes de baja viscosidad es preciso disponer de canales tan estrechos como sea posible para que el término de corrección no sea demasiado elevado en comparación con la viscosidad del mismo.

### 3.3.2 Viscosímetros de oscilación

El segundo tipo de viscosímetros superficiales, de uso frecuente, se basa en medir el amortiguamiento de las oscilaciones a las que está sometido un disco, un anillo o una aguja situada en la interfaz. En su forma más simple, mostrada en la figura 3.9, un disco o un anillo colocado en la superficie líquida está unido a un hilo de torsión que en su extremo superior está fijo por una abrazadera a la que se le impri-

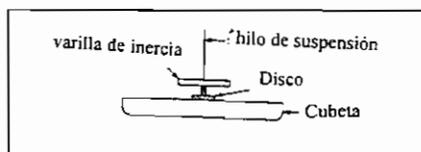


Fig. 3.9.- Viscosímetro de oscilación

(tomado de "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces", G.L. Gaines, Interscience Publ. 1966)

me un cierto giro, de modo que proporcione una torsión inicial al hilo. Como consecuencia de ello, el disco entra en oscilación, midiéndose la amplitud de estas oscilaciones por la reflexión sobre una escala de la luz procedente de un espejo unido al hilo de torsión o al disco. La viscosidad superficial

se evalúa a partir de la ecuación deducida por Tschoegel (68):

$$\eta_s = \frac{I}{T \left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) \left[ \lambda (4\pi^2 + \lambda^2) - \lambda_0 (4\pi + \lambda_0^2) \right]} \quad (3.9)$$

donde  $I$  es el momento de inercia del sistema oscilante,  $T$  es el período de oscilación (en segundos),  $a$  es el radio del disco y  $b$  el radio del área cubierta con el filme.  $\lambda$  y  $\lambda_0$  son los logaritmos de la relación de las amplitudes en presencia y en ausencia del filme, respectivamente. Si  $b$  es mucho mayor que  $a$  (lo que significa que el disco o el anillo oscila en el centro de una cubeta ancha), el término  $b$  puede despreciarse.

En el caso de que se utilice una aguja o una veleta como objeto de oscilación, la viscosidad superficial viene dada por la expresión calculada por Fourt y Harkins (69):

$$\eta_s = 2,303 (\lambda - \lambda_0) \left( \frac{4I}{Tl^2} \right) \quad (3.10)$$

siendo  $l$  la longitud de la aguja o de la veleta (en cm).

No es posible sugerir cuales son las dimensiones más adecuadas del péndulo de torsión, puesto que los requisitos varían con el tipo de filme y el rango de magnitud de su viscosidad. Se deberá elegir un sistema que proporcione un período de oscilación de 10 a 20 seg., que es el más conveniente para la medida. Medidas de baja viscosidad requieren elevada sensibilidad, lo que se traduce en un pequeño momento de inercia y una aguja grande. Sin embargo, la utilización de este sistema en el caso de filmes de elevada viscosidad acarrea una considerable superamortiguación,

de modo que las oscilaciones decaen rápidamente, por lo que se necesitaría en este caso incrementar el momento de inercia (utilizando, por ejemplo, grandes cilindros) o disminuir la longitud de las agujas. Por este motivo, es conveniente disponer de una serie de hilos de torsión, de cilindros, agujas y veletas, que permitan la elección de la combinación más adecuada en cada momento.

Si la viscosidad del filme depende de la velocidad de flujo, se dice que exhibe un comportamiento no Newtoniano. Este comportamiento se pone de manifiesto variando la amplitud de oscilación en un viscosímetro de oscilación. Si la viscosidad cambia con la amplitud de oscilación, es una prueba evidente de su comportamiento no Newtoniano. Tal comportamiento revela la existencia de características estructurales del filme, que responden de forma diferente según la velocidad de flujo aplicada. Por ejemplo, puede que se necesite la rotura de enlaces intermoleculares para que tenga lugar el flujo de moléculas, de modo que una pequeña velocidad de flujo no sea suficiente para romper estos enlaces, conduciendo a viscosidades aparentes mayores a medida que decrece tal velocidad. Cuando se estudian monocapas con comportamiento no Newtoniano, es necesario tenerlo en cuenta para obtener resultados concretos. Una forma consiste en medir la viscosidad en función de la amplitud de la oscilación y extrapolar la viscosidad a amplitud cero. Otra, aunque menos satisfactoria, es comparar las medidas a amplitud constante. Para filmes que producen cambios en el período de oscilación (por ejemplo, filmes que muestran viscoelasticidad), es esencial que tal período sea medido a amplitud constante.

### **3.3.3.- Información obtenida de las medidas de viscosidad superficial.**

La viscosidad superficial proporciona información complementaria de la que se obtiene a partir de la presión superficial y del potencial de superficie. La existencia de cambios de fase en las monocapas, (o de enlaces de hidrógeno), la adsorción de iones del sustrato y el seguimiento de la cinética de una reacción en fase superficial son algunos de los fenómenos que pueden evaluarse a partir de medidas de viscosidad superficial, fenómenos que no se evidencian a partir de otras medidas interfaciales. Tal es el caso de las reacciones de polimerización en la interfaz, cuyo inicio viene marcado por una importante alteración de la viscosidad superficial, en tanto que la presión y el potencial de superficie se modifican muy poco. Del mismo modo, la existencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares en monocapas de proteínas se confirma por los elevados valores de viscosidad superficial obtenidos cuando tales monocapas se hallan en su punto isoeléctrico, en cuyo caso la posibilidad de forma-

ción de enlaces de hidrógeno es máxima, disminuyendo tal viscosidad cuando el pH se aleja del punto isoeléctrico, debido a que la repulsión eléctrica entre los grupos cargados de las proteínas provoca una rotura de los enlaces de hidrógeno entre las mismas.

Ultimamente está adquiriendo más importancia la determinación de la compresibilidad de la monocapa, que viene definida por:

$$C_s = - \frac{1}{A} \left( \frac{\partial A}{\partial \Pi} \right)_T \quad (3.11)$$

donde A es el área molecular ocupada por el filme  $C_s$  se calcula a partir de la isoterma de compresión  $\Pi/A$ . El valor recíproco de  $C_s$  se denomina módulo de compresibilidad ( $K_s=1/C_s$ ), que es también útil para descubrir las propiedades de la monocapa.

$$K = - \frac{d\Pi}{(d \ln A)} = - A \left( \frac{\partial \Pi}{\partial A} \right)_T \quad (3.12)$$

La compresibilidad de una superficie limpia es, naturalmente, infinita, puesto que no existe variación de la presión superficial a medida que se modifica el área:  $(\partial A/\partial \Pi)_{T=\infty}$ . Lo mismo sucede cuando una disolución contiene suficiente material tensoactivo, puesto que la presión superficial de equilibrio está fijada por la concentración de la disolución, y no varía con el área superficial.

## IV.- ESTADOS FISICOS DE LAS MONOCAPAS

Uno de los indicadores más importantes de las propiedades del material que forma las monocapas viene dado por el registro de la presión superficial en función del área ocupada por cada molécula. Si este registro se realiza a temperatura constante, recibe el nombre de isoterma presión-área ( $\Pi$ -A) que, a menudo, aparece con el nombre abreviado de isoterma. Aunque los valores “*de equilibrio*” deben obtenerse a partir de medidas “punto por punto”, es más frecuente registrar una isoterma

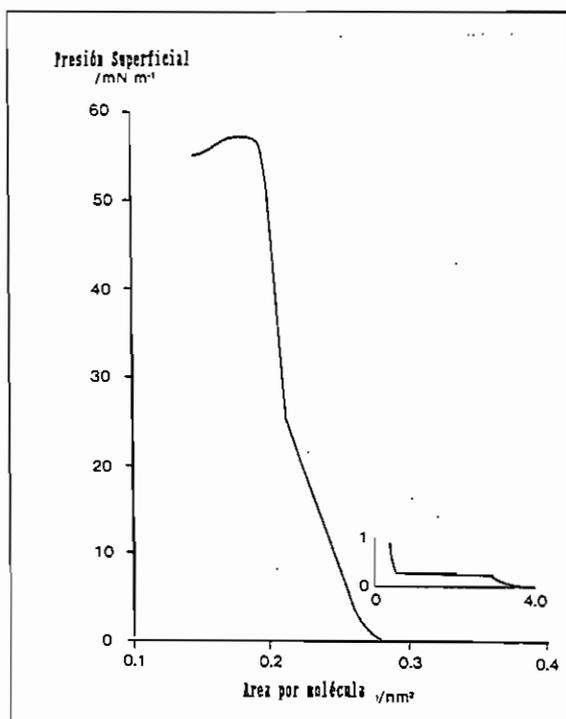


Fig. 4.1.- Isoterma presión superficial/área del ácido esteárico sobre subfase acuosa acidificada.  
(tomado de “*Langmuir-Blodgett Films*”, Ed. Gareth Roberts. Plenum Press, New York, 1990).

en estado de “*pseudoequilibrio*”, comprimiendo el filme a una velocidad constante y monitorizando la presión superficial. Dependiendo del material utilizado, a veces es necesario registrar sucesivas compresiones y expansiones hasta obtener valores reproducibles.

En la Fig. 4.1 se puede observar una típica isoterma presión-área correspondiente al ácido esteárico. Si se examina la misma, se pone de manifiesto la existencia de diferentes regiones. A medida que se reduce el área superficial, partiendo de un valor inicial elevado, se produce un suave aumento gradual de la presión superficial hasta que se alcanza una región aproximadamente

horizontal en la cual las cadenas hidrofóbicas que inicialmente se encontraban distribuidas en la superficie acuosa, se levantan, alejándose de la misma (Fig. 4.2, a y

b). La presión superficial a la que se origina este proceso es normalmente muy pequeña (inferior a  $1 \text{ mN/m}$ ) y se atribuye a la débil interacción existente entre las cadenas hidrofóbicas y el agua. Por ello, esta parte de la isoterma no se “resuelve” en la mayoría de los aparatos.

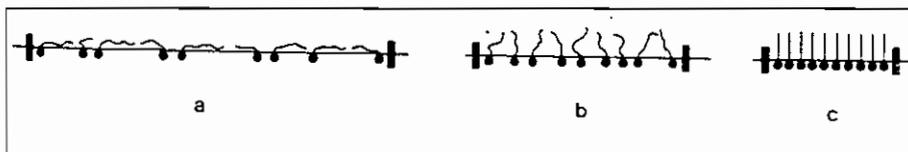


Fig. 4.2.- Monocapa de ácido esteárico sobre agua: (a) expandida, (b), parcialmente comprimida, (c) empaquetada.

Después aparece una segunda transición, correspondiente a una región lineal que presenta una pendiente más elevada y en la que la compresibilidad, se puede considerar prácticamente constante.

A un área superficial aproximadamente de  $20 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$  se produce un aumento más abrupto de la pendiente. Esto se debe, lógicamente, a un cambio de fase y representa una transición hacia una disposición ordenada de las moléculas, similar a la de un sólido (Fig. 4.2 c). En esta región, la compresibilidad también es constante, pero inferior a la señalada antes en un factor de 10. Si esta segunda porción lineal de la isoterma se extrapola a presión superficial cero, el área molecular obtenida para el ácido esteárico es el valor esperado para un estado hipotético en el que las moléculas se encuentran densamente empaquetadas. Este valor, de  $22 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$ , es próximo al ocupado por las moléculas de ácido esteárico en cristales, confirmando la interpretación de un filme compacto como un sólido bidimensional.

A valores más pequeños de área superficial se produce el fenómeno de “colapso” y la compresibilidad de la monocapa se aproxima a infinito. El comienzo del colapso depende en gran medida de factores tales como la historia previa del filme y de la velocidad a la que se comprime el mismo. Durante el colapso, las capas monomoleculares se colocan unas encima de otras, lo que provoca la formación de multicapas desordenadas (Fig. 4.3).

Una de las cuestiones a abordar es la de conocer las circunstancias bajo las cuales una monocapa se considera termodinámicamente estable. Las condiciones para la estabilidad del colapso pueden establecerse, en principio, midiendo la “presión de extensión de equilibrio” del material (ESP) y la correspondiente área super-

ficial. Se define la ESP como la presión superficial generada espontáneamente cuando se coloca la muestra cristalina de un sólido en contacto con la superficie acuosa. Es necesario, en este caso, esperar un tiempo adecuado para que se produzca el equilibrio entre las moléculas desprendidas del cristal, extendidas sobre la subfase, y el propio cristal sólido. A cualquier presión superficial, superior a la de la ESP, existirá, por lo tanto, una tendencia de la monocapa a agregarse en cristales; el proceso es similar al establecimiento de un equilibrio entre un sólido cristalino y su vapor: si la presión del vapor excede el valor del equilibrio, las moléculas del mismo se redepositan sobre el sólido. Desgraciadamente, la situación se complica debido al hecho de que la aproximación al estado de equilibrio es a menudo un proceso muy lento, lo que implica que podría no obtenerse la ESP en el curso de la experiencia. El beneficio práctico de un equilibrio lento reside en la posibilidad de que se pueden manejar filmes a una presión considerablemente mayor a la de su ESP sin que se produzca el colapso. Se trata, en estos casos, de filmes en estado de no equilibrio.

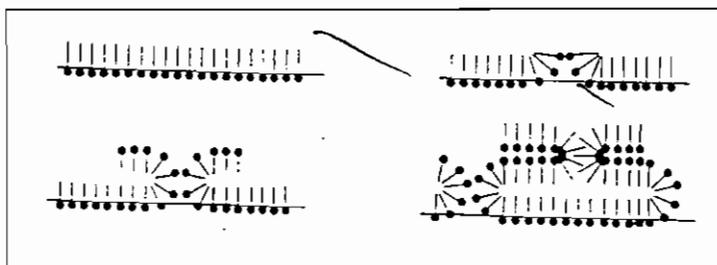


Fig. 4.3.- Colapso de una monocapa.

(tomado de Gareth Roberts. Plenum Press, New York, 1990).

Según el tamaño de los cristales, se pueden obtener valores diferentes de la ESP. Incluso, estos dependen de la cara del cristal expuesta a la subfase. Por todo ello, es razonable esperar que los líquidos anfílicos tengan una ESP y un colapso mucho mejor definidos, lo que se comprueba en la práctica.

Gabrielli et al (70) han encontrado que en el caso del ácido araquídico, a áreas superficiales comprendidas entre  $20,4$  y  $23,3 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$ , el colapso presenta las características de un proceso de nucleación y maduración, semejante al de un cristal en fase de formación. A valores de áreas inferiores a  $20,4 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$ , el colapso parece ser debido a la formación de multicapas deslizantes, como se ha indicado antes. A áreas mayores de  $23,3 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$ , (que corresponde al valor de la ESP),

no se observa ningún colapso. Se debe señalar que si bien el colapso es medible en este tipo de experiencias, las monocapas de ácido araquídico pueden ser manipuladas normalmente hasta un valor de presión superficial del orden de 30 mN/m, o más, sin que se observe un colapso perceptible durante horas.

Aún aceptando que una gran parte de las isothermas se refieren a condiciones de no equilibrio, es interesante intentar describir el estado en que se encuentran las moléculas de estos filmes. La identificación de la región de baja compresibilidad con un sólido bidimensional es tan atractiva como la del modelo de un gas bidimensional correspondiente a una monocapa altamente expandida. En esta situación, uno está tentado a describir la región lineal, de mayor compresibilidad, como una fase líquida, habiéndose utilizado este término, especialmente después de que Harkins (71) sugiriese la denominación de "líquido condensado" para estos filmes.

A veces se observa un tipo completamente diferente de isothermas, en las cuales no existe la nítida transición de fase, siendo los valores del área por molécula superiores a los que se requieren para una ordenación totalmente empaquetada. Este tipo de filmes se conoce como "líquidos expandidos" en la denominación de Harkins, observándose en aquellos casos en los que la rotura de las fuerzas atractivas entre las cadenas hidrocarbonadas provoca una dificultad de empaquetamiento de las mismas. Ejemplos típicos son las isothermas del ácido oleico y del ácido 2-etil palmítico que se muestran en la Fig. 4.4, los cuales forman filmes altamente expandidos en relación con el del ácido esteárico.

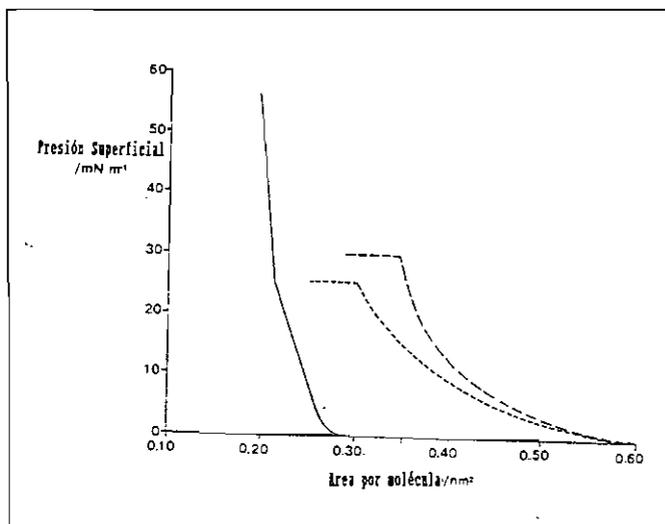


Fig. 4.4.- Isotherma presión superficial/área del ácido 2-palmitato de estilo (línea de trazos) y ácido oleico (línea de puntos) en comparación con ácido esteárico (línea continua).

(tomado de "Langmuir-Blodgett Films". Ed. Gareth Roberts. Plenum Press, New York, 1990)

La clasificación indicada es realmente simplista, puesto que la forma de las isotermas depende mucho de la temperatura, de modo que al variar ésta se originan diferentes transiciones de fase. Por otra parte, se ha comprobado que en una serie homóloga, la reducción de la longitud de las cadenas hidrocarbonadas puede ser compensada, en cierto modo, por un aumento de temperatura.

#### 4.1.- Monocapas en estado gaseoso

Como en el caso de la materia en tres dimensiones, el estado gaseoso de las monocapas es el conceptualmente más simple. En tales filmes, las moléculas están flotando alrededor de la capa superficial, encontrándose lo suficientemente separadas como para no ejercer ninguna (o poca) fuerza entre ellas. Tales monocapas se caracterizan especialmente por una presión superficial que, asintóticamente, se aproxima a cero a medida que aumenta el área disponible por el filme. Además, el potencial de superficie es constante y la viscosidad superficial es muy baja. En principio, cualquier sustancia que forme una monocapa puede existir en estado gaseoso si las moléculas están suficientemente separadas. El movimiento térmico conduce a tal separación y existe una “*presión de vapor superficial*” para todos los filmes mantenidos en un área superficial suficientemente grande, aunque tal presión superficial sea muy baja a temperatura ambiente ( $<0,1$  din/cm), por lo que la investigación de tal estado es experimentalmente muy difícil.

La interpretación del comportamiento  $\Pi$ -A de estas monocapas es análogo al análisis cinético correspondiente a la teoría de los gases ideales en tres dimensiones, ignorándose en este caso la subfase líquida. Esta aproximación asume simplemente que las moléculas del filme se mueven con una energía cinética de traslación de  $1/2KT$  por cada grado de libertad. Las dos dimensiones en el plano de la superficie conducen a una energía cinética total de  $KT$ , la cual es la que produce la presión superficial, lo que conduce a una ecuación de gas ideal bidimensional:

$$\Pi A = KT \quad (4.1)$$

A 25°C, el valor de  $KT$  es  $411,7 \text{ mN/m} \cdot \text{Å}^2/\text{molec}$  y, entonces, a una presión superficial de  $1 \text{ mN/m}$ , el área ocupada por una molécula es de, aproximadamente,  $400 \text{ Å}^2$ ; si la presión es  $0,5 \text{ mN/m}$ , le corresponde un área de  $800 \text{ Å}^2/\text{molec}$ . Puesto que es

una ecuación límite, como su análoga en tres dimensiones, la conformidad con la misma sólo se alcanza a muy grandes áreas y bajas presiones.

El hecho de que (4.1) sea una ecuación límite puede observarse experimentalmente al representar gráficamente  $\Pi A$  frente a  $\Pi$ , o frente a  $A$ : la linealidad se observa a bajos valores de  $\Pi$  y se desvía cuando el filme se comprime. La causa de esta desviación parece residir en el tamaño de las moléculas que forman el filme, de modo que al encontrarse éstas acostadas en la superficie ocupan un área del orden de 100 -200 Å<sup>2</sup>, 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<sup>2</sup> por molécula. Con el fin de corregir este defecto, se han hecho correcciones a la ecuación, introduciendo un término de co-superficie y escribiendo la ecuación:

$$\Pi (A-A_0) = KT \quad (4.2)$$

en donde  $A_0$  es, bien un parámetro ajustable, o se asocia con el área molecular observada en filmes condensados. Aún cuando esta ecuación se aplica con éxito a las monocapas obtenidas en la interfaz agua/aceite, es insostenible en el caso de monocapas en la interfaz aire/agua. En la práctica, se encuentran desviaciones negativas en el caso de monocapas neutras eléctricamente, lo que requeriría que  $\Pi A$  fuese mayor que  $KT$ . Tal evidencia de la no idealidad se ha atribuido a la existencia de fuerzas atractivas entre las moléculas del filme, en analogía con las de Van der Waals en el tratamiento de gases.

Se han propuesto varias expresiones para corregir estas desviaciones. Por ejemplo, la ecuación en la forma:

$$\Pi (A-A_0) = qKT \quad (4.3)$$

es donde  $q$  es menor que 1 (generalmente 0,7). En la interfaz aceite/agua esta atracción intermolecular estaría reducida o sería despreciable.

Se ha indicado que las moléculas en monocapas gaseosas están acostadas (Fig. 4.2 a). Existe evidencia experimental de este hecho al comparar el comportamiento de monocapas compuestas de moléculas con grupos polares distribuidos en diferentes partes de las mismas. Por ejemplo, los ésteres dibásicos, con un grupo polar a cada lado de la cadena, tienden a formar filmes gaseosos, mientras que la simple sustitución de un grupo polar por otro apolar origina una monocapa condensada.

De forma similar, esteroides con un solo grupo cetona o hidroxílico forman filmes condensados, mientras que monocapas de esteroides con grupos polares distribuidos a lo largo de la molécula tienden a ser gaseosas. No obstante, estos resultados no pueden considerarse como concluyentes, debido a las dificultades experimentales que se han mencionado para su comprobación. Sin embargo, Langmuir señaló en 1917 (72) que las macromoléculas aisladas sobre la superficie del agua permanecen acostadas, lo que corresponde a la posición de mínima energía. Esta conclusión ha sido criticada más recientemente (73), y se ha sugerido que, en vez de ello, las moléculas se proyectan fuera de la superficie en un estado enrollado al azar. Debido al movimiento térmico, es probable que esto sea cierto durante la mayor parte del tiempo, para un determinado tipo de moléculas. En cualquier caso, el peso de la evidencia sugiere que la configuración media en una monocapa gaseosa está más próxima a la de la extensión horizontal que a la vertical.

## 4.2.- Monocapas condensadas

En el extremo opuesto al de las monocapas gaseosas, en el que las moléculas aisladas están alejadas, se encuentran las monocapas condensadas, en las que las moléculas están dispuestas casi en su mayor empaquetamiento posible. Estas monocapas se pueden considerar como un cristal bidimensional en el que las moléculas se disponen casi verticalmente con los grupos polares terminales en el agua y sus cadenas apolares densamente empaquetadas dirigidas hacia el aire (Fig. 4.2 c). Las isothermas  $\Pi$ -A son casi rectas y verticales, indicando una baja compresibilidad de la monocapa. Esto refleja la presencia de fuertes interacciones entre las cadenas, consecuencia de la disposición de las moléculas en su estado empaquetado.

Las isothermas  $\Pi$ -A correspondientes a filmes condensados de series de compuestos de larga cadena muestran pequeñas variaciones con la longitud de la misma, de forma que el área ocupada por una molécula es sustancialmente independiente del número de átomos de carbono de la cadena saturada. Para una cadena larga sencilla, esta área es alrededor de  $20 \text{ \AA}^2$ , casi la misma que el área de la sección transversal en el cristal, determinada por medidas de rayos X.

Estudios de difracción de electrones realizados sobre monocapas transferidas a sólidos, muestran que las cadenas están orientadas casi verticalmente a la superficie,

mientras que las medidas ópticas demuestran que el espesor de estos filmes es el esperado para cadenas completamente extendidas.

Es realmente importante reconocer el hecho de que la existencia de monocapas insolubles depende de un delicado balance entre fuerzas intermoleculares atractivas y repulsivas. En el caso de filmes condensados, las fuerzas atractivas entre las cadenas son de gran importancia. Salem (74) calculó que para el ácido esteárico, a un área de  $20 \text{ \AA}^2/\text{molec}$ , las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas saturadas valen más de 8 kcal/mol. Estas fuerzas, no obstante, cambian rápidamente con la distancia intermolecular e incluso una separación modesta de las moléculas las reduce considerablemente. Sólo aquellas moléculas que contactan íntimamente pueden exhibir tan grandes interacciones entre las cadenas, formando monocapas condensadas a presiones superficiales bajas. La introducción de un grupo sustituyente o, por ejemplo, de un doble enlace puede alterar el empaquetamiento, cambiando las propiedades de la monocapa.

A pesar de la simplicidad de los filmes condensados, caracterizados porque en ellos las moléculas están empaquetadas y bien orientadas en la interfaz, existen múltiples variaciones, si bien pequeñas, en el comportamiento de diferentes monocapas particulares. Estas diferencias han conducido a que varios autores postulasen estados superficiales o fases diferentes dentro del grupo de la categoría general de filmes condensados: "líquido condensado", "superlíquido", "sólido", según Harkins (75); "empaquetados por las cabezas" y "empaquetados por las cadenas", según Adam (76); y "mesomorfo" y "sólido", según Dervichian (77).

Algunos de estos estados están bien caracterizados experimentalmente, mientras que otros han sido sugeridos sobre la base de una evidencia experimental limitada. No existe un acuerdo general acerca de su relación con los diferentes empaquetamientos u orientaciones moleculares.

La primera clasificación de filmes condensados, debida a Adam (76), se basa en que los diagramas  $\Pi$ -A de los filmes condensados de ácidos grasos, alcoholes y sustancias similares de larga cadena, ofrecen con frecuencia dos segmentos lineales con una clara discontinuidad de pendiente entre ellos (Fig 4.5). En la región de altas presiones superficiales, la curva es muy empinada, y el área por molécula se aproxima a la verdadera sección transversal molecular. Adam describe a los filmes en esta región como teniendo "cadenas empaquetadas".

La forma de las isoterms  $\Pi$ -A correspondiente a la zona de bajas presiones superficiales, en donde el filme es considerablemente más compresible, varía según

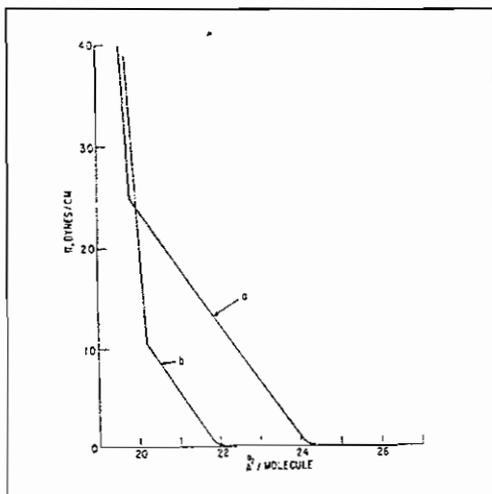


Fig. 4.5.- Diagramas  $\Pi/A$  de monocapas condensadas. (a): ácidos grasos no ionizados; (b): alcoholes grasos. Ambos poseen igual área molecular ( $20 \text{ \AA}^2$ ) a elevadas presiones superficiales. (tomado de "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces". G.L. Gaines Interscience Publ. 1966)

los tipos de compuestos. Para alcoholes grasos, por ejemplo, la extrapolación de esta parte a presión cero origina un área de  $22 \text{ \AA}^2/\text{molec}$  y la transición en la compresibilidad tiene lugar a una presión de 10-15 din/cm. En el caso de ácidos grasos, el área extrapolada es casi de  $25 \text{ \AA}^2$  y la parte supina de la curva se manifiesta a una presión mucho mayor. Adam concluye que esta mayor área corresponde a la ocupada por los grupos polares en la superficie, a bajas presiones. A medida que estos filmes se comprimen, la orientación de los grupos polares cambia, de forma que permite un empaquetamiento mayor de las cadenas hidrocarbonadas. Tales filmes son denominados como "cabezas empaquetadas, reorientadas por compresión".

Este concepto ha sido modificado por varios investigadores. Langmuir (78) y Schulman y Huges (79) sugieren que es la hidratación de los grupos polares quien conduce al incremento del área, siendo la "expulsión" de las moléculas de agua, por incremento de la presión superficial, la responsable de la reducción del área al valor observado en los filmes comprimidos.

Alexander (80) concluye que los filmes con áreas moleculares de 19 a  $21 \text{ \AA}^2$  constan de cadenas empaquetadas orientadas verticalmente, mientras que las distintas ramas de las curvas  $\Pi-A$  en la región de bajas presiones superficiales pueden interpretarse como consecuencia de varios factores. Particularmente él resalta la posible importancia de los enlaces de hidrógeno entre los grupos polares funcionales, aparte de los formados con las moléculas de agua. También pone de manifiesto que para ciertos compuestos la orientación más favorable de los grupos polares puede conducir a una orientación no vertical de las cadenas.

El esquema propuesto por Harkins (81) y Dervichian (77) está basado en la idea de que los cambios en propiedades tales como compresibilidad o viscosidad se

relacionan con un cambio claramente definido en la monocapa. De acuerdo con Ehrenfest (82), Harkins y Dervichian suponen que en las monocapas hay cambios de fase asociados con las discontinuidades. Las fases correspondientes a estas discontinuidades pueden relacionarse con las observadas en tres dimensiones.

La fase correspondiente a los filmes altamente incompresibles, es decir, a los más densamente empaquetados, es denominada "*fase sólida*" por estos autores. La fase condensada correspondiente a la región de presión superficial más baja se denomina "*líquido condensado*" en el esquema de Harkins, y "*mesonorfa*" en la de Dervichian.

Harkins y Copeland (83) observaron en las isothermas de alcoholes grasos de 18, 19 y 20 átomos de carbono la existencia de una discontinuidad menos pronunciada, asociada con una viscosidad anormal. Tal discontinuidad la atribuyeron a la existencia de otra fase, llamada "*superlíquido*". Una fase todavía más condensada (fase "*sólido empaquetado*", CS) ha sido también observada y puesto de manifiesto en monocapas de ácidos grasos a temperaturas inferiores a 10°C.

### 4.3.- Monocapas expandidas

Las monocapas expandidas, denominadas de tipo "*líquido expandido*" por Adam y Harkins y "*líquido*" por Dervichian, presentan un área molecular intermedia entre la correspondiente a los filmes gaseosos y a los condensados. Las isothermas  $\Pi$ -A de estas monocapas muestran una curvatura considerable, aunque se aproximan al eje de abscisas con un ángulo claramente agudo, en lugar de la forma asintótica observada en el caso de las monocapas gaseosas. Los filmes son coherentes aún a presiones superficiales bajas, manifestando con ello poca tendencia a que las moléculas del filme se encuentren muy separadas. El área molecular es de dos a tres veces superior a la de la sección transversal de la molécula; así, por ejemplo, sustancias grasas de cadena sencilla, que originan filmes expandidos, poseen un área extrapolada de 45 a 55 Å<sup>2</sup>/molec. El potencial de superficie no fluctúa, lo que pone de manifiesto que estos filmes son homogéneos, aumentando  $\Delta V$  a medida que el área molecular se reduce, de modo que el momento dipolar es insensible a la compresión. La Fig. 4.6 muestra variaciones de  $\Pi$ ,  $\Delta V$  y  $\mu$  para un filme de este tipo.

Muchas monocapas que son condensadas a bajas temperaturas, cambian a filmes expandidos a mayores temperaturas. La Fig. 4.7 muestra las curvas obtenidas

por Adam y Jessop (84) para el ácido mirístico sobre HCl 0,01N a varias temperaturas: los filmes son condensados a bajas temperaturas, mientras que por encima de 25° son de tipo expandido. A temperaturas intermedias, el filme es expandido a bajas presiones superficiales, pero el incremento de  $\Pi$  conduce a la condensación. En otros casos, se forman filmes expandidos en todas las condiciones; esto es típico de compuestos de larga cadena con enlaces cis o con cadenas laterales, en cuyo caso se impide el empaquetamiento de cadenas que favorece la formación de filmes condensados.

Existe controversia acerca de la orientación molecular que conduce al comportamiento de filmes expandidos. Hemos visto que en filmes condensados las moléculas tienen una configuración empaquetada, bien alineada, mientras que en los gaseosos descansan horizontalmente y están ampliamente separados. En filmes expandidos, la configuración es en cierto modo intermedia entre estos extremos. Langmuir introduce el concepto, generalmente aceptado, de que un filme expandido puede considerarse como una fase líquida muy fina: las partes

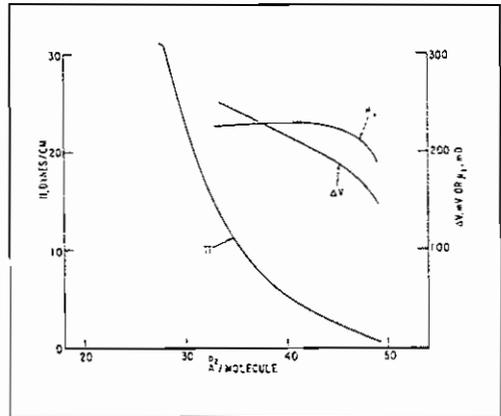


Fig. 4.6.- Presión superficial ( $\Pi$ ), potencial de superficie ( $\Delta V$ ) y momento dipolar ( $\mu_1$ ) de una típica monocapa expandida.

(tomado de "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces". G.L. Gaines Interscience Publ. 1966)

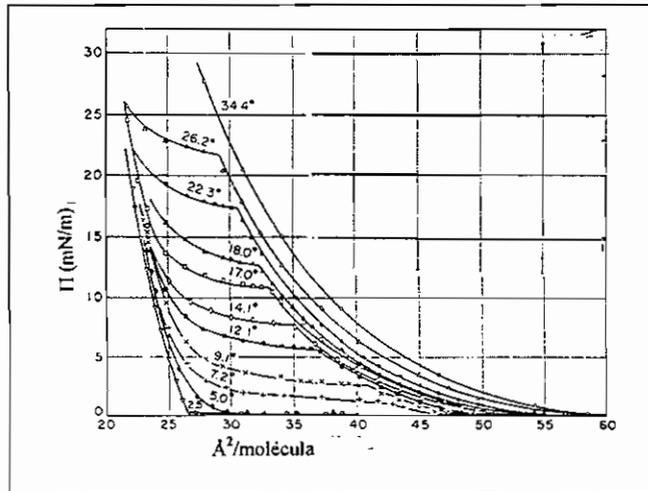


Fig. 4.7.- Diagramas  $\Pi$ -A de ácido mirístico a varias temperaturas.

(tomado de Proc. Roy. Soc. A 112, 364 (1926).)

hidrocarbonadas de las moléculas en un filme expandido adoptan una orientación al azar, más que regular, y sólo los grupos polares se encuentran obligados a estar en contacto con la subfase (Fig. 4.2 b).

La idea de una disposición al azar de las cadenas hidrofóbicas, flexibles como en el líquido, concuerda cualitativamente con el comportamiento de los filmes expandidos. La compresibilidad y la viscosidad de estas monocapas son las esperadas para estas estructuras. Las áreas moleculares que se han encontrado son completamente razonables, puesto que es obvio que un filme de estas características no puede expandirse indefinidamente sin desaparición de la capa que en fase volumen se comporta como un líquido, mientras que si las moléculas son forzadas a unirse demasiado, las cadenas tienen que asumir una configuración ordenada más regular. El aumento de temperatura causa un incremento en el área molecular mayor que en filmes condensados, como es de esperar.

La interpretación cuantitativa de las curvas  $\Pi$ -A de monocapas expandidas se encuentra en un estado poco satisfactorio. Langmuir propuso la primera ecuación de estado para estas monocapas suponiendo que la superficie superior del filme se comporta como un hidrocarburo líquido en fase volumen, existiendo una tensión superficial como la de un líquido. También supuso que la contribución de los grupos polares a la presión superficial podía representarse por una ecuación de gas ideal corregida

$$\Pi_{12} (A-A_0) = KT \quad (4.4)$$

$$\delta (\Pi - \Pi_0) (A - A_0) = KT \quad (4.5)$$

$\Pi_0$  (que tiene valor negativo) corresponde al coeficiente de extensión de la parte hidrocarbonada de las moléculas del filme sobre agua, es decir,  $\Pi_0 = \gamma_{\text{agua}} - \gamma_{\text{aceite}} - (\gamma_{\text{aceite/agua}})$ , en donde  $\gamma$  son las correspondientes tensiones superficiales e interfaciales.  $A_0$  es la corrección del área debido al tamaño finito de los grupos polares.

#### 4.4.- Transición entre los estados de las monocapas

Por lo general, los filmes de moléculas simples exhiben más de un estado físico. Una isoterma generalizada de tales filmes se representa en la Fig. 4.8, la cual no corresponde a ninguna sustancia en particular, sino que se trata de un diagrama com-

pleto que incluye propiedades de muchos tipos de filmes que son estables en varias regiones de presión y área molecular.

La línea recta, casi vertical, a pequeñas áreas moleculares (incluyendo la extrapolación de puntos a presiones bajas) es característica de los filmes condensados, tales como los de ácido esteárico a temperatura ambiente. La curva señalada como "expandida", incluyendo su prolongación de puntos, fue calculada a partir de la ecuación (4.5), con  $A_0=16 \text{ \AA}^2$  y  $\Pi_0=-10 \text{ din/cm}$ ; se parece a la curva  $\Pi$ -A de alcohol oleico.

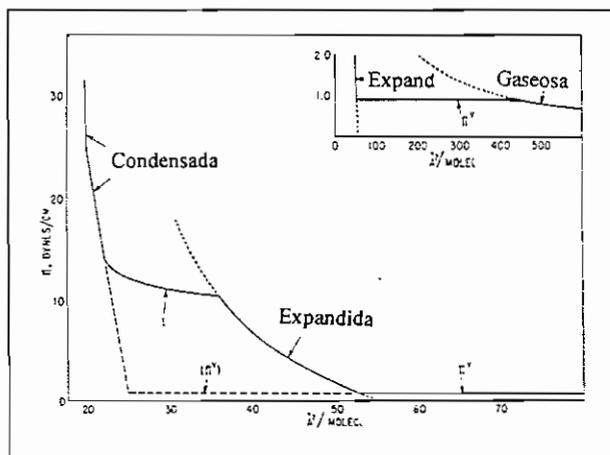


Fig. 4.8.- Isoterma  $\Pi$ -A generalizada para una sustancia de cadena larga, mostrando los diferentes estados de la monocapa y las transiciones entre los mismos después de la compresión.

(tomado de "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces". G.L. Gaines Interscience Publ. 1966)

En la parte superior derecha de la figura, con una escala mucho más comprimida, se ha usado la ecuación de gas ideal  $\Pi A = KT$  para obtener la curva de un filme gaseoso (la escala es tan reducida que la curva del filme expandido aparece como una línea casi recta).

Al estudiar la influencia de la temperatura sobre estas isotermas, se pone de manifiesto un cambio regular de la estabilidad de los diferentes estados gaseoso, expandido y condensado, de modo que a temperaturas bajas es más estable el estado condensado, mientras que a elevadas predomina el estado expandido. En series homólogas de compuestos de larga cadena (ácidos grasos o alcoholes grasos) se producen cambios similares en función de la longitud de la cadena. Tales cambios son ilustrados por las curvas  $\Pi$ -A de la Fig. 4.9. Se observa que la adición de un átomo de carbono a la longitud de la cadena cambia las curvas en un modo similar al que produce un descenso de  $8-10^\circ$  en la temperatura. Estas observaciones reflejan el efecto de las interacciones intermoleculares (cadena-cadena) en el estado y estabilidad de las monocapas. La reducción de temperatura, o el aumento de longitud de las cade-

nas, incrementan la efectividad de tales interacciones, tendiendo a hacer el filme más coherente y ordenado.

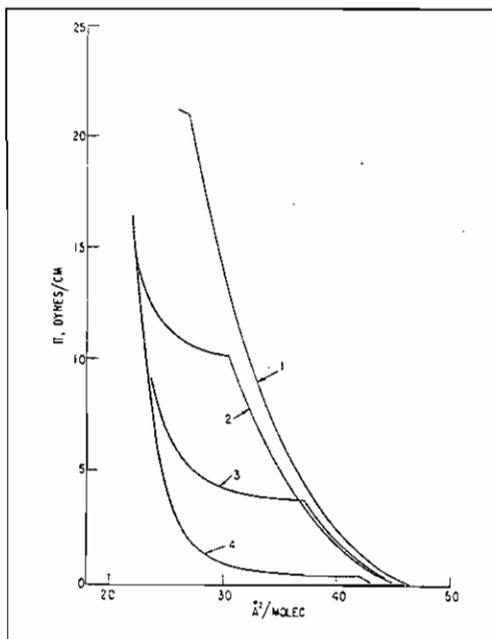


Fig. 4.9.- Curvas  $\Pi$ -A de ácido mirístico ( $C_{14}$ ) y ácido pentadecílico ( $C_{15}$ ). (1):  $C_{14}$  a  $25^{\circ}C$ ; (2):  $C_{14}$  a  $17^{\circ}C$ ; (3):  $C_{15}$  a  $22^{\circ}C$ ; (4):  $C_{15}$  a  $18^{\circ}C$ . (tomado de "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces". G.L. Gaines Interscience Publ. 1966)

#### 4.4.1.- Transición a Monocapas Gaseosas

La transición a un filme gaseoso, indicada por  $\Pi^*$  en la Fig. 4.9, se presenta generalmente a bajas presiones superficiales ( $<1$  din/cm). Esta transición puede tener lugar desde un estado condensado, como se muestra en la Fig. 4.8, en donde la línea de puntos corresponde al comportamiento del ácido esteárico (estado sólido), o desde un filme expandido. En cualquier caso, la transición se caracteriza por una "presión de vapor superficial" constante a lo largo de un gran intervalo de áreas. Esta presión es la presión superficial correspondiente al equilibrio entre el filme gaseoso y el filme más coherente (expandido o condensado).

La transición a filmes gaseosos presenta muchas analogías con el fenómeno de evaporación en tres dimensiones. Las transiciones de "líquido expandido - gas" y "líquido condensado - gas" corresponden a la evaporación de un líquido o a la sublimación de un sólido, respectivamente. Desde el punto de vista molecular, el fenómeno queda reducido a lo siguiente: a medida que se comprime la monocapa,

llega un momento en el que las fuerzas atractivas intermoleculares llegan a ser tan grandes que las moléculas que forman el filme se reúnen para formar una monocapa coherente. Este momento corresponde a una licuación bidimensional o condensación y la presión superficial de equilibrio es equivalente a la presión de vapor.

La constancia de esta presión de vapor está asociada con una variación de entalpía. Tales calores de vaporización bidimensionales han sido estimados por aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron modificada por Adam (85), obteniéndose valores del orden de 3,2 Kcal/mol en el caso del ácido mirístico extendido sobre HCl 0,01N a 15°C.

#### 4.4.2.- Transición de la fase de líquido expandido a la de líquido condensado

Una segunda región de transición bien definida es la que existe entre los estados de líquido expandido y líquido condensado, indicada por la letra I de la Fig. 4.9. Cuando una monocapa expandida se comprime, aparece bruscamente la transición, caracterizada por un repentino incremento de la compresibilidad; esto ocurre a un área aproximada de 30-40 Å<sup>2</sup>/molec para la mayoría de compuestos grasos de cadena reeta. En este punto, la curva Π-A viene a ser casi paralela al eje del área, como si el área cambiase a presión casi constante. A medida que el área se aproxima a la de la monocapa condensada, la curva adquiere rápidamente mayor pendiente, de modo que no existe ninguna discontinuidad notable de pendiente cuando se alcanza la región condensada plena. Los filmes en esta región de transición entre el estado expandido y el condensado son denominados por Adam y Harkins como filmes de "transición" o "intermedios", mientras que Dervichian los denomina "mesomorfos expandidos".

Para explicar el comportamiento de la monocapa en esta región de transición se han propuesto varias teorías. La más antigua de todas, debida a Langmuir (78), 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, el número de micelas incrementa hasta que el filme se hace condensado. Langmuir considera que la presión superficial observada es la suma a la misma 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 mayor de la monocapa expandida. Estas suposiciones conducen a una presión superficial total, a cualquier área molecular A, dada por:

$$\Pi = \Pi_c + \frac{KT}{\beta \cdot A_c} \cdot \frac{A_c - A}{A - A_c} \quad (6.6)$$

en donde  $\Pi_e$  y  $A_e$  son la presión superficial y el área molecular, respectivamente, al comienzo de la transición desde la región de líquido expandido;  $A_c$  es el área molecular del filme condensado, y  $\beta$  el número de moléculas de la micela. Langmuir aplicó esta ecuación a los datos de Adam para ácidos grasos y encuentra valores razonables de  $\beta$ , que varían de 5 a 13 según la naturaleza de la molécula.

Diferentes autores han desarrollado otros tratamientos basados en la mecánica estadística de los sistemas condensados (86), o en el hecho de que la disminución o impedimento de la rotación molecular (87) puede conducir a la discontinuidad de la compresibilidad que aparece al comienzo de la transición. Aunque esta posibilidad parezca totalmente razonable, la teoría no ha sido aplicada a fin de interpretar cuantitativamente la manera en que se alcanza la disposición ordenada de la fase condensada.

La aplicación de la ecuación Clausius-Clapeyron a la transición de fase que se está considerando, conduce a la expresión:

$$\frac{d\Pi_c}{dT} = \frac{Q_c}{T(A_e - A_c)} \quad (4.7)$$

donde  $\Pi_c$  es la presión a la que tiene lugar la condensación superficial y  $Q_c$  el calor latente de condensación (es decir, el calor absorbido o emitido en el cambio de fase). Los términos  $A_e$  y  $A_c$  representan el área correspondiente a la fase expandida y a la condensada, respectivamente;  $A_e$  es el área a  $\Pi_c$  y  $A_c$  se obtienen extrapolando la parte de la isoterma condensada a  $\Pi = \Pi_c$ .

Debido a que la transición de fase no ocurre a una presión superficial constante ( existe una ligera pendiente de la isoterma a lo largo de la transición),  $Q_c$  no

puede igualarse al cambio de entalpía ( $\Delta H$ ), ya que hay que incluir el término

$$\int_{A_c}^{A_c} \Pi dA$$

Para la transición de líquido condensado a líquido expandido, los valores del calor y de la variación de entropía son positivos para muchas sustancias, tales como ácidos grasos.

Esto concuerda con la transición en sistemas tridimensionales (p. ej. sólido-líquido) y refleja un aumento de la energía potencial de las moléculas y del desorden.

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 observarían oscuras sobre un fondo blanco, que corresponde a la fase de 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.

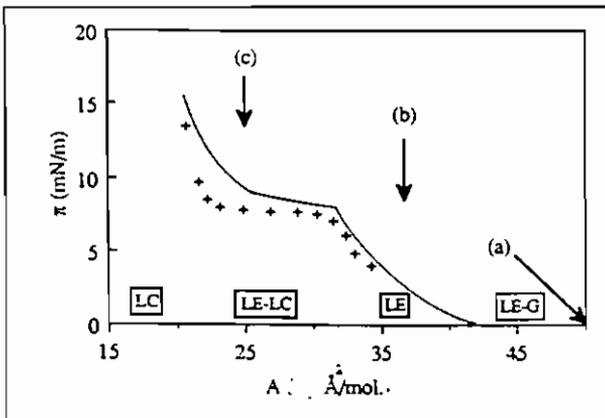


Fig. 4.10.- Isotermas de ácido pentadecánico sobre agua (pH=5,6) a 25°C. Línea continua: compresión continuada. Línea de cruces: compresión por etapas. Las letras (a-c) identifican las áreas a las que se obtienen las imágenes de fluorescencia de la Fig. 4.11 (imágenes a-c).

(tomado de B.P. Binks: *Adv. Colloid Interface Sci.* 34, 343 (1991))

La Fig. 4.10 muestra las isotermas de compresión de ácido pentadecánico sobre agua (pH=5,6) a 25°C. El gráfico muestra la presión superficial ( $\pi$ ) en mN/m en el eje Y (de 0 a 20) frente al área molar ( $A$ ) en  $\text{\AA}^2/\text{mol}$  en el eje X (de 15 a 45). Se observan dos curvas: una línea continua que representa la compresión continuada y una línea de cruces que representa la compresión por etapas. La línea de cruces muestra una transición de fase entre 25 y 35  $\text{\AA}^2/\text{mol}$ , con una caída abrupta de la presión superficial. Las regiones de coexistencia están etiquetadas como LC (líquido condensado) a 15-25  $\text{\AA}^2/\text{mol}$ , LE-LC (coexistencia) entre 25 y 35  $\text{\AA}^2/\text{mol}$ , LE (líquido expandido) entre 35 y 45  $\text{\AA}^2/\text{mol}$ , y LE-G (coexistencia) a 45  $\text{\AA}^2/\text{mol}$ . Las letras (a), (b) y (c) indican áreas específicas de la curva.

La Fig. 4.10 muestra las isotermas de compresión

sión del ácido pentadecanoico extendido sobre agua pura a 25°C obtenidas por compresión continua (curva continua) y por etapas discontinuas (curva de cruces). Los hechos principales son: hasta 43 Å<sup>2</sup>/molécula no se detecta presión alguna; ésta aumenta continuamente hasta A=31,6 Å<sup>2</sup>/molécula (Π=8 mN/m), momento en el que tiene lugar un cambio brusco de pendiente. Durante la transición, la presión se mantiene casi constante hasta un área de 26 Å<sup>2</sup>/molécula, en que aumenta rápidamente.

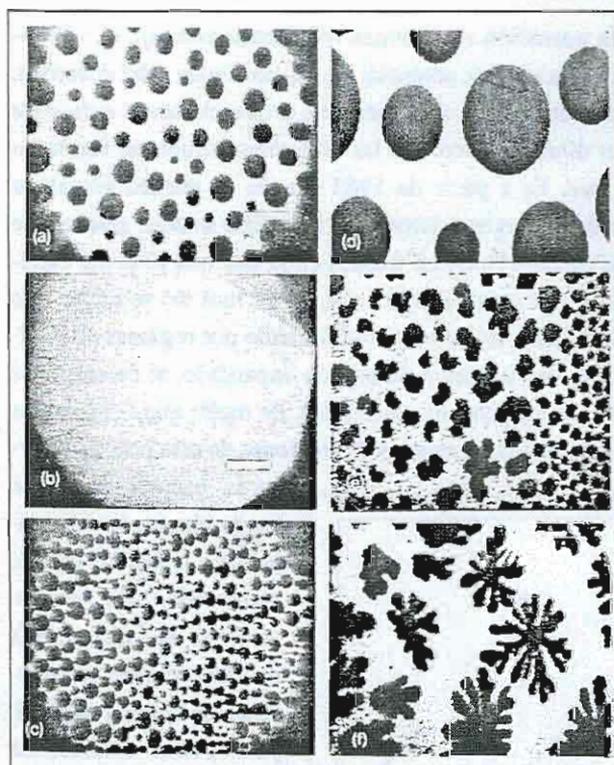


Fig. 4.11.- Imágenes de microscopía de fluorescencia correspondientes a monocapas de ácido pentadecanoico (a-c) y de ácido mirístico a pH=2 en la región de transición LE-LC (d-f). (a)-Área a 50 Å<sup>2</sup>/molécula, según región LE-G; (b)-A=36,5 Å<sup>2</sup>/molécula, según región LE; (c)-A=24,4 Å<sup>2</sup>/molécula, según región LE-LC, (d) 15°C; (e) 20°C; (f) 28°C. (tomado de B.P. Binks: Adv. Colloid Interface Sci. 34, 343 (1991))

Las imágenes de fluorescencia correspondientes a las diferentes etapas de compresión se muestran en la Fig. 4.11. A un área de 50 Å<sup>2</sup>/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 que corresponde a la fase de líquido expandido, LE (b). Esto sucede a 43 Å<sup>2</sup>/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<sup>2</sup>/molécula,

en que comienza la transición de líquido expandido a líquido condensado (transición LE-LC). A mayores compresiones, es decir,  $24,4 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ , 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 (88).

Los cambios de temperatura pueden originar también transiciones de fase. La Fig. 4.12 muestra el diagrama de fases de las monocapas de ácido mirístico deducido de las observaciones ópticas. Por debajo de  $31^\circ\text{C}$ , y para áreas moleculares comprendidas entre  $18$  y  $40 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ , existe una región de coexistencia de dos fases: líquido expandido y líquido condensado

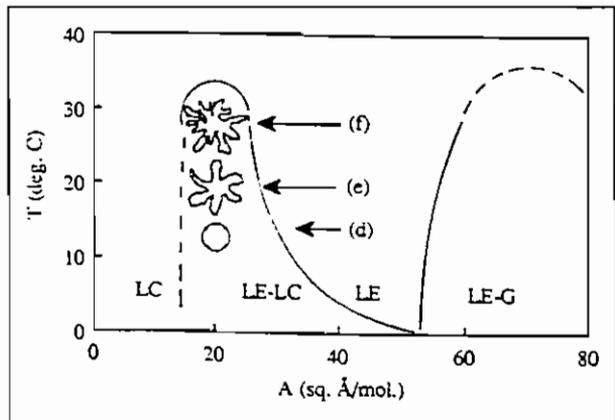


Fig. 4.12.- Diagrama de fases de la monocapa de ácido mirístico a  $\text{pH}=2$ . Las flechas (d-f) identifican el área y la temperatura a la que se obtuvieron las imágenes (d-f) de la Fig.4.11.

(tomado de B.P. Binks, "Adv. Colloid Interface Sci." 34, 343 (1991))

(región de coexistencia LE-LC). A temperaturas inferiores a la crítica, es decir a temperaturas inferiores a  $31^\circ\text{C}$  (p. ej.  $15^\circ\text{C}$ ), 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 (Fig. 4-11 d). Repitiendo la compresión a una temperatura más próxima a la forma crítica, p. ej. a  $28^\circ\text{C}$ , las regiones LC se hacen mucho más curvadas adquiriendo la característica de una hoja de árbol (Fig. 4.11 f). A temperaturas intermedias, p. ej.  $20^\circ\text{C}$ , 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 (Fig 4.11 c).

El empleo de microscopía de luz polarizada bajo el ángulo de Brewster permite también diferenciar los diferentes estados de las monocapas. La Fig. 4.13 muestra la isoterma  $\Pi$ -A del monoestearoil glicerol en la que los puntos designados con las letras a, b, c... corresponden a las imágenes de la Fig. 4.14.

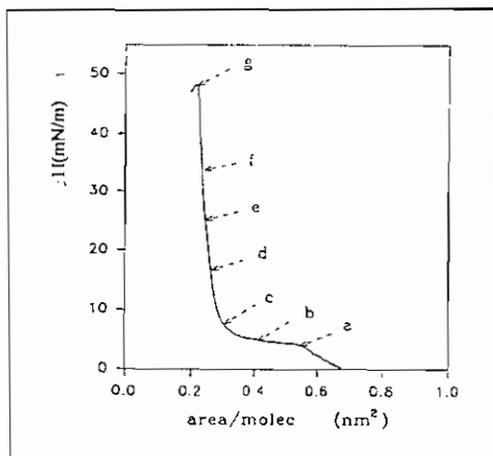


Fig. 4.13.- Isoterma  $\Pi$ -A de 1-moestearoil-glicerol a 35°C. Las letras indican las áreas a las que se obtienen las imágenes de la Fig. 4.14. (tomado de D. Vollhardt et al. Colloid Surf. A. 76, 187, (1993))

A áreas superiores a 1 nm<sup>2</sup> por molécula, la imagen de la monocapa aparece homogénea, como la interfaz 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  $\Pi$ -A. La Fig. 4.14 (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 ( $\Pi=4$  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 (Fig. 4.14 a-e). Como puede verse en la Fig. 4.14 (b), que representa la zona de la meseta, las regiones de fase condensada formadas inicialmente crecen hasta alcanzar un diámetro de unos 0,25 mm. Su forma geométrica es casi la de un disco. Como consecuencia de la compresión, las regiones de la fase condensada chocan entre sí, originándose un mayor empaquetamiento (Fig. 4.14 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 Fig. 4.14 (d).

A la presión aproximada de 24 mN/m, la isoterma muestra un pequeño cambio de pendiente (Fig. 4.14 e) y las regiones de la fase condensada están tan estrechamente empaquetados que se origina una estructura bidimensional completa formada por la fase condensada sin ningún hueco en la misma. Este es un punto carac-

terístico de la monocapa, de forma que marca la condensación completa de la monocapa, comprimiéndose las regiones hasta el punto de que adoptan una forma hexagonal (Fig. 4.14 f).

Aún en el punto de colapso irreversible se, pueden observar segmentos de cadenas hidrocarbonadas de diferentes orientaciones (Fig. 4.14 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  $\Pi$ -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, las regiones (o dominios) formadas incrementan preferentemente su tamaño, más que su número, alcanzando finalmente un empaquetamiento hermético, sin fisuras.

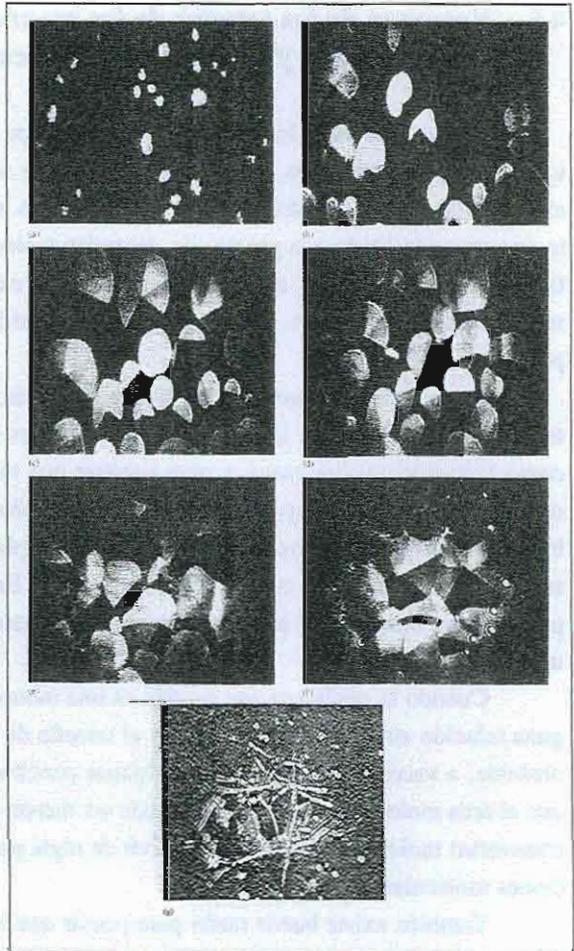


Fig. 4.14.- Imágenes microscópicas con luz polarizada bajo el ángulo de Brewster correspondientes a monocapas de 1-monoestearoil-glicerol a 35°C a áreas señaladas en la Fig. 4.13. (tomado de D. Vollhardt et al. *Colloid Surf. A.* 76, 187, (1993))

#### 4.5.- Resumen de los estados de las monocapas en relación con el tamaño y forma de las moléculas

La analogía entre los estados de la monocapa y las fases tridimensionales es una herramienta útil, pero, naturalmente, no puede ser exacta debido al importante efecto de la interfaz líquido-gas. Con esta limitación, sin embargo, es obvio que existe una gran similitud en la progresión del orden molecular y en la importancia de las fuerzas intermoleculares en los estados gaseoso, expandido y condensado de las monocapas, por una parte, y las fases gaseosa, líquida y sólida en tres dimensiones, por otra.

En monocapas gaseosas, las moléculas están, por definición, lo suficientemente alejadas de forma que exhiben interacciones despreciables entre ellas y, tal como hemos visto, hay razones para suponer que tales moléculas están dispuestas casi horizontales en la superficie del sustrato. También se ha indicado que la distribución de los grupos polares en una molécula compleja y grande puede decidir si la sustancia forma un filme coherente o uno gaseoso. Este hecho a veces puede ser útil para obtener información acerca de la estructura molecular en caso de que se forme un filme gaseoso.

Cuando la configuración estable es una monocapa expandida no existe ninguna relación entre el área molecular y el tamaño de las moléculas individuales. No obstante, a veces es posible obtener algunas conclusiones. Se acepta generalmente que el área molecular observada no puede ser menor que la proyección de la sección transversal molecular, y esto puede servir de regla para establecer ciertas configuraciones moleculares en el filme.

También existe buena razón para pensar que los filmes expandidos son obtenidos a partir de sustancias que contienen largas cadenas hidrocarbonadas, tipo "líquidas", mientras que los filmes condensados se forman sólo si el empaquetamiento puede permitir interacciones entre las cadenas. La comparación de monocapas de compuestos cuyas estructuras difieren sólo ligeramente (p. ej. debido a la presencia de un doble enlace o a una cadena ramificada) puede ser instructiva, ya que la insaturación de las cadenas es muy específica, puesto que los dobles enlaces *cis* son menos efectivos en evitar el empaquetamiento que los *trans*. En este sentido, ahora se sabe casi con certeza que el efecto de la insaturación es sobre el empaquetamiento, y no está relacionado con ninguna atracción específica entre el doble enlace y el líquido de la subfase, aunque es verdad que en un filme expandido los grupos fun-

cionales, tales como los doble enlaces, son más accesibles a la subfase líquida.

En filmes condensados, en los que las moléculas están relativamente orientadas y empaquetadas, la información sobre el tamaño molecular y forma de las moléculas se obtiene a partir de las curvas  $\Pi$ -A. Se ha dicho que los homólogos de la serie de ácidos grasos ocupan áreas de  $\sim 20 \text{ \AA}^2/\text{moléc}$ , y que los esteroides, de  $36\text{-}45 \text{ \AA}^2$ .

Sin embargo, no existe un criterio uniforme para seleccionar los puntos más significativos de la curva  $\Pi$ -A de una monocapa condensada, en relación con la sección molecular transversal. En los pocos casos en que la "curva" es casi una línea recta vertical, desde la presión cero al colapso, no existe problema. No obstante, frecuentemente existe algo de curvatura (o incluso transiciones entre los diferentes estados de la monocapa) a bajas presiones y una pendiente apreciable en la parte lineal de la curva a presiones más elevadas, de forma que el área por molécula puede cambiar un 20% o más.

Un método tradicional es extrapolar la parte correspondiente a altas presiones, la de más pendiente, a  $\Pi=0$ , y tomar el "área de presión cero",  $A_0$ , como característica del filme (Fig. 4.14). Si existe alguna curvatura en la curva  $\Pi$ -A, tal extrapolación puede ser algo incierta. Langmuir y Schaefer (89) 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  $\text{din/cm}$  ( $A_{15}$  ó  $30_{30}$ ), aunque esto no parece ser mejor razón teórica.

Otros investigadores, de la escuela francesa, prefieren utilizar el área observada en las inflexiones o discontinuidades de las curvas  $\Pi$ -A, sobre la base de que las mismas reflejan transformaciones de fase de las monocapas asociadas con algún cambio en la estructura o com-

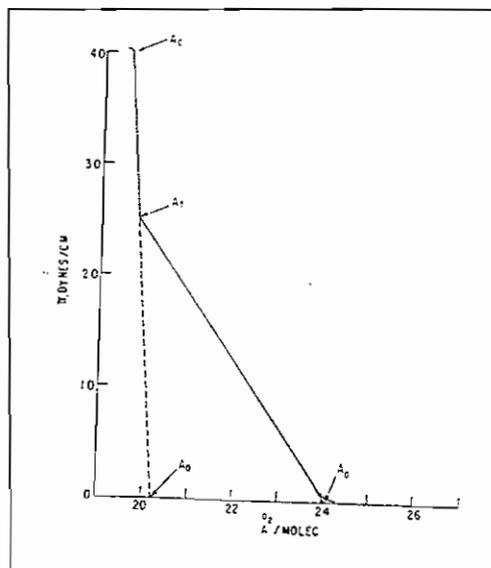


Fig. 4.15.- Arcas moleculares "características" de una monocapa (véase texto).

(tomado de "Insoluble Monolayers at liquid-Gas Interfaces". G.L. Gaines Interscience Publ. 1966)

portamiento del filme. Además, las transiciones son extremadamente agudas y reproducibles ( $A_T$  en Fig. 4.15).

Dos ejemplos extremos de “áreas de transición” son también válidos. El área de colapso del filme ( $A_C$ , Fig. 4.15) es el área mínima en la que las moléculas pueden agruparse. Puesto que los filmes condensados son menos compresibles cerca del colapso, los efectos cinéticos conducirán a pequeñas variaciones del área molecular para cambios apreciables en la presión de colapso.

Quizá la mejor definida de todas las áreas características es la que corresponde a la presión de equilibrio de extensión,  $A_e$ . Esta cantidad ha sido poco usada, excepto en cálculos termodinámicos.

En resumen, cada una de las áreas moleculares “características” tiene alguna virtud.  $A_0$  (o las alternativas  $A_{15}$  o  $A_{30}$ ) son las más fáciles de obtener experimentalmente.  $A_e$  es la definida en el modo más “fundamental”, pero es difícil de evaluar y con frecuencia no puede referirse a filmes altamente condensados. Las áreas  $A_T$  (incluyendo  $A_e$ ) están sujetas a la incertidumbre a la hora de establecer el punto de transición o de colapso. Si el filme es condensado, su fase volumen es por lo general sólida, de modo que existen dificultades cinéticas en el fenómeno de colapso, por lo que  $A_e$  se refiere a moléculas en un estado sobrecomprimido. Para algunas sustancias, los filmes condensados son tan incompresibles que existen pequeñas diferencias en los valores de las distintas áreas características.

## V.- TRANSFERENCIA DE MONOCAPAS A SOPORTES SOLIDOS

### MONOCAPAS DE LANGMUIR-BLODGETT

Aunque mucha de la información acerca del tamaño de las moléculas, y de las fuerzas intermoleculares, se ha obtenido a partir de estudios de monocapas extendidas sobre la superficie del agua, el renovado interés que ha adquirido este campo de la ciencia se debe, en gran medida, al hecho de que las monocapas pueden ser transferidas desde el agua a soportes sólidos, utilizando para ello la técnica conocida hoy en día como técnica de Langmuir-Blodgett (LB). Langmuir (90) fue el primero que puso de manifiesto que al introducir una placa de vidrio limpia en una subfase acuosa recubierta por una monocapa de ácido oleico, se depositaba sobre aquella un área de la monocapa igual a la superficie de la placa sumergida. Más tarde, Blodgett (91-94) desarrolló y perfeccionó la técnica, consiguiendo el depósito de varias capas sucesivas (multicapas) por inmersión repetida de la placa, conociéndose esta técnica como de Langmuir-Blodgett.

#### 5.1.- Depósito de monocapas

Para conseguir el éxito del depósito es necesario que la monocapa esté comprimida, ejerciendo una presión superficial suficientemente alta, la cual se debe mantener constante durante el proceso de la transferencia. El valor idóneo de la presión superficial, que proporciona mejores resultados, depende de la naturaleza de la monocapa, por lo que se debe establecer empíricamente. No obstante, puede señalarse que tanto por debajo de 10 mN/m, como por encima de 40 mN/m, existen problemas de depósito derivados del colapso y de la rigidez del filme, en el caso de presiones elevadas. Tradicionalmente, el depósito se lleva a cabo a partir de monocapas en estado sólido, aunque esto no parece ser esencial.

Durante la transferencia es preferible que la presión se mantenga constante, desplazando convenientemente la barrera móvil que comprime la monocapa. Este desplazamiento permite determinar con facilidad el valor de la **relación de transferencia (RT)**, que se define como la relación entre la disminución del área de la

monocapa, como consecuencia de su depósito en el soporte sólido, y el área del soporte sumergido en la subfase. Dicho de otra forma, es la relación entre el área de la monocapa retirada de la superficie del agua y el área del soporte sólido cubierto por tal monocapa. Un valor próximo a la unidad indica que el depósito se realiza satisfactoriamente. Honig et al (95) sugirieron el uso del parámetro R, definido por:

$$R = \frac{RT(e)}{RT(d)} \quad (5.1)$$

siendo RT (e) y RT (d) las relaciones de transferencia correspondientes a la elevación del soporte sólido y al descenso del mismo, respectivamente.

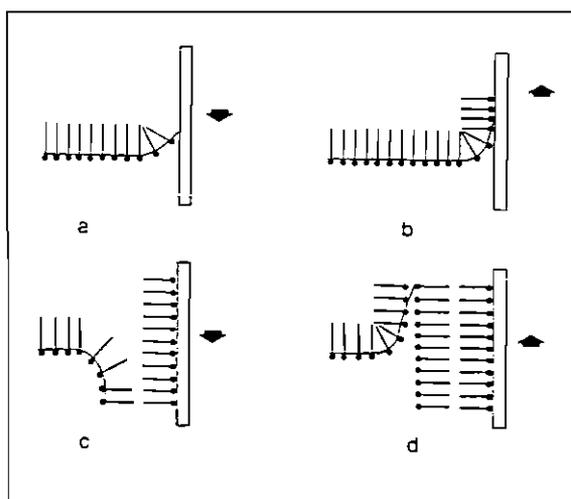


Fig. 5.1.- Depósito de multicapas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett: (a) primera inmersión, (b) primera emersión, (c) segunda inmersión, (d) segunda emersión.

(tomado de "Langmuir-Blodgett Films". Ed. Gareth Roberts. Plenum Press, New York, 1990)

Cuando un soporte sólido hidrofílico, tal como una placa de vidrio perfectamente seca y limpia, desciende a través de una monocapa extendida sobre la superficie de la subfase, por lo general ésta no se deposita sobre la placa (Fig. 5.1 a). Tal depósito sólo tiene lugar durante el movimiento ascendente de la misma, orientándose los grupos polares hacia la superficie hidrofílica de la placa (Fig. 5.1 b). Realmente es fácil verificar el depósito de la monocapa sobre el soporte sólido observando simple-

mente la disminución del área del filme en la interfaz, a presión constante.

Si la placa sólida está mojada cuando entra en contacto con la monocapa extendida sobre la superficie, se produce un fenómeno diferente. Tan pronto como la capa del agua que cubre el sólido entra en contacto con el líquido de la subfase bajo la monocapa, ésta se extiende sobre el sólido, cubriendo toda su superficie disponi-

ble. Este método de depósito de un filme sobre un sólido se conoce con el nombre de método de "contacto" (96). En lugar de sumergir totalmente la placa sólida en la subfase, se deja que aquella entre en contacto con ésta, manteniéndola en esta posición durante unos segundos, tiempo suficiente para que la monocapa se extienda sobre el soporte sólido. Esta extensión es un ejemplo del efecto Marangoni, consistente en un flujo de líquido inducido por un gradiente de tensión superficial. Puesto que la tensión superficial de la superficie cubierta por la monocapa es inferior a la del agua de la placa mojada, se induce, a través de ésta, un flujo neto de la subfase recubierta por la monocapa.

Tanto si se utiliza el método de inmersión, como el de contacto, para el depósito de monocapas sobre soportes hidrofílicos, se observa que la placa queda visiblemente mojada después del depósito, pudiendo eliminarse esta delgada película de agua por drenaje o evaporación, lo que deja a la monocapa en contacto directo con el sólido. No obstante, el comportamiento es distinto según el tipo de monocapa, la naturaleza de la subfase y la del soporte sólido. En el procedimiento de inmersión, la placa sale del agua aparentemente seca. En el método de contacto, la monocapa se desliza a lo largo de la placa, existiendo una rápida expulsión de la película de agua. El efecto observado se muestra en la figura 5.2. Si la película de agua se expulsa rápidamente, como consecuencia de una fuerte interacción entre la monocapa y el sólido, se aplica el término de depósito "reactivo", reservándose el de "no reactivo" para descubrir el depósito de una monocapa con una importante película de agua. Si el soporte sólido es hidrofóbico, por lo general la monocapa se transfiere durante el descenso de la placa. En determinados casos no existe transferencia durante el movimiento de descenso de la placa, mientras que en otros puede depositarse una segunda capa durante este movimiento. Si este es el

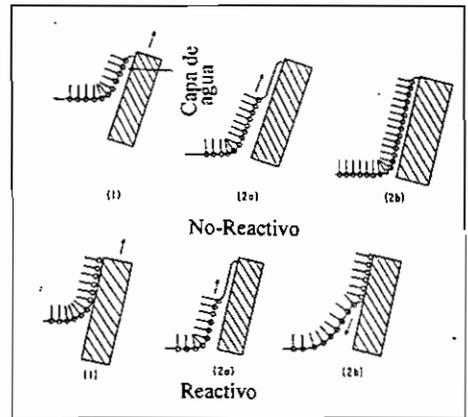


Fig. 5.2.- Depósito "reactivo" y "no reactivo" de monocapas sobre soportes sólidos. Cuando el sólido emerge de la subfase, tiene lugar el comportamiento indicado en (1). Cuando el sólido humedecido "toca" la superficie cubierta con la monocapa, se originan los fenómenos indicados en (2a) y (2b).

(tomado de "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces". G.L. Gaines Interscience Publ. 1966)

caso, debe eliminarse la monocapa de la interfaz, antes del movimiento ascendente de la placa, para asegurarse que sobre la misma se deposita una sola monocapa. No obstante, es frecuente que la monocapa depositada no se adhiera a la placa, retornando a la superficie del agua cuando aquella emerge de la subfase. Esta dificultad puede superarse utilizando la técnica propuesta por Langmuir y Schaefer (97) consistente en introducir la placa hidrofóbica en la subfase en una posición casi horizontal, hasta que entre en contacto con la monocapa depositada sobre la superficie del agua (Fig. 5.3). Esta técnica de elevación de la monocapa permite que el filme sobre el sólido se encuentre sometido a menores fuerzas disruptivas. En cualquier caso, hay que tener en cuenta que el depósito de una monocapa simple sobre un soporte sólido hidrofóbico es más difícil y menos seguro que sobre un sólido hidrofílico.

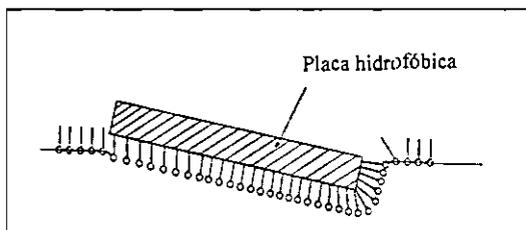


Fig. 5.3.- Depósito de una monocapa sobre una superficie sólida hidrofóbica de acuerdo con el método de Langmuir y Schaefer. (ver texto). (tomado de "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces". G.L. Gaines Interscience Publ. 1966)

## 5.2.- Depósito de multicapas. Formación de filmes de Langmuir-Blodgett

El depósito de una multicapa requiere un soporte sólido adecuado. En el caso en que éste sea hidrofílico, la primera monocapa se transfiere cuando el soporte se eleva a través de la película depositada sobre la superficie de la subfase, tal como se ha descrito antes (Fig. 5.1 b). El soporte sólido debe estar colocado previamente en el interior de la subfase, antes de que se deposite la monocapa, o bien debe introducirse en el agua a través de la monocapa comprimida. Durante este movimiento descendente, el agua moja a la superficie de la placa, formando un menisco convexo, pero la película no se deposita sobre ella (Fig. 5.1 a ). Cuando se retira la placa es cuando se deposita una monocapa sobre la misma, de forma que los grupos hidrofílicos de aquella están dirigidos hacia la superficie hidrofílica de la placa (Fig. 5.1 b). El segundo descenso de ésta difiere del primero en que la placa es ahora hidrofóbi-

ca; el menisco es cóncavo (Fig. 5.1 c) y como consecuencia de ello se deposita una segunda monocapa con sus grupos apolares en contacto con los de la primera monocapa. La segunda elevación de la placa, fuera de la subfase, es igual a la primera, excepto en que la nueva monocapa se deposita sobre los grupos polares hidrofílicos de la película ya formada (Fig. 5.1 d). Este tipo de depósito, en el que se forma una capa cada vez que la placa atraviesa la interfaz, se conoce con el nombre de **tipo Y**. En él, las moléculas depositadas están dispuestas de forma que las cabezas polares están enfrentadas entre sí, del mismo modo que las colas hidrocarbonadas; es decir, se trata de una disposición alterna (cabeza-cabeza, cola-cola (Fig 5.1 d)).

En el caso de monocapas de jabones de ácidos grasos, las medidas ópticas realizadas por Blodgett (91-94) pusieron de manifiesto que el espesor de un filme depositado después de un ciclo completo de inmersión-emersión, se incrementaba en un valor próximo al doble de la longitud de las cadenas hidrocarbonadas. Del mismo modo, medidas de difracción de rayos X (98-99) mostraron que la distancia existente entre los iones metálicos era casi el doble del espesor de una capa simple, confirmado de este modo la disposición de las moléculas en la multicapa en la forma cabeza-cabeza, cola-cola.

En el ejemplo particular de la Fig. 5.1, la estructura de la multicapa consiste en un número impar de capas. No obstante, si el soporte sólido es hidrofóbico, cuando se introduce dentro de la subfase se deposita sobre el mismo una primera monocapa con sus cadenas apolares dirigidas hacia la placa, originándose una segunda capa cuando se retira la placa de la subfase. Al final de cada ciclo completo se obtiene un número par de capas. Los polímeros comunes son hidrofóbicos y muestran este tipo de comportamiento. El vidrio se puede hacer hidrofóbico recubriéndolo con una capa de estearato cálcico o por silanización de su superficie. Ahora bien, en estos casos puede ocurrir que la monocapa muestre poca adhesión por el soporte hidrofílico recubierto, de modo que durante la segunda inmersión del mismo se desprege del soporte sólido, reextendiéndose sobre la superficie del agua. Bajo estas circunstancias, los diferentes ciclos de inmersión-emersión sólo conducen a una simple monocapa depositada sobre la placa. Este proceso también puede ocurrir si se espera un tiempo inadecuado para el secado y drenaje de la primera capa. Para eliminar riesgos de este tipo, con frecuencia se deposita una o más monocapas de ácido esteárico sobre la placa con el fin de obtener una buena superficie antes de intentar el depósito de multicapas de otros materiales, los cuales originan peores filmes. De esta forma se consigue una placa hidrofóbica sobre la que se puede depositar una monocapa de

un material altamente viscoso, descendiendo aquella horizontalmente. Este procedimiento ha sido utilizado por Fukuda et al. (100-101) para la preparación de multicapas de filmes rígidos de compuestos aromáticos y de polímeros.

Aunque el depósito de tipo Y es el más común, es posible que el mismo sólo tenga lugar cuando el soporte sólido se introduce en la subfase y no cuando sale de la misma, originándose entonces la formación de **multicapas tipo X** (Fig. 5.4 a), en las que la disposición de las moléculas en las mismas es de tipo cabeza-cola. Un tipo de depósito menos común es el **tipo Z**, que tiene lugar sólo cuando la placa se retira

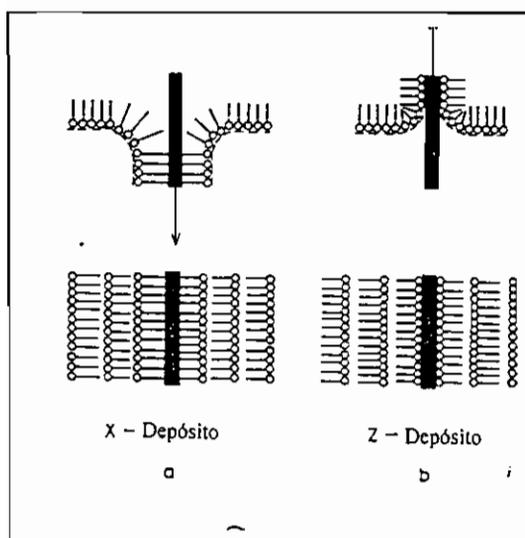


Fig. 5.4.- (a) Depósito tipo X. (b) Depósito tipo Z.  
 (tomado de "Langmuir-Blodgett Films". Ed. Gareth Roberts. Plenum Press, New York, 1990)

de la subfase, pero no cuando se introduce en la misma (Fig. 5.4 b), originándose también una disposición cabeza-cola de las moléculas de la multicapa. En consecuencia, en el depósito tipo Y se transfieren, desde la superficie de la subfase, dos monocapas por cada ciclo completo de inmersión-emersión, mientras que en el caso de depósito tipo X y Z sólo se transfiere una monocapa a la superficie del soporte sólido, por cada ciclo.

Las razones por las que se originan los diferentes tipos de depósitos no se conocen con certeza, por lo que la formación de multicapas es un método bastante empírico. En la actualidad, se intentan conocer las bases teóricas del procedimiento, dada la importancia cada vez mayor de las multicapas en la fabricación de sistemas electrónicos. Como consecuencia de ello, se ha prestado gran atención en los últimos tiempos al diseño de balanzas superficiales que permiten la formación de monocapas LB por inmersión-emersión de una placa adecuada, controlando sus movimientos a través de un sistema computerizado.

Los depósitos de tipo X se han observado en filmes de ácido oleico, fosfolípidos, sales de amonio cuaternario y ésteres de larga cadena, tales como estearato de

etilo o de vinilo. Por lo general, este tipo de depósito es favorecido a valores elevados de pH.

Podría pensarse que la estructura de los filmes de tipo X debería ser diferente a la de los de tipo Y, pero la realidad es que esto no es así. Las medidas de difracción de rayos X han mostrado que la separación entre los iones calcio o bario en las multicapas de estearatos es casi la misma, tanto si el depósito es de tipo X como de tipo Y. Lo mismo ocurre con las intensidades difractadas. En consecuencia, las moléculas en los filmes de tipo X deben reordenarse, bien durante el depósito, o bien después, de forma que la estructura final es esencialmente idéntica a la de los filmes de tipo Y.

El modo de depósito tipo X o tipo Y depende fundamentalmente del ángulo de contacto entre el agua y el soporte sólido recubierto por la multicapa. Si al sumergir la placa en la subfase este ángulo es obtuso, la superficie del agua se “*pliega*” hacia la del sólido exponiendo los grupos terminales de la monocapa (es decir, los grupos metilos) hacia la superficie de la placa, y depositándose sobre la misma. Sin embargo, si el ángulo es agudo, los grupos metilos de las moléculas de la monocapa permanecen orientados en contra de la superficie del sólido, por lo que no tiene lugar el depósito durante la inmersión. En consecuencia, sólo se deposita una monocapa sobre un soporte sólido durante la primera inmersión si tal soporte es suficientemente hidrofóbico, de forma que forme un ángulo de contacto mayor de  $90^\circ$ .

Cuando se eleva la placa sólida y el ángulo de contacto es agudo, la superficie del agua se pliega sobre la superficie del sólido exponiendo los grupos polares de la monocapa hacia la placa, depositándose sobre la misma. Si el ángulo es obtuso, estos grupos se orientan hacia el lado contrario de la placa, sin producirse el depósito. De esta forma, una monocapa puede depositarse sobre una superficie de un sólido hidrofílico sólo durante la ascensión de éste.

La combinación de los ángulos de contacto determina el tipo de depósito:

	Tipo X	Tipo Y	Tipo Z
$\theta$ inm.	$>90^\circ$	$>90^\circ$	$<90^\circ$
$\theta$ em.	$>90^\circ$	$<90^\circ$	$<90^\circ$

$\theta$  inm. representa el ángulo de contacto durante el movimiento de inmersión de la placa y  $\theta$  em. durante el de emersión.

Con ayuda de los ángulos de contacto, Blodgett (91) explica la formación de filmes de tipo X después del depósito de un cierto número de monocapas de tipo Y. Esto se debe a que durante el movimiento de ascensión del soporte sólido, la monocapa comienza a deslizarse, es decir, se desprende de la superficie y, como consecuencia de ello, el agua que retrocede de la placa forma un notable ángulo obtuso con la misma que impide el depósito del filme durante este movimiento de elevación de la placa.

Los depósitos de tipo Z son menos corrientes. Vincett et al. (102) describieron las condiciones para conseguir este tipo de depósitos en casos de filmes constituidos por derivados de antraceno con largas cadenas hidrocarbonadas conteniendo grupos polares carboxílicos. Del mismo modo, Popovitz-Biro et al. (103) encontraron que moléculas con un grupo polar ácido  $\alpha$ -amino carboxílico y dos grupos amida a lo largo de la cadena, forman, invariablemente, monocapas de tipo Z. El ácido araquídico y el behénico también se depositan como multicapas de tipo Z sobre superficies limpias de mica, a partir de subfases sin electrolitos, y de pH=5. De modo similar, se han observado depósitos de tipo Z en el caso de monocapas de sistemas biológicos.

Un filme “*ideal*” de tipo Y se define como una multicapa cuya relación de transferencia, RT, es 1, tanto durante la inmersión como en la emersión del soporte sólido. Para este tipo de filmes, el parámetro R de Honig (ecuación 5.1) es igual a 1. Un filme de tipo “*ideal*” X se caracteriza por presentar una relación de transferencia 1 durante la inmersión y cero durante la emersión; por tanto, para este tipo de depósito,  $R=0$ . Finalmente, los depósitos tipo Z poseen un valor de R infinito, como consecuencia de que la relación de transferencia es 1 durante la emersión y cero durante la inmersión.

En la práctica, se encuentra que existen importantes desviaciones respecto a estos valores “*ideales*”, siendo las mismas de diferente naturaleza, a saber:

- a) los valores de RT no son iguales a 1, aunque se mantienen constantes para todas las capas.
- b) los valores de RT no son iguales para la inmersión y emersión en el caso de filmes Y o no valen cero en el caso de los filmes X.
- c) el valor de RT depende del número de ciclos previos.
- d) el valor de RT varía con la posición del soporte sólido.

De acuerdo con esto, existen filmes con un comportamiento intermedio entre el correspondiente a un valor de  $RT=1$  y de  $RT=0$ . Son los filmes mixtos de tipo XY, que se definen por el parámetro R, de modo que si  $R=0$ , el depósito es de tipo X, y si  $R=1$ , es de tipo Y. En consecuencia, un depósito de tipo XY presenta un valor de R intermedio entre cero y uno. Tanto el valor de R como el de RT dependen de un conjunto de condiciones experimentales, tales como la naturaleza y composición de la monocapa, composición de la subfase (incluyendo el tipo y la concentración de los contra-iones), presión superficial (constante) a la que se realiza la transferencia, temperatura, velocidad a la que se sumerge o emerge la placa (sustrato) sólida a través de la monocapa, tiempo que tarda la placa entre el proceso de inmersión y emersión y naturaleza de este sustrato sólido. Estudiaremos, a continuación, la influencia de estos factores sobre la formación y propiedades de las multicapas LB.

### 5.3.- Influencia de diferentes factores sobre el tipo de depósito

Tal como se acaba de señalar, existe un importante número de variables que afectan al depósito de las monocapas. Los más importantes son:

#### a) *Influencia de la presión superficial.*

En el caso de ácidos carboxílicos, el aumento de la presión superficial mejora el depósito, cambiándolo de tipo X a tipo Y (104). Denard (105) puso de manifiesto que en la transferencia de ácido esteárico (sin electrolitos,  $pH=2$ ), a  $\Pi < 10$  mN/m, todo el material depositado durante la introducción del soporte sólido a través de la monocapa, retorna a la superficie del agua durante el movimiento siguiente de emersión de tal soporte. Por el contrario, a  $\Pi > 25$  mN/m, se forma un filme perfecto de tipo Y. Este comportamiento se debe a que a valores inferiores de  $\Pi$ , las fuerzas intermoleculares de la monocapa, es decir, las atracciones cadena-cadena son débiles, y la unión de la monocapa al sólido es errática.

Muchos de los estudios antiguos pusieron de manifiesto que cuando se transfieren a sólidos filmes empaquetados a altas presiones, la relación de transferencia es igual a la unidad, por ser el área del filme depositado igual al área "geométrica" del sólido. Puesto que muy pocos sólidos pueden considerarse completamente lisos a escala molecular, el hecho experimental sugiere que en el momento del depósito, el filme se comporta como un puente sobre la superficie rugosa del sólido (Fig. 5.5). En

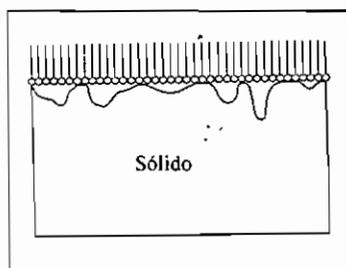


Fig. 5.5.- Diagrama esquemático de la disposición de una monocapa empaquetada depositada sobre la superficie rugosa de un sólido.

(tomado de "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces". G.L. Gaines Interscience Publ. 1966)

este caso, la capa de agua adherida al sólido, soporta el peso del filme, de modo que cuando aquella se elimina por secado o drenaje, se produce el colapso de la monocapa depositada.

Si la presión superficial a la que transfiere el filme es baja, la relación de transferencia es inferior a la unidad, y la unión de la monocapa al sólido es errática. Si el depósito es por "contacto", el flujo de la subfase líquida bajo el filme contribuye a la perturbación de la monocapa.

Por contra, las monocapas extremadamente rígidas son también muy difíciles de transferir a soportes sólidos mediante los métodos convencionales. Tal es el caso de las monocapas de ácido esteárico depositadas sobre sustratos conteniendo una apreciable concentración de iones  $\text{Cu}^{+2}$ .

#### b) Influencia de la velocidad de inmersión.

Goranson y Zisman (106) han puesto de manifiesto que se forman multicapas de tipo X de estearato cálcico a  $\text{pH}=6,3$  cuando la velocidad de inmersión del soporte sólido es de  $0,1 \text{ cm/s}$ , pero si ésta se incrementa a  $2 \text{ cm/s}$ , se producen filmes de tipo Y. Lo mismo ocurre en el caso de monocapas de estearato de bario a  $\text{pH}=7,5$ . Puesto que a ambos valores de  $\text{pH}$ , el 50% del ácido se halla en forma de iones, los resultados se han discutido en función de las cargas eléctricas existentes en las multicapas depositadas sobre el soporte sólido, derivadas de la adsorción de iones durante tal depósito. Si la velocidad de inmersión es pequeña, no se produce ningún efecto notable sobre la carga de las multicapas. Sin embargo, una elevada velocidad de inmersión puede causar una disminución de la carga de las multicapas depositadas sobre el soporte sólido o una neutralización de las mismas. En el momento en que se produce alguno de estos fenómenos se logra la formación de multicapas tipo Y.

Esta misma influencia de la velocidad del soporte sólido sobre el tipo de formación de filmes fue observado por Blodgett (91), quien encontró que en el caso del

ácido esteárico se originaban depósitos de tipo X cuando el soporte sólido permanecía 10 segundos o más bajo el sustrato (velocidad lenta), mientras que se originaban filmes de tipo Y si la placa sólida se elevaba inmediatamente del sustrato, es decir, se operaba a velocidad alta. La posible explicación de estos hechos se basó en el aumento de la ionización del ácido adherido a la placa durante su estancia en el seno de la subfase (94), lo que trae consigo la repulsión entre los grupos carboxílicos cargados, impidiendo con ello la formación de una nueva monocapa al elevarse el soporte sólido. Blodgett puso también de manifiesto que la parte de la placa que emerge primero del agua (es decir, el extremo superior) contiene más material depositado que el extremo inferior, puesto que aquella invierte menos tiempo en la subfase y, en consecuencia, se ioniza menos. Este mismo hecho también fue señalado por Honig (107) durante el depósito de araquidonato de cadmio, explicando el mismo como consecuencia de la disolución de una fracción de la monocapa depositada durante la inmersión del soporte sólido. No obstante, medidas elipsométricas del espesor de los filmes demostraron que la cantidad depositada sobre el soporte coincide con la que se pierde en la superficie de la subfase, por lo que tal proceso de disolución no parece tener lugar.

*c) Influencia del tipo de sólido.*

Gaines (108) demostró que la relación de transferencia de la primera monocapa depende de la naturaleza del soporte sólido cuando el depósito se lleva a cabo a presiones superficiales del orden de 10 mN/m. Utilizando carbono radiactivo, puso de manifiesto que la concentración de ácido esteárico transferido al soporte era inferior a la existente inicialmente en la superficie del agua, dependiendo de las condiciones del depósito. Este trabajo resultó ser muy interesante, puesto que estudios anteriores habían cuestionado la existencia de valores de RT inferiores a la unidad (109) utilizando placas de vidrio y soportes metálicos. Spinks (110) estudió la influencia de la naturaleza del soporte sólido sobre el depósito de la primera capa de ácido esteárico, encontrando valores de RT próximos a la unidad (con desviaciones sólo del 5%) en el caso de la mica, sílice, vidrio, plata, cobre y platino flameado, sin que influya sobre los mismos el pH de la subfase (en la zona de 2 a 6), la presión superficial (entre 10-30 mN/m) o la velocidad de inmersión (entre 0,04 y 0,2 mm/s). Después de la transferencia, las monocapas se mostraron estables cuando estaban depositadas sobre mica y metales, pero colapsaron para formar cristales en el caso de depósitos sobre sílice y vidrio. Los resultados sugieren que la película de agua impli-

cada durante la transferencia a estos dos soportes está tan fuertemente fijada a los mismos que no es desplazada por los grupos polares de las moléculas, evitando que éstos interactúen con el sólido. Cuando se trata de mica, el agua es desplazada por las moléculas de ácido esteárico, o bien, queda reducida a una película tan fina que no evita la interacción con la superficie para originar una monocapa estable.

*d) Influencia del pH de la subfase.*

Los trabajos de Langmuir y Blodgett mostraron que en el caso de monocapas de estearato cálcico, se obtienen depósitos de tipo Y a  $\text{pH}=7$  y de tipo X a  $\text{pH}=9$ . Lo mismo ocurre cuando se trata de estearato de bario, siendo los valores característicos de  $\text{pH}$  los de 6,8 y 8,5, respectivamente.

En el caso de ácidos grasos, a valores de  $\text{pH}$  inferior a 5,6 se forman monocapas de tipo Y de ácido esteárico, sugiriéndose que en estas condiciones de  $\text{pH}$  se asocian dos moléculas descargadas de ácido a través de enlaces de hidrógeno, formando dímeros cíclicos. Se supone que esta interacción es la causa de la fuerte unión que se establece entre las capas de moléculas depositadas sobre el soporte sólido, por lo que los filmes de tipo Y formados son muy estables. Sin embargo, cuando la subfase está constituida por agua pura ( $\text{pH}=7$ ) o por iones sodio monovalentes usados para ajustar el  $\text{pH}$  a valores elevados, la primera capa aparentemente se adhiere a la superficie del soporte sólido, pero se desprende del mismo durante la siguiente inmersión (111-114), aunque la razón de ello no es conocida.

Langmuir y Blodgett estudiaron los depósitos de monocapas de estearato cálcico, encontrando que se forman filmes de tipo Y a  $\text{pH}$  7; en el caso de estearato bórico, la formación de este tipo de depósitos es a  $\text{pH}$  6,8. La adición de iones divalentes, tales como  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Ba}^{+2}$ , permite el depósito a valores más elevados de  $\text{pH}$ , en relación con el de ácidos grasos, debido probablemente a la unión de estos iones a los grupos carboxilatos cargados, impidiendo sus repulsiones mutuas.

A valores más elevados de  $\text{pH}$  ( $\text{pH}=9$  en el caso de estearato cálcico, y  $\text{pH}=8,5$ , en el del estearato bórico), estos filmes se encuentran ionizados, de modo que el mayor grado de hidratación de los aniones carboxilatos, así como la repulsión entre las cargas del filme adherido al soporte sólido y las de la monocapa depositada sobre la subfase, impide la transferencia del filme durante la elevación de la placa sólida, originándose de esta forma monocapas de tipo X.

El  $\text{pH}$  al que tiene lugar el cambio de depósito de tipo Y a tipo X depende de la naturaleza de los iones de la subfase. Honig et al. (112) estudiaron el depósito de

monocapas de ácido araquidónico sobre placas hidrofóbicas de silicio sumergidas en una subfase conteniendo iones  $Ba^{+2}$ , poniendo de manifiesto que la transición de filmes de tipo Y puro tiene lugar en un intervalo estrecho de pH, del orden de 1,5 unidades. El carácter tipo X se desarrolla gradualmente, de modo que el cambio de pH en 1,2 unidades provoca que el filme pase de tener un 90% de carácter Y a un 90% de carácter X (Fig. 5.6); sin embargo, este mismo cambio, de pH sólo provoca un aumento del gradiente de disociación del 10%, lo que da pie a los autores a concluir que el cambio de depósito de tipo Y a tipo X no es debido a la ionización del filme del ácido graso.

Es obvio que después de esta discusión se necesitan más datos para caracterizar las condiciones óptimas de preparación de filmes LB. Por otra parte, debe proporcionarse todo tipo de información acerca de las condiciones de inmersión para permitir una reproducción de los depósitos sin ambigüedades. Relaciones de transferencia próximas a la unidad no son suficientes para

garantizar la cualidad de los filmes LB, puesto que los resultados de rayos X y de difracción de neutrones de filmes de ácidos grasos han mostrado que la estructura depende fundamentalmente del pH de la subfase, aun cuando los valores de RT medidos fueron igual a 1. Así, para el ácido docosanoico depositado a  $pH=3$  (no ionizado), el espaciado encontrado de  $53 \text{ \AA}$  corresponde a un ángulo de inclinación de las cadenas de alrededor de  $30^\circ$ , mientras que el de  $60 \text{ \AA}$  medido a  $pH 6,3$  en presencia de iones  $Cd^{+2}$  (a este pH, se ha convertido el 100% en sal), implica que las moléculas se encuentran dispuestas casi verticalmente a la superficie. A pH intermedio ( $pH=5,3$ ) existe un filme mixto con espaciados de  $58$  y  $60 \text{ \AA}$ , correspondientes a las dos fases.

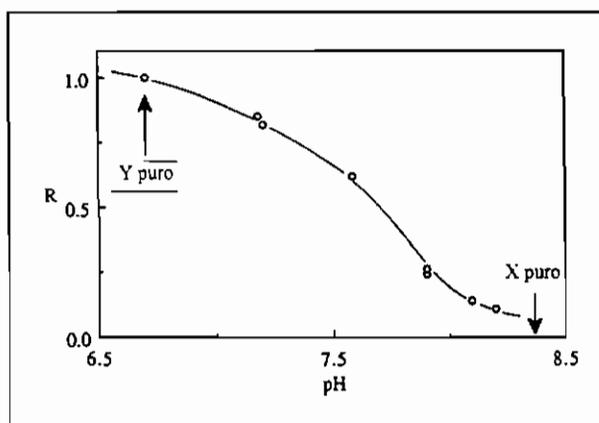


Fig. 5.6.- Transición de un depósito tipo Y a otro tipo X a medida que varía el pH del sustrato en el caso de monocapas de ácido araquidónico depositadas sobre placas hidrofóbicas de silicio.

(tomado de B.P. Binks. *Adv. Colloid Interface Sci.* 34, 343 (1991))

e) Modelos de depósitos de filmes tipo XY.

En 1938, Langmuir (115) dió una explicación del depósito tipo X de multicapas de jabones de ácidos grasos. Según él, las moléculas depositadas en la placa durante su inmersión experimentan un giro sobre sí mismas, de modo que sobre las mismas no se produce el segundo depósito cuando emerge la placa. No obstante, esta explicación no resulta muy verosímil por el hecho de que el proceso de giro de las moléculas no es energéticamente espontáneo.

El modelo más avanzado fue propuesto por Honig (116), utilizando una aproximación termodinámica. La Fig. 5.7 resume su explicación junto con los modelos de Hasmonay (117) y Peng (118), los cuales no incluyen el giro de las moléculas.

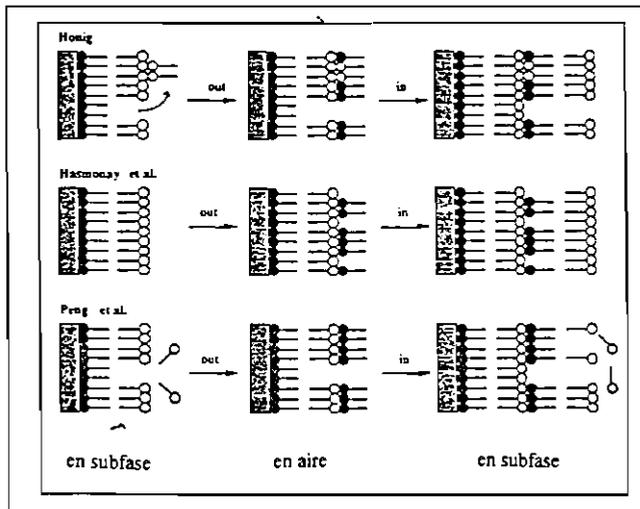


Fig. 5.7.- Modelos del mecanismo de depósito de filmes tipo XY. (En el modelo de Peng et al. las moléculas del ácido libre abandonan la placa durante la emersión, retornando a la monocapa depositada en la superficie, si bien esto es difícil de mostrar por medio de un gráfico). (tomado de B.P. Binks. *Adv. Colloid Interface Sci.* 34, 343 (1991))Fig. 1.6.- Nell K. Adam

De acuerdo con Honig, una fracción de moléculas depositadas durante la última inmersión se desligan de la monocapa, giran en el agua y se adhieren a las moléculas que permanecen depositadas sobre el sólido. Este desplazamiento al azar, para originar una nueva capa, produce un aumento de entropía, que compensa las pérdidas de energía. En el caso de que este giro sea realizado por un número de moléculas

las inferior a la mitad de las existentes en la capa adherida, existe la posibilidad de que las moléculas pertenecientes a la monocapa extendida sobre la subfase se adhieran a las mismas al elevar el soporte sólido, originándose un filme de tipo XY hidrofóbico. A medida que prosiguen los procesos de inmersión-emersión, se va originando una estructura cada vez más irregular, lo que podría explicar la formación de filmes tipo X durante los últimos ciclos de este proceso.

Hasmonay et al. (117) insiste en que durante el proceso de elevación del soporte sólido se crean agujeros (es decir,  $RT < 1$ ) como resultado de interacciones desfavorables entre los grupos polares y los cationes de la subfase, de modo que en la inmersión siguiente de la placa sólida se deposita una nueva monocapa sin que se llenen los agujeros.

Los resultados de Peng et al. (119) muestran que el incremento de la concentración de iones  $Cd^{+2}$  en la subfase retrasa el comienzo de los depósitos tipo X. Puesto que un aumento de la concentración de estos iones, a pH constante, incrementa la proporción de carga en la monocapa, la hipótesis de los autores reside en que los responsables del comportamiento tipo X son las moléculas no cargadas de ácido graso. Estas moléculas retornan a la monocapa depositada en la superficie de la subfase, de modo que durante la emersión sólo se realiza el depósito sobre la parte del filme no expulsada.

Es difícil distinguir experimentalmente cual de estos modelos es el correcto y, en consecuencia, poder señalar cual de las disposiciones moleculares es la que existe en primer lugar, si bien el modelo de Honig parece ser el más verosímil.

## VI.- CARACTERIZACION Y PROPIEDADES DE LOS FILMES L-B DEPOSITADOS SOBRE SOPORTES SOLIDOS

### 6.1.- Angulo de contacto y su medida

Se ha empleado un gran número de técnicas experimentales para caracterizar los filmes depositados sobre soportes sólidos. Una muy simple, que proporciona información sobre la orientación de las moléculas, es la medida del ángulo de contacto. Por ejemplo, una gota de agua depositada sobre una placa en la que existe una o varias monocapas de tipo Y o tipo Z deberá formar con las mismas un ángulo de contacto mayor de 90°, mientras que éste será mucho menor si la monocapa (o monocapas) depositada es de tipo X.

Para la medida del ángulo de contacto se emplean diferentes métodos. Uno, simple, consiste en proyectar la imagen de la gota mediante cinematografía de elevada velocidad sobre una pantalla. Sobre la imagen proyectada se traza la tangente a las tres fases: sólido, líquido, aire ( es decir, en el punto de contacto del líquido con el sólido) y se mide el ángulo de contacto con un transportador. El mismo principio se usa en un goniómetro, en el que la gota se examina a través de un microscopio. Girando el ocular del microscopio, provisto de un micrómetro, las líneas del mismo se llevan a coincidir con la tangente a la superficie del líquido en el punto de contacto, leyéndose después el ángulo en una escala. Midiendo la altura y el radio de la gota (119), el examen microscópico de la gota también permite estimar el ángulo de contacto. Si se desprecian los efectos debidos a la fuerza de la gravedad, de forma que se suponga una forma esférica, el ángulo de contacto se puede calcular a partir de la ecuación:

$$\text{tang } \theta/2 = h/r \quad (\theta < 90^\circ) \quad (6.1)$$

donde h es la altura y r el radio de la gota.

Bikerman (120) ha descrito un método sencillo en el que se mide el diámetro medio, d, de una gota de volumen conocido, v. La relación  $d^3/v$  se extrapola a  $v=0$ , utilizando este valor límite para calcular el ángulo de contacto a partir de la ecuación:

$$\left( \frac{d^3}{v} \right)_{\lim_{i \rightarrow c}} = 24 \left( \frac{\sin^3 \theta}{\Pi} \right) [2 - (3 \cos \theta) + \cos^3 \theta] \quad (6.2)$$

## 6.2.- Evaluación del espesor de los filmes

Uno de los principales atractivos de la técnica de Langmuir-Blodgett es la posibilidad de controlar el espesor de las capas depositadas. En algunos casos, los métodos utilizados con esta finalidad precisan de algún otro parámetro físico, tal como el índice de refracción si se utilizan técnicas ópticas, o la permitividad en el caso de los métodos eléctricos.

### 6.2.1.- Técnicas de interferencia

En el trabajo original de Blodgett (121), el espesor del filme fue determinado a partir de las figuras de interferencia producidas por la reflexión de la luz monocromática sobre la monocapa. Para incidencia normal, el espesor del filme,  $t$ , viene dado por:

$$t = m\lambda/4n \quad (6.3)$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda,  $n$  el índice de refracción del filme y  $m$  un número entero. Blodgett determinó el índice de refracción midiendo el ángulo de polarización de Brewster cuando la superficie está recubierta por el filme. Más tarde, Blodgett y Langmuir (122) descubrieron que los filmes formados por multicapas eran birrefringentes, invalidando los valores originales de los índices de refracción que habían obtenido utilizando el rayo extraordinario (que no obedece la ley de Snell). Por eso, utilizaron una técnica alternativa para obtener el índice de refracción, consistente en la medida de las intensidades relativas de las franjas de interferencia producidas en vidrios con índice de refracción similar al de los filmes. Variantes de este procedimiento han sido realizadas por otros autores.

Un método que permite determinar el verdadero espesor del filme es el de reflexión múltiple, aplicado por Srivastava y Verma (123). Sobre una placa de vidrio se deposita una capa de plata y después un número conveniente (aproximadamente 20) de monocapas de la sustancia a estudiar, de forma que originen un filme base.

Finalmente, se deposita una capa opaca de plata por evaporación térmica al vacío. El sistema de interferencia se ilumina con luz colimada incidiendo perpendicularmente, obteniéndose franjas cromáticas de igual orden. Este sistema permite determinar el espesor de filmes de ácidos grasos con una precisión de  $\pm 0,1$ nm.

### 6.2.2.- Elipsometría

Como se sabe, esta técnica se basa en el hecho de que la luz polarizada linealmente se hace elíptica después de la reflexión en una superficie metálica. Además, la presencia de una monocapa altera la relación  $\Psi$  de los vectores eléctricos que vibran en los planos incidente y perpendicular, así como de su diferencia de fase  $\Delta$ . La teoría de Drude (124) relaciona ambos parámetros con el espesor de la capa y las constantes ópticas del metal. En 1934, Feachem y Tronstad (125) aplicaron la técnica para investigar las propiedades de las monocapas de ácidos grasos depositadas sobre mercurio. Algunos años más tarde, Rothen y Hanson (126) utilizaron multicapas de estearato bórico para estudiar la validez de las fórmulas de Drude, encontrando que son válidas en el caso de que los filmes posean un espesor pequeño en comparación con la longitud de onda de la luz. Se encontró que la fórmula general de Drude, que expresa el cambio de fase en función del espesor del filme, representa una buena aproximación de los resultados experimentales cuando el espesor de las multicapas era del orden de magnitud de la longitud de onda de la luz.

En muchos estudios se supone que los filmes son isotrópicos y no absorbentes, aunque se ha extendido la teoría de la elipsometría a filmes anisotrópicos. No obstante, la anisotropía no parece afectar apreciablemente a los valores del espesor de las monocapas de ácidos grasos obtenidos por elipsometría, puesto que Engelsen (127) obtuvo el valor de  $2,68 \pm 0,02$  nm para el espesor de una monocapa de araquidato de cadmio, en comparación con el  $2,70 \pm 0,03$  nm que se obtiene asumiendo que el filme es ópticamente isotrópico.

### 6.2.3.- Difracción de rayos X

Las técnicas de rayos X se han utilizado con mucha frecuencia para determinar el espesor de los filmes L-B. La mayoría de los trabajos se han concentrado en ácidos grasos de larga cadena (saturados e insaturados), aunque también se han estudiado ésteres de larga cadena, polímeros y materiales biológicos. Puesto que la intensidad de difracción de rayos X, por parte de los átomos de carbono y de hidrógeno es muy pequeña, en comparación con la de átomos metálicos pesados, el espa-

ciado del filme, medido por difracción de rayos X, corresponde a la distancia entre planos adyacentes conteniendo iones metálicos. Esto condujo al descubrimiento original de que los filmes depositados de tipo X poseen esencialmente la misma estructura que los de tipo Y.

La Fig. 6.1 muestra los datos de difracción de rayos X obtenidos a partir de un filme constituido por 43 capas de estearato de manganeso deuterado depositadas sobre un soporte sólido de silicio. Los valores experimentales se muestran como puntos; la curva continua es la resultante de los cálculos teóricos y está desplazada de los puntos para que no se superponga con los mismos. Muchos de los máximos de diferentes órdenes correspondientes a los planos (001) aparecen claramente visibles, suministrando información acerca de la separación de los planos de las capas L-B. No obstante, bajo determinadas circunstancias es posible obtener también detalles de la estructura interior de cada plano.

En el caso de ácidos grasos de largas cadenas, el espaciado obtenido por

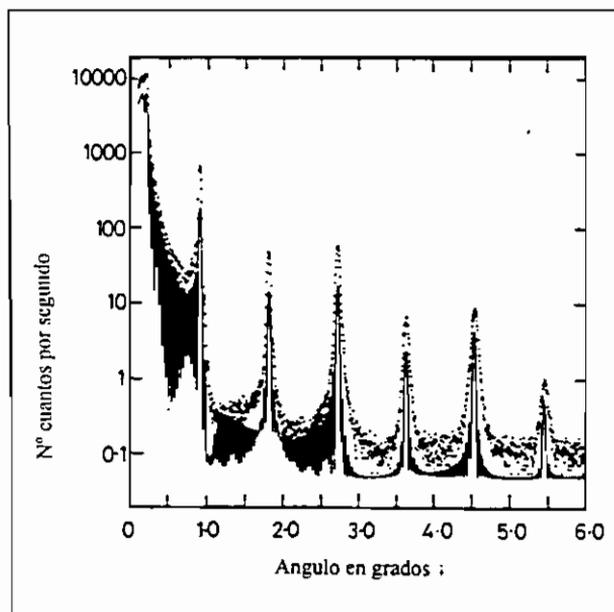


Fig. 6.1.- Difracción de rayos X de un filme de 43 capas de estearato de manganeso depositadas sobre silicio. Los valores experimentales se muestran como puntos.

(tomado de "Langmuir-Blodgett Films". Ed. Gareth Roberts. Plenum Press, New York, 1990)

medidas de rayos X se corresponde con el consignado por otras técnicas, dentro del error experimental. Se ha comprobado en estos casos que el espesor aumenta linealmente con el número de átomos de carbono de los ácidos grasos, de modo que los espaciados son muy próximos a los valores calculados para la longitud de las moléculas, deduciéndose de ello que las cadenas hidrocarbonadas se transfieren a soportes sólidos de modo que aquellas están orientadas casi perpendicularmente a éstos. No obstante,

te, en algunos casos se ha constatado que el espaciado es inferior al que se debería obtener de acuerdo con la longitud de las moléculas, evidenciando una inclinación de las cadenas hidrocarbonadas. Por ejemplo, Alexander (128) da cuenta de grandes inclinaciones en el caso del ácido dihidroxibehénico. La inclinación de las cadenas hidrocarbonadas ha sido evocada también para explicar los datos obtenidos en el caso de algunos ésteres de larga cadena, diacetilenos y ciertas estructuras de capas alternas, en las que se ha propuesto un modelo según el cual estas capas se interpenetran unas en las otras.

El ángulo de inclinación de las cadenas parece depender del tipo de soporte sólido y de las condiciones de depósito. Así, los filmes de ácidos grasos (en oposición a los de sales de ácidos grasos) poseen siempre estructuras inclinadas. Por otra parte, Enkelmann y Lando (129) encontraron que las multicapas de tipo X de estearato de vinilo exhiben una estructura en la que el eje está inclinado  $28^\circ$  con relación al soporte. No obstante, polimerizando la capa L-B bajo la superficie de la subfase, se produce una bicapa de tipo Y, en la que las moléculas están orientadas perpendicularmente al soporte sólido.

### 6.3.- Determinación de la estructura molecular

La información acerca de la estructura molecular de las monocapas depositadas sobre soportes sólidos puede obtenerse a partir de diversos procedimientos: difracción de rayos X, difracción de electrones, birrefringencia óptica, espectroscopía infrarroja, Raman, etc. Estas técnicas suministran información acerca de la orientación media de los grupos químicos en los filmes. En el caso de filmes ordenados, la difracción de electrones es una de las técnicas más útiles, ya que combina la rapidez de medida con la facilidad de interpretación.

#### 6.3.1.- Microscopía electrónica

La difracción de electrones fue utilizada por primera vez por Havinga y Wael (130) para investigar monocapas y multicapas de ácidos grasos y sus sales. Más recientemente, esta técnica se empleó en el estudio de materiales biológicos y poliméricos, así como de filmes L-B conteniendo grupos aromáticos. Aún cuando se han utilizado procedimientos de difracción electrónica por transmisión y por reflexión, la técnica más simple es la de **micrografía de transmisión electrónica**, de la que son

pioneros Ries y Kimball (131). En esta técnica se utiliza como soporte sólido una rejilla de cobre que, a modo de "sandwich", se encuentra situada entre una placa limpia de vidrio y una película de Formvar (resina de polivinil alcohol). Este soporte se introduce lentamente en la subfase a través de la monocapa depositada sobre la misma, de modo que ésta se transfiere a áquel. Para poner de manifiesto las irregularidades de la superficie (debidas a fragmentos colapsados de la monocapa), los filmes transferidos se fijan (sombreadan) con una aleación de Pd-Pt depositada en la dirección de compresión con un ángulo de  $15^\circ$ . Luego se deposita carbón formando un ángulo de  $90^\circ$  y se preparan las réplicas para ser observadas en el microscopio electrónico, retirando cuidadosamente la rejilla del soporte de vidrio. Las micrografías electrónicas de monocapas del ácido graso saturado de 36 átomos de carbono a  $\Gamma > 25$  mN/m revelaron la existencia de varias estructuras que, en su etapa final, presentan un espesor igual al correspondiente a una capa de tres moléculas, es decir, al de una bicapa en contacto con la monocapa original (131). Según los autores, este hecho se debe a la formación de un "bucle" en la monocapa, provocando que las moléculas se dispongan en una "cresta" bimolecular fuera de la superficie (hacia el aire) (Fig. 6.2). Esta cresta se pliega sobre sí misma y rompe, de modo que en la etapa final se origina un fragmento colapsado constituido por una bicapa depositada sobre el resto de la monocapa.

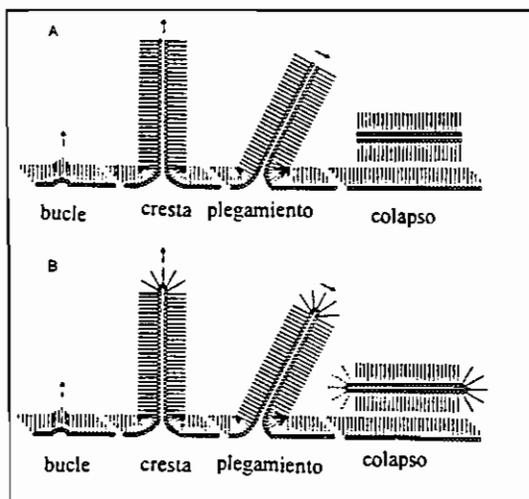


Fig. 6.2.- Mecanismo del colapso de la monocapa: (A) original; (B) esquemático mejorado. (tomado de Langmuir, 3, 854 (1987))

Las micrografías electrónicas de ácido esteárico depositado sobre placas de vidrio recubiertas de Formvar, a diferentes valores de pH, se muestran en la Fig. 6.3. La primera de ellas (a) corresponde al blanco obtenido cuando el soporte sólido atraviesa la superficie de agua pura, sin monocapa. Salvo unas pocas irregularidades, la micrografía muestra una superficie lisa en todo el área. A pH 4,4, y 15 minutos después de haber comenzado el colapso (b), se observan trozos de monocapa de

un espesor superior al de la misma. Midiendo la longitud de las sombras, se encuentra un espesor máximo de 10 nm, que corresponde cuatro monocapas de ácido. El filme depositado a  $\text{pH}=8,1$ , a partir de una monocapa estable mantenida a presión constante durante 20 minutos (c), muestra una estructura tan uniforme y desprovista de irregularidades microscópicas como el mismo sustrato sin monocapa. Lo mismo sucede cuando la película está fuertemente ionizada a  $\text{pH}=10,4$  (d), registrándose la micrografía 20 minutos después del comienzo de la disolución de la misma. En este último caso, aunque la monocapa es inestable, puesto que se está disolviendo la misma; el filme continúa siendo monomolecular, debido a que la presión se mantiene constante. Las micrografías de octadecil amina confirman los resultados del ácido esteárico, puesto que en este caso a valores bajos de  $\text{pH}$  el filme está ionizado y, en consecuencia, se disuelve en la subfase (e), mientras que a  $\text{pH}=12,2$  y  $\Pi=50 \text{ mN/m}$ , la monocapa está colapsada, mostrando la micrografía correspondiente (f) la presencia de trozos de tal monocapa. Es interesante notar que estos pedazos colapsados presentan los bordes más redondeados y

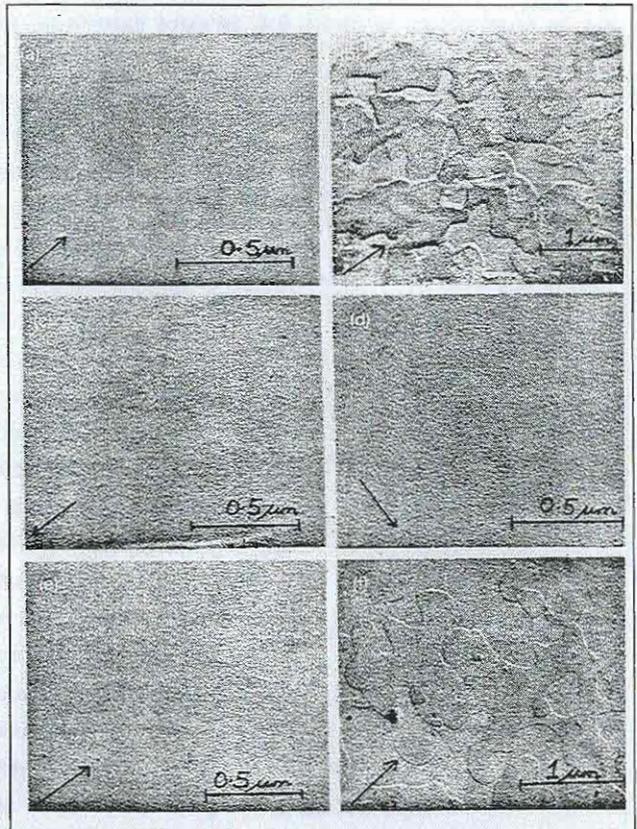


Fig. 6.3.- Microfotografía electrónica de monocapas de ácido esteárico depositadas sobre placas de vidrio, (a) sin monocapa; (b-d) monocapas a  $\Pi=32,5 \text{ mN.m}^{-1}$  y a  $\text{pH}=4,4$ ;  $8,1$  y  $10,4$ , respectivamente; (c-f) monocapas de octadecilamina a  $\text{pH}=6$  ( $\Pi=30$ ) y  $\text{pH}=12$  ( $\Pi=50$ ), respectivamente.

(tomado de B.P. Binks. *Adv. Colloid Interface Sci.* 34, 343 (1991))

suaves que los del ácido esteárico.

### 6.3.2.- Espectroscopía infrarroja (IR) y Reflexión total atenuada (ATR)

La espectroscopía infrarroja se ha mostrado como una técnica muy útil para investigar la orientación de las cadenas alifáticas de los componentes, así como la de los grupos funcionales de las monocapas LB con respecto a la superficie de la subfase. Los resultados de Knoll et al. (132), correspondientes a la vibración de tensión del enlace C-H (región entre 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) en los filmes de araquidato de cadmio, se muestran en la figura 6.4, en cuya parte izquierda se indica esquemáticamente la disposición de las moléculas en la monocapa, y en la parte derecha se muestra el espectro IR. El espectro mostrado en (a) corresponde al obtenido cuando se depositan seis monocapas de araquidato de cadmio sobre una superficie plana de plata, comprobándose la existencia de cinco bandas nítidas. En (b) se muestra el espectro correspondiente a una placa de alúmina sumergida a través de una monocapa del citado compuesto. Estudios de trazadores radiactivos mostraron que en estas circunstancias la placa está recubierta por una monocapa del ácido, si bien esta no se encuentra densamente empaquetada, por lo que el espectro mostrado en (b) puede ser elegido como representativo de una monocapa de araquidato de cadmio completamente desordenada. Las Fig. 6.4 (c) y (d) muestran el espectro IR de monocapas de araquidato de cadmio depositadas sobre plata, con las colas orientadas hacia el soporte sólido (c), y con las cabezas polares dirigidas hacia el mismo (d), mientras que el espectro de la Fig. 6.4 (d) es casi idéntico al de la Fig. 6.4 (a). Las intensidades

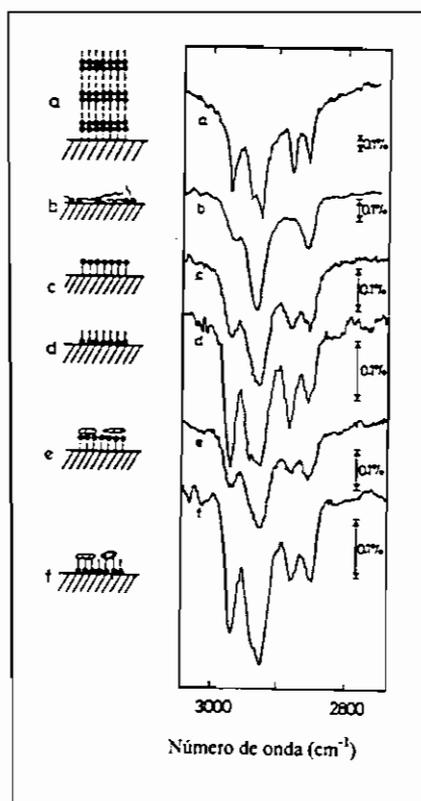


Fig. 6.4.- Espectro Infrarrojo de monocapas de araquidato de cadmio depositadas sobre una variedad de superficies.

(tomado de "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces", G.L. Gaines Interscience Publ. 1966)

relativas de los picos en la Fig. 6.4 (c) presentan valores intermedios entre los de la Fig. 6.4 (a) y 6.4 (b). Esto puede atribuirse a algunas diferencias estructurales entre los dos tipos de monocapas. Aunque las monocapas de tipo (d) parecen poseer una configuración más ordenada, las de tipo (c) no afectan a las subsiguientes capas adicionales, puesto que los espectros IR de la Fig. 6.4 (a) son aparentemente más similares a los de la Fig. 6.4 (d) que a los de la Fig. 6.4 (c). El efecto de evaporar un filme de Ag de 10 nm sobre la parte superior de una monocapa adherida al soporte sólido por la parte apolar, o por la polar, se muestra en las Fig. 6.4 (e) y (f), respectivamente. Como consecuencia de este tratamiento, ningún cambio detectable aparece en el espectro.

La espectroscopía infrarroja se ha utilizado también en el estudio de procesos de polimerización de filmes de Langmuir-Blodgett (133), tales como los de estearato de vinilo y de etilo, octadecilacrilamida, furamato de octadecilo, diacetileno, ácido tricosenoico, butadieno, etc. Se encontró que una disposición regular, con alguna libertad de rotación de las moléculas del monómero, acelera marcadamente la reacción de polimerización, cuya velocidad resulta ser mayor en las monocapas extendidas que en las multicapas. Se llegó a sugerir que para la polimerización el empaquetamiento óptimo de las moléculas de monómero es el que corresponde al de las moléculas en el estado líquido-cristalino esmétrico.

En el caso de ácidos grasos y aminas, las frecuencias a las que se originan los máximos de absorción infrarroja se conocen con toda precisión (134-135). Los espectros de los ácidos exhiben un pico de absorción a  $1710\text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración de tensión del grupo C=O existente en el grupo -COOH sin ionizar, y un pico a  $1540\text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración del grupo carbonilo presente en el grupo -COO<sup>-</sup> ionizado. La absorbancia debida al grupo -COO<sup>-</sup> varía inversamente con respecto a la del grupo -COOH a medida que varía el pH. En la práctica se utiliza la relación entre la absorbancia del pico -COOH (o -COO<sup>-</sup>), y la de la banda de tensión antisimétrica de C-H, para determinar la cantidad relativa de ácido sin disociar y disociado, respectivamente.

No obstante, la sensibilidad de la espectroscopía infrarroja, empleando espectrofotómetros normales, es insuficiente cuando se trata de registrar los espectros de filmes muy delgados. Medidas infrarrojas de filmes LB, de espesores inferiores a los de 30 monocapas, sólo son posibles utilizando nuevas técnicas de reflexión, como la de "reflexión total atenuada", ATR (136). Recientemente, la combinación de espectrofotómetros de infrarrojo basados en la transformada de Fourier con técnicas de

reflexión, permitieron la investigación de filmes LB de ácidos grasos conteniendo menos de 10 monocapas (137).

El principio de la técnica ATR es simple. El ángulo crítico,  $\theta_c$ , para la luz incidente sobre una superficie es el ángulo de incidencia al que le corresponde uno de refracción de  $90^\circ$ ; cuando el ángulo de incidencia es superior a  $\theta_c$ , la luz se refleja totalmente (reflexión total), pudiendo obtenerse un conjunto de reflexiones múltiples

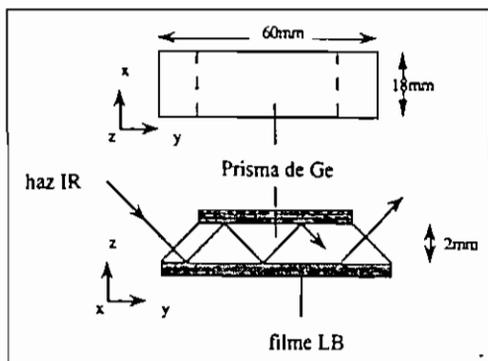


Fig. 6.5.- Ilustración del efecto de reflexión interna múltiple sobre un prisma de Germanio.

(tomado de B.P. Binks. *Adv. Colloid Interface Sci.* 34, 343 (1991))

depositando la muestra (en este caso, un filme LB) a ambos lados de un elemento de reflexión interna, tal como un prisma de germanio (Fig. 6.5). Aumentar el número de reflexiones internas implica incrementar la posibilidad de que la luz interactúe con un punto de contacto, siendo el resultado final el mismo que se obtendría si se hubiese aumentado el espesor del filme en la espectroscopía de transmisión. Por lo general, un ángulo de incidencia de  $45^\circ$  produce 25 reflexiones a lo

largo del eje Y de un prisma de Ge de 6 cm de base.

Utilizando esta técnica de espectroscopía ATR-IR en el caso de multicapas de ácido esteárico (30 monocapas), se ha podido determinar la proporción de grupos carboxilato y carboxílico en tales capas (138), en presencia de varios cationes, lo que permitió conocer los valores del pK de las monocapas de este ácido en tales condiciones.

La Fig. 6.6 muestra los resultados obtenidos por Takenaka et al. (139) utilizando la reflexión total (ATR) para conseguir el espectro infrarrojo de 33 capas de ácido esteárico depositadas sobre una placa de Germanio. Excepto en lo referente a la altura de los picos, los resultados obtenidos mediante la técnica ATR-IR (línea continua) son idénticos a los de espectroscopía infrarroja de transmisión (línea de trazos). El espectro revela la región de absorción correspondiente a las vibraciones de tensión del enlace C-H ( $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ), así como un conjunto de bandas correspondientes a las vibraciones de flexión, de torsión, de oscilación, etc, del grupo  $\text{-CH}_2\text{-}$ , en la región comprendida entre  $1100$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ . También aparece en la figu-

ra una fuerte banda de absorción a  $1700\text{ cm}^{-1}$  debido a la tensión del grupo C=O. Esta banda no se detecta en las multicapas de ácidos grasos depositadas a partir de subfases conteniendo iones divalentes, lo que confirma que las monocapas son transferidas al soporte sólido como sales de ácidos grasos.

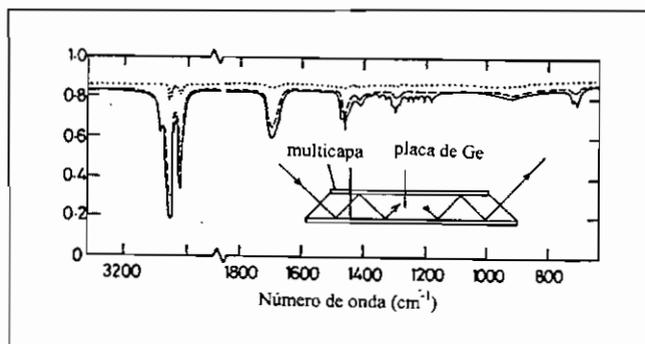


Fig. 6.6.- Espectro infrarrojo de ácido esteárico (33 capas). Espectro ATR—; espectro  $R_{11}$ , ... espectro  $R_1$ .  
(tomado de Takenaka et al. (6.21))

Kimura et al. (140) han obtenido espectros ATR mediante la transformada de Fourier a partir de multicapas de ácido esteárico (menos de 10 monocapas) depositadas sobre placas de Germanio. El examen de las bandas de flexión del grupo  $-\text{CH}_2$  sugiere que las cadenas hidrocarbonadas del ácido esteárico de la primera monocapa presentan un empaquetamiento hexagonal en el que cada cadena hidrocarbonada puede rotar libremente alrededor de su eje orientado casi perpendicularmente a la superficie. En contraste, en el caso de filmes de espesor superior a dos monocapas, las moléculas en las otras capas, distintas a la primera, cristalizan en forma monocíclica. Un hecho notable de este estudio fue el comprobar la ausencia de la banda de tensión C=O en la primera monocapa. En el caso del depósito sobre silicio de un pequeño número de capas de ácido 22-tricosenoico, se observó que la banda de tensión del grupo C=O es característica de estas monocapas. No obstante, las interacciones existentes en la primera monocapa influyen notablemente en la posición e intensidad del grupo C=O.

Muchos estudios de monocapas de ácidos grasos en los que se utilizan técnicas de infrarrojo han mostrado que las cadenas hidrocarbonadas de estos ácidos están inclinadas un ángulo comprendido entre  $8^\circ$  y  $25^\circ$  con respecto a la perpendicular a la

superficie. Sin embargo, en las multicapas de sales de ácidos grasos las moléculas están orientadas casi perpendicularmente con relación al soporte sólido.

### 6.3.3.-Difracción de electrones.

Los investigadores más recientes en este campo utilizan la técnica de preparación de muestras de Walkenhorst (141) y Zingsheim (142) que consiste en depositar el filme LB sobre un sustrato de óxido de aluminio previamente anodizado y separado posteriormente de este soporte por corrosión de la capa de aluminio en una disolución de cloruro mercúrico.

En el caso de filmes LB de ácidos grasos, los experimentos de difracción de electrones revelan la existencia de un empaquetamiento de las subunidades  $C_2H_4$  en las cadenas alifáticas, correspondientes a cada una de las estructuras cristalinas con densidades de empaquetamiento de las subceldas muy similares: ortorrómbico, monoclinico y triclinico.

Las cadenas hidrocarbonadas del estearato de bario presentan una disposición hexagonal con sus ejes normales a la superficie del soporte sólido y separadas 0,485 nm, mientras que las de las multicapas de ácido esteárico están situadas en un plano definido por la normal a la superficie y por la dirección del depósito. Stephens y Tuck-Lee (143) han obtenido las estructuras de multicapas de estearato de plomo, en el que la celda unidad es, bien, monocíclica o, bien, ortorrómbica, siendo más probable la primera consideración.

La estructura de las primeras monocapas depositadas sobre soportes sólidos es distinta de las demás. En efecto, estudios de difracción de electrones por reflexión realizados en multicapas de ácido 22-tricosenoico revelaron que las primeras monocapas depositadas sobre silicio (hidrofilico) presentaban una estructura granular en la que las moléculas poseen la misma inclinación de alrededor de  $20^\circ$  respecto a la superficie del soporte, aunque el ángulo de inclinación puede tomar cualquier otro valor. En filmes más gruesos, la estructura de las primeras capas se mantiene, si bien las demás experimentan una inclinación con relación al soporte. Tal diferencia de empaquetamiento fue puesta de manifiesto no sólo por observaciones de difracción de electrones, sino también por espectroscopía infrarroja.

La difracción de electrones ha sido utilizada también para estudiar los filmes LB de polímeros y para investigar los cambios de fase que tienen lugar como consecuencia del proceso de polimerización. En muchos casos, estos datos fueron utilizados en conjunción con los de difracción de rayos X (y espectroscopía infrarroja) per-

mitiendo obtener una información más completa de la estructura de la multicapa. Por estos procedimientos se estudiaron con detalle materiales tales como ésteres de cadena larga y ácidos diacetileno monocarboxílicos. Las capas de octadecil amida y de monómeros y polímeros de estearato de vinilo exhiben unos patrones de difracción que revelan la existencia de una estructura hexagonal causada por el empaquetamiento de las cadenas hidrocarbonadas. Se puso de manifiesto que las multicapas de tipo X correspondientes al monómero estearato de vinilo presentaban un empaquetamiento similar al del estado cristalino (monoclínico), con las cadenas hidrocarbonadas inclinadas un ángulo de  $28^\circ$  respecto a la normal al soporte (129). Esta estructura se mantuvo aún después de que el 50% del material se convirtiese en polímero. Sin embargo, al aumentar la polimerización se produce un cambio de orientación de las cadenas laterales, las cuales adoptan una orientación vertical con relación al soporte, originándose un empaquetamiento hexagonal de las mismas. En contraste, los estudios de las multicapas de octadecilamina revelaron que como consecuencia de la polimerización no se produce ningún cambio de fase (144). El empaquetamiento hexagonal se observó también en capas delgadas (menos de 10) de sales de cadmio del ester octadecílico del ácido fumárico. Capas más gruesas muestran una estructura monocíclica adicional, como la del cristal.

Los filmes LB de fialocianinas sustituidas presentan una baja ordenación como consecuencia de que no poseen largas cadenas hidrocarbonadas. La difracción de electrones ha puesto de manifiesto que las moléculas están acostadas en columnas en el plano del filme, con una separación intermolecular de 0,33 nm y una separación entre las columnas de 1,9 nm (145).

## VII.- APLICACIONES DE LAS MONOCAPAS

Desde el punto de vista científico, las monocapas presentan dos características fundamentales, de relevante importancia. Por supuesto, una de ellas es su condición de monomolecular; la existencia de una capa de una molécula de espesor, que se puede reproducir y manejar, permite la determinación por sí misma de una serie de propiedades de las sustancias, entre las que destaca el tamaño y la forma de sus moléculas. Pero, quizá, lo más importante es el hecho de que las moléculas en la monocapa están orientadas. Como veremos después, un número importante de fenómenos naturales parecen depender, en cierto modo, de la presencia de moléculas con una orientación preferida. En muchos casos en esta situación las moléculas pueden llegar a reaccionar, sin que ocurra en condiciones ordinarias en sistemas tridimensionales, en donde estas reacciones se encuentran inhibidas o impedidas.

Es obvio que exponer un catálogo completo y detallado de las aplicaciones de las monocapas y de sus implicaciones en estudios científicos sería poco menos que imposible y no excesivamente útil. Por ello me limitaré a señalar sólo tres áreas en las que los estudios interfaciales contribuyeron al desarrollo de las mismas. El primer campo de aplicación es el de la Biología y Medicina, en donde el conocimiento de muchos problemas biológicos se logró gracias a los estudios de monocapas. El segundo campo en el que las propiedades interfaciales desempeñaron un papel fundamental es el de procesos industriales tales como la estabilización de sistemas dispersos (emulsiones, espumas, aerosoles, etc), la separación de minerales por flotación y el extenso campo de la catálisis. La tercera área cae también dentro del radio de acción de los procesos industriales, pero incluye a aquellos que implican una tecnología más avanzada, de futuro, relacionada con la posible aplicación de las técnicas interfaciales a la construcción de nuevos sistemas electrónicos.

### 7.1.- Aplicaciones en Biología y Medicina

#### 7.1.1.- Las monocapas como modelos de membrana celular

Las propiedades peculiares de las membranas celulares de los organismos vivos son fundamentales para los procesos de la vida. El conocimiento de estas propiedades ha dependido en muchos casos del avance de la Química Superficial, pues-

to que actualmente está bien establecido que la estructura de las membranas es muy parecida a la de las monocapas. Por ello, se ha acudido en muchas ocasiones a la utilización de éstas como sistemas miméticos de diferentes membranas, permitiendo el progreso en este campo. Como señala Danielli (146): "*Hasta que las escuelas de Adam, Langmuir y Rideal no establecieron el principio de orientación de las moléculas en las interfases, fue imposible progresar*". El concepto original de capa lipoproteica bimolecular como modelo de la membrana celular dependió en gran parte de los estudios en monocapas que tuvieron lugar alrededor de 1920. Las observaciones más recientes, mediante microscopía electrónica, han permitido confirmar la validez de este modelo (147).

Aunque la arquitectura de las membranas biológicas parece ser bien conocida, al menos groseramente, no se puede decir lo mismo acerca de sus funciones. Muchas membranas poseen una única función, y el cumplimiento satisfactorio de la misma es esencial para el mantenimiento de la vida. La membrana celular es una barrera altamente selectiva, cuyas características de permeabilidad están implicadas en el metabolismo celular. Los nutrientes entran a través de ella, del mismo modo que se excretan los desechos, y en todo momento se debe mantener a través de la membrana un balance adecuado de agua, sales y otras sustancias. Por lo general, la simple difusión a través de la membrana no basta para explicar la velocidad a la que tienen lugar estos procesos de transporte. El concepto de difusión facilitada, según el cual se potencia el flujo en la dirección del gradiente de difusión normal, y el de transporte activo, en virtud del cual existe un flujo neto de sustancias en sentido contrario al del gradiente de concentración, se han introducido para poder explicar las velocidades observadas. La propagación del impulso nervioso tiene lugar en la cubierta de la membrana de las fibras nerviosas: cuando un impulso atraviesa un nervio, existe un flujo asociado de iones (especialmente  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) a través de la membrana; el flujo y reflujo de estos iones establece una diferencia de potencial a través de la membrana (148). Todos estos fenómenos son discutidos en el libro de Davson y Danielli (149), y más recientemente Blank (150) ha vuelto a recalcar la aplicación de las monocapas, utilizadas como modelos de membrana, para interpretar estos fenómenos.

La función de las membranas biológicas está relacionada, obviamente, con la organización y orientación de las moléculas en estas estructuras. Este hecho fue puesto de manifiesto por investigadores en el campo de las monocapas, tales como Adam, Rideal, y Schulman que se dedicaron fundamentalmente al estudio de mono-

capas de materiales biológicos en la década de los años treinta de este siglo. En 1938 escribía Langmuir (151): "...el cambio de potencial o de la composición química del líquido a un lado de la membrana puede originar un cambio de orientación completo de una o más monocapas, y variar así las propiedades del filme. Este giro de la monocapa puede ayudar a explicar el mecanismo de propagación del impulso nervioso".

La composición química de las membranas biológicas es cada vez mejor conocida, encontrándose constituida por lípidos, fundamentalmente por esteroides, fosfolípidos, glicéridos, ácidos grasos de larga cadena, y otros componentes que forman monocapas estables. Además, dispersas en la masa lipídica se encuentran muchas proteínas que actúan como receptores específicos, transmisores de energía o como canales para el paso de iones y otras moléculas, además de participar activamente en las reacciones enzimáticas. De acuerdo con esto, no es de extrañar que monocapas mixtas a base de diferentes lípidos (esteroides y fosfolípidos) (152-154) o a base de lípidos y proteínas (155) hayan suministrado mucha información acerca de la orientación y empaquetamiento de las moléculas de los componentes del filme mixto, así como sobre la naturaleza y mecanismo de interacción entre los mismos. En estos estudios, una determinada cantidad de mezcla de los dos componentes se extiende por el procedimiento habitual sobre la superficie del soporte contenida en la cubeta de una balanza superficial, de modo que se pueda determinar el área molecular media ocupada por ambos componentes. Se mide luego la presión superficial ejercida por la monocapa mixta a medida que se comprime ésta, registrándose la correspondiente isoterma  $\Pi$ -A, a partir de la cual se puede averiguar la existencia, o no, de interacciones entre los componentes del filme mixto. En ausencia de interacción, los datos experimentales obedecen a la ecuación:

$$\Pi_{1,2} = X_1 \Pi_1 + X_2 \Pi_2 \quad (7.1)$$

donde  $\Pi_{1,2}$  es la presión superficial de la monocapa mixta a un valor determinado de A.  $\Pi_1$  y  $\Pi_2$  son las respectivas presiones de las monocapas de los componentes puros al mismo valor de A.  $X_1$  y  $X_2$  son las fracciones molares de ambos componentes en el filme mixto.

De la misma forma, en una mezcla de tipo ideal se cumple la aditividad de las áreas moleculares, de modo que se puede escribir una ecuación similar a la (7.1):

$$A_{1,2} = X_1 A_1 + X_2 A_2 \quad (7.2)$$

Ahora bien, el cumplimiento de esta ecuación no es exclusivo de los filmes mixtos con comportamiento ideal, puesto que cuando los componentes de tal filme son inmiscibles obedecen la misma ecuación.

Una forma de poner de manifiesto la diferencia existente entre un tipo de comportamiento y otro consiste en aplicar la regla de las fases, desarrollada por Crisp a los sistemas bidimensionales. Si, de acuerdo con Gaines, se considera que la tensión superficial, la temperatura y la presión externa son variables independientes, se puede escribir:

$$L = (Cv + Cs) - (Fv + Fs) + 3 \quad (7.3)$$

en donde L es el número de grados de libertad, Cv son los componentes en la fase volumen, Cs los componentes insolubles confinados en la interfaz, Fv es el número de fases volumen, y Fs son las fases superficiales en equilibrio.

En el caso de una monocapa mixta constituida por dos componentes insolubles en la interfaz aire/agua, Cv=2 (aire y agua), Cs=2 (esterol y fosfolípido; fosfolípido y proteína, etc) y Fv=2 (fase acuosa y fase vapor), por lo que L=5-Fs. Si se considera una fase volumen adicional, lo que sucede cuando la monocapa se encuentra

colapsada, entonces Fv=3, por lo que L=4-Fs. En este caso, si los componentes que forman la monocapa mixta son miscibles, existe una sola fase superficial (Fs=1), por lo que habrá tres grados de libertad (L=3): presión externa, temperatura y presión superficial. En las medidas usuales, tanto la presión externa como la temperatura se mantienen constantes, por lo que la presión superficial de colapso de la monocapa mixta debe variar a medida que cambia la composición (fracción molar) de la película mixta (Fig. 7.1).

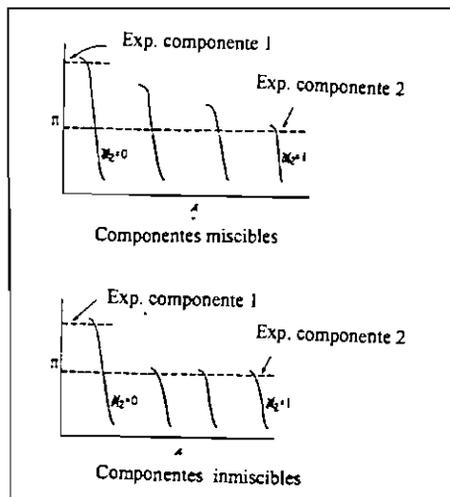


Fig. 7.1.- Comportamiento de componentes miscibles e inmiscibles en monocapas.

(tomado de "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces". G.L. Gaines Interscience Publ. 1966)

Si, por el contrario, los componentes de la monocapa son inmiscibles, existirán dos fases superficiales (Fs=2),

lo que conduce tan sólo a dos grados de libertad ( $L=2$ ), de modo que a una determinada presión externa y temperatura, el sistema será invariante y, en consecuencia, la presión de colapso se mantiene constante e independiente de la composición del filme mixto (Fig. 7.1). El componente del filme mixto que posee menor presión de colapso es expulsado de la monocapa cuando se alcanza su presión de colapso, independientemente de la proporción en la que se encuentren los componentes.

La aplicación de la regla de las fases constituye, por lo tanto, un importante instrumento para detectar la miscibilidad o inmiscibilidad de los componentes en la monocapa. Una vez que se ha establecido por este procedimiento que la monocapa es verdaderamente "mixta", es decir, que los componentes son completamente miscibles, se puede conocer la magnitud de interacción entre los componentes representando  $\Pi_{1,2}$  o  $A_{1,2}$  frente a  $X_1$  (o  $X_2$ ). Si tal representación da lugar a una línea recta, el filme mixto se comporta como "ideal". Por el contrario, cualquier desviación de la linealidad indica la existencia de un comportamiento no ideal. En este caso, la expresión para la energía libre de exceso de la mezcla,  $\Delta G_{ex}$ , fue deducida por Goodrich (156), tomando la forma:

$$\Delta G_{ex} = \int_{\Pi^*}^{\Pi} (A_{1,2} - X_1 A_1 - X_2 A_2) d\Pi \quad (7.4)$$

En esta expresión,  $\Pi^*$  es la expresión superficial más baja que se puede medir, próxima a cero.

Excepto para filmes mixtos ideales, en los que  $\Delta G_{ex}=0$ , para los no ideales, los valores de la función de exceso son distintos de cero, pudiendo ser positivos o negativos de acuerdo con la naturaleza de la interacción que se origine entre los componentes.

El mejor argumento en favor de la utilización de la técnica de monocapas como modelo de membrana es que proporciona información más cuantitativa que la que se obtiene con otros tipos de modelos (p. ej. bicapas o vesículas). Además, mediante la técnica de monocapas se puede estudiar la interacción de proteínas con lípidos, utilizando para ello dos procedimientos: el de monocapas mixtas y el de monocapas de penetración.

Las primeras investigaciones llevadas a cabo en monocapas mixtas de lípidos (cardiolipina, colesterol, cefalina) y proteínas (albúmina, globulina) mostraron que

las interacciones entre los componentes dependían del pH de la subfase (157). Por ejemplo, el ácido fosfatídico de huevo interacciona con la lactoglobulina a pH=4, pero no a pH=6 (158). Un resultado similar se había encontrado en el estudio de la interacción entre los fosfátidos de la leche y la lactoglobulina (159). Puesto que el punto isoiónico de la lactoglobulina es 5,3 y el pK de la monocapa de ácido fosfatídico es 3,5, a pH=4 la proteína deberá estar cargada positivamente y el lípido negativamente, de modo que es de esperar que exista una atracción electrostática entre ambos componentes, lo que concuerda con el hecho experimental de que el área medida es inferior a la calculada en el supuesto de comportamiento ideal.

Debido a que las proteínas son moléculas muy complejas que presentan mucha complicación a la hora de interpretar los resultados, se han sustituido en muchos estudios por polipéptidos sintéticos, en aras de simplificar la interpretación de los resultados. Shah (160) y otros muchos investigadores (161-162) han estudiado las interacciones de diferentes poliaminoácidos con lípidos, encontrando que la máxima interacción tiene lugar a valores de pH a los cuales el polipéptido presenta la conformación de  $\alpha$ -hélice, estabilizándose ésta a través de interacciones electrostáticas. Por otra parte, interacciones de tipo hidrofóbico fueron encontradas en sistemas compuestos por fosfatidil serina o dipalmitoil lecitina mezclados con poli (ácido aspártico), poli (ácido glutámico) o poli (lisina).

Otro modo de estudiar la interacción entre lípidos y proteínas, mediante la técnica de monocapas, consiste en hacer uso del método de penetración. En este procedimiento, primero se extiende una monocapa del lípido sobre la superficie de la subfase. Después de que se haya alcanzado el equilibrio, puesto de manifiesto por la estabilidad de la presión superficial,  $\Pi$ , se inyecta cuidadosamente la proteína bajo el filme, lo que da origen a un cambio en la presión superficial,  $\Delta\Pi$ , o en el potencial de superficie, tanto mayor cuanto más acusada sea la interacción de la proteína con el lípido. La magnitud de esta interacción está controlada por el carácter expandido o condensado de la monocapa de lípido: cuanto más expandido sea éste, mayor es  $\Delta\Pi$ . La naturaleza expandida del filme lipídico depende de la presión superficial, de la carga superficial, de la insaturación de las cadenas hidrocarbonadas, o de la temperatura.

Un segundo parámetro que mide la interacción lípido-proteica es la velocidad de cambio de  $\Pi$ , es decir  $d\Pi/dt$ . En ausencia de lípido, la velocidad de cambio de  $\Pi$  después de la inyección de citocromo c en el sustrato fue de tan 0,37 din/cm por minuto. Sin embargo, la presencia de una monocapa de lípido incrementó notable-

mente esta velocidad de cambio (163), especialmente cuando la interacción lípido-proteica es de naturaleza electrostática, como consecuencia de que el filme está cargado negativamente y la proteína positivamente.

La interacción entre colesterol y guanidina fue estudiada por este método, poniéndose de manifiesto que la proteína es expulsada de la monocapa mixta a elevadas presiones superficiales (164). En otros estudios (165) se considera que se forma una capa de proteína extendida bajo la del lípido, seguido por una segunda capa de proteína sin extender (en su conformación nativa) por debajo de la primera. Estos resultados se interpretaron en base a que la proteína se desdobra en la interfaz y forma un filme mixto con el lípido, dando origen al cambio observado en la presión superficial,  $\Delta\Pi$  (166).

La insulina y otras proteínas (167) penetran las monocapas de varios lípidos. A una determinada presión del lípido, llamada "presión límite", cesa la penetración, por lo que  $\Delta\Pi$  alcanza el valor cero. En el Fig. 7.2 se muestran los valores de  $\Delta\Pi$  para la interacción entre la insulina y varios lípidos: alcohol estearílico y ácido esteárico (círculos blancos), lecitina (triángulos) y colesterol (círculos negros). En todos los casos  $\Delta\Pi$  decrece linealmente a medida que aumenta la presión a la que se encuentra la monocapa. Es razonable esperar que cuando el valor de  $\Pi$  sea igual al de la "presión límite", las interacciones de Van der Waals entre las cadenas hidrofóbicas deben ser de tal magnitud que impiden la penetración de las moléculas de proteína. Estos estudios indican que el grado de penetración de la insulina (o cualquier proteína) es diferente en los distintos filmes de lípidos. Se puede concluir que la magnitud "presión límite" en los distintos filmes de lípidos está relacionada con la magnitud de las fuerzas de dispersión de estos filmes.

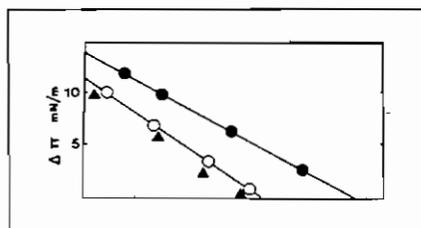


Fig. 7.2.-  $\Delta\Pi$  para varios filmes de lípidos en función de  $\Pi$ .

(○) ácido esteárico y alcohol estearílico. (▲) dipalmitoil fosfatidil colina (●) colesterol. (tomado de "Adsorption and the Gibbs Surface Excess". D.K. Chaharaj y K.S. Birdi. Plenum Press. 1984)

En ocasiones, la incorporación de sustancias al sustrato permite estudiar la influencia de éstas sobre las características de las monocapas depositadas en la interfaz A/W. Si la composición de ésta corresponde aproximadamente a la de la membrana celular, se tiene un método de estudio de la influencia de sustancias sobre la

estructura de la membrana. Basándose en este hecho, Holt estudió la acción del ácido polisilícico disuelto en el sustrato sobre monocapas de diferentes proteínas con el fin de esclarecer el origen de la silicosis. Más tarde, en nuestro Departamento se llevaron a cabo estudios de la misma naturaleza utilizando monocapas mixtas como modelos de membrana, encontrando que la interacción entre el ácido polisilícico y los componentes de la monocapa es de naturaleza electrostática. De acuerdo con ello, se piensa que estas interacciones son las responsables de la rotura de la membrana lisosomal que rodea a las partículas silíceas fagocitadas por los macrófagos en los alveolos pulmonares, de modo que tal rotura provoca la salida de los enzimas de los lisosomas hacia el macrófago, que termina por morir. La muerte repetida de estos macrófagos causa una reacción fibrogénica que da origen a la formación del nódulo silicótico pulmonar, que es el foco inicial de la silicosis.

#### **7.1.2.- Las monocapas como modelo de surfactante pulmonar**

En relación con el sistema pulmonar, hay que señalar el importante papel desempeñado por el surfactante que actúa en la superficie de los alvéolos, evitando su colapso durante la espiración. La existencia del surfactante fue sugerida en 1929 por Neegard, aunque no se demostró su existencia hasta 1955, en que Pattle (168) puso de manifiesto que los alvéolos están recubiertos de una delgada película acuosa que contiene el surfactante localizado en la interfaz entre esta película y el aire.

La ecuación de Young y Laplace, relaciona la tensión superficial ( $\gamma$ ) y el radio de una burbuja ( $r$ ) con la diferencia de presión entre el interior y el exterior de la misma, de acuerdo con la expresión:

$$\Delta P = 2\gamma/r \quad (7.5)$$

de modo que cuando  $r$  decrece,  $\Delta P$  incrementa. En el caso de los alvéolos pulmonares, durante la espiración disminuye  $\Delta P$ , así como el diámetro de los mismos, como consecuencia de la contracción muscular. Si tanto  $\Delta P$  como  $r$  disminuyen, y  $\gamma$  se mantiene constante, la ecuación anterior de equilibrio no puede mantenerse, por lo que los alvéolos se aplastarían, ya que la fuerza hacia el interior, debida a las paredes, excedería a la fuerza hacia afuera, debida a la diferencia de presión. Durante la inspiración, la presión interior aumenta, lo mismo que el diámetro de los alvéolos. De nuevo, si  $\gamma$  fuese constante, la ecuación (7.5) no se cumpliría y los alvéolos aumentarían de tamaño hasta romperse. La Naturaleza resuelve este problema con

ayuda del surfactante pulmonar. Durante la inspiración, cuando  $r$  aumenta, las moléculas se separan y la tensión superficial aumenta. Así, cuando  $\Delta P$  aumenta, también lo hace  $\gamma$ . Durante la espiración, las moléculas del surfactante se comprimen y disminuye  $\gamma$ , junto con  $\Delta P$ . Así, pues, el surfactante sirve para cambiar  $\gamma$  de modo que se mantenga el equilibrio.

Los componentes mayoritarios del surfactante pulmonar son los fosfolípidos, especialmente la dipalmitoil lecitina, si bien también están presentes proteínas del tipo de la seroalbúmina y algunas otras específicas. La mayor parte del conocimiento actual sobre el modo de actuación del surfactante pulmonar se ha conseguido a partir del estudio del comportamiento de monocapas de fosfolípidos cuando se someten a sucesivas compresiones y expansiones, de modo que intenten imitar los movimientos de los pulmones. A este respecto, se sugirió (169) que el cambio de composición química que se origina en la interfaz como consecuencia de estos movimientos es debido a la expulsión de algunos lípidos hacia la fase volumen, formando vesículas, cuando el surfactante se comprime (Fig 7.3).

La deficiencia o ausencia de surfactante pulmonar es la causa de la muerte de muchos niños recién nacidos, conocida con el nombre de “*fatiga respiratoria*” (RDS). Este síndrome también se puede desarrollar en los adultos después de un trauma masivo, aunque en este caso la causa del mismo no es la falta de surfactante, sino la incorrecta relación lípido/proteína del mismo, que provoca un diferente comportamiento de su compresibilidad. En estos casos, lo deseable sería disponer de un surfactante artificial que se extendiese rápidamente en los alvéolos y cuya tensión superficial descendiese por debajo de 1 din/cm al final de la espiración, evitando de este modo el colapso alveolar. Por otra parte, otro requisito necesario sería el de poder reextenderse rápidamente durante la expansión.

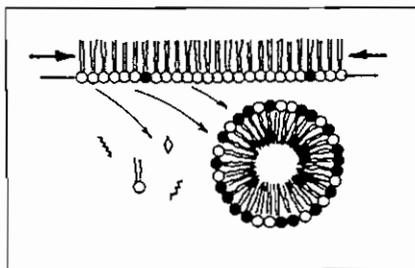


Fig. 7.3.- Representación esquemática de la manera en que la compresión de una monocapa mixta conduce a la expulsión de algunos lípidos hacia la fase volumen (formando vesículas).

(tomado de “*Lipid and Biopolymer Monolayers at Liquid Interfaces*”. K.S. Birdi. Plenum Press. 1989)

A la vista de lo anterior, resulta lógico que se haya intentando encontrar el surfactante artificial idóneo estudiando para ello el comportamiento de modelos de surfactantes a base de fosfolípidos, y de sus mezclas, durante los procesos de com-

presión y expansión de las mismas. A este respecto, los estudios de Alix de Fontanges y col. (170), mostraron que la dipalmitoil lecitina permite la obtención de elevadas presiones superficiales, bajo condiciones dinámicas, mientras que el fosfatidil glicerol presenta buenas condiciones de reextensión, por lo que la incorporación de éste a la lecitina supone un efecto favorable en el propósito de conseguir un surfactante pulmonar sintético eficaz.

### 7.1.3.- Trombogénesis

Cuando la sangre entra en contacto con superficies extrañas, se produce una serie de fenómenos complejos que conducen finalmente a la formación del trombo. La utilización, cada vez más frecuente, de técnicas de implantes ha estimulado los estudios dirigidos al conocimiento del mecanismo de trombogénesis y, en relación con el mismo, al descubrimiento de materiales adecuados. El proceso físicoquímico inicial que se establece cuando la sangre entra en contacto con la superficie extraña es la adsorción de una capa de proteínas plasmáticas, seguido por la adherencia de plaquetas al filme adsorbido.

Muchas de las investigaciones en el campo de la Química Física de Superficies se han concentrado en el fenómeno de adsorción de proteínas, utilizando para ello técnicas radiactivas que permiten distinguir el comportamiento de proteínas individuales en una mezcla (171). Así, en mezclas ternarias de fibrinógeno, inmunoglobulina y albúmina, en la misma proporción en que se encuentran en la sangre, se puso de manifiesto que el fibrinógeno se adsorbe a la mayoría de las superficies de manera transitoria con un “*tiempo de residencia*” que varía de un material a otro. Este fenómeno, denominado “*efecto Vroman*” fue explicado por este autor (172) en función del desplazamiento del fibrinógeno por otras proteínas plasmáticas. Como vemos, la teoría fundamental de este interesante fenómeno supone un reto para el físicoquímico de superficies, dada la importancia de la formación de trombos.

### 7.1.4.- Reacciones enzimáticas en monocapas

Cuando se habla de una reacción enzimática, generalmente se asocia la idea de la misma a un mecanismo de Michaelis-Menten, puesto que éste es el que rige la cinética de tales reacciones en fase volumen. En estas condiciones, tanto el sustrato como el complejo enzima-sustrato constituyen un sistema homogéneo, ya que ambos son solubles en un determinado medio, por ejemplo, el agua.

Sin embargo, la mayor parte de los sustratos de las reacciones enzimáticas que se desarrollan en el interior de los organismos vivos son insolubles en agua, a diferencia de los enzimas que son solubles. En estos casos, la interacción enzima-sustrato no puede llevarse a cabo en fase homogénea, es decir, entre las moléculas disueltas del sustrato y las del enzima, sino que la acción de éste se desarrolla en fase heterogénea, al tener lugar en la superficie de separación entre la masa del sustrato y la disolución acuosa del enzima, o sea, en la interfaz sustrato-agua. Tal es el caso de la hidrólisis de glicéridos y fosfolípidos por acción de lipasas y fosfolipasas, así como la de proteínas insolubles por acción de las proteasas.

“*In vivo*”, esta degradación enzimática se lleva a cabo como consecuencia de que el lípido se dispersa en agua en forma de pequeñas gotas, constituyendo una emulsión o disolución micelar, de modo que la acción de los enzimas tiene lugar a nivel superficial, adsorbiéndose previamente sobre las micelas o partículas emulsionadas, antes de ejercer su acción. La velocidad de hidrólisis enzimática está, por lo tanto, íntimamente ligada a la dimensión de la interfaz lípido-agua, puesto que es evidente que cuanto más pequeñas sean las gotas dispersadas, mayor será el número relativo de moléculas de lípido situadas en la interfaz, y mayor será la velocidad de reacción. En el caso límite de que todas las gotitas pudiesen reducirse a tamaño molecular, todas estas moléculas se encontrarían en la superficie, estando accesibles a la acción del enzima, por lo que la velocidad alcanzada sería la máxima. Esta situación límite puede obtenerse “*in vitro*” extendiendo el lípido en capa monomolecular sobre la superficie del agua.

En definitiva, el estudio de la acción de un enzima hidrosoluble sobre un sustrato (monocapa) liposoluble puede llevarse a cabo mediante la técnica de monocapas, la cual presenta una serie de ventajas sobre otras técnicas enzimáticas realizadas en fase volumen, tales como:

- 1º) todas las moléculas de la monocapa son accesibles al enzima.
- 2º) el sustrato no necesita estabilización alguna, ya que las monocapas son estables por sí mismas.
- 3º) modificando la presión superficial se pueden variar algunos parámetros importantes para el proceso enzimático, tales como la densidad superficial, el área disponible por molécula, la orientación de éstas, etc.

En efecto, la monocapa o sustrato extendido sobre la superficie del agua en la que se encuentra disuelto el enzima, puede concentrarse o diluirse sin que varíe el

espesor correspondiente al de una molécula; esto se logra variando a voluntad el área total disponible, comprimiendo o expandiendo la monocapa. De esta manera se logra variar la densidad superficial.

Es más, se puede diluir superficialmente la monocapa mezclándola en diferentes proporciones con una sustancia susceptible de extenderse en superficie, pero sobre la que el enzima no ejerce acción alguna. De esta forma, se realiza una “*disolución superficial*” de las moléculas de la monocapa, constituyendo otra forma de variar la densidad superficial. En este caso, no sólo se varía la concentración superficial de la monocapa, sino que ésta se encuentra con un entorno diferente, lo que permite constatar su acción activadora o inhibidora sobre la reacción enzimática.

Para seguir el curso de la reacción, un método directo y sencillo consiste en utilizar una monocapa en la que los productos de la reacción sean solubles en el agua y abandonen, en consecuencia, la superficie, una vez formados. En estas condiciones, se puede estudiar la cinética de reacción midiendo la variación del área de la monocapa en el curso del tiempo, ya que esta medida, manteniendo la presión constante, proporciona la cantidad de sustancia que ha reaccionado.

En efecto, si llamamos  $dm$  a esta cantidad, la velocidad específica de reacción (fracción de monocapa que desaparece por unidad de tiempo), vendrá dada por:

$$v = - \frac{1}{m} \cdot \frac{dm}{dt} = - \frac{1}{dt} \cdot \frac{dm}{m} \quad (7.6)$$

donde  $m$  es la cantidad total de sustancia que ha reaccionado por unidad de tiempo.

Si  $s$  es el área ocupada por la monocapa bajo una presión superficial dada, en un tiempo  $t$ , y  $ds$  es la disminución de esta área en un intervalo de tiempo  $dt$ , como consecuencia de la reacción, se tiene:

$$\frac{ds}{s} = \frac{dm}{m} \quad (\text{puesto que } s \text{ es proporcional a } m)$$

Sustituyendo en (7.6), resulta:

$$v = - \frac{1}{dt} \cdot \frac{ds}{s} = - \frac{d \ln s}{dt} \quad (7.7)$$

Representando los valores de  $\ln s$  en función de  $t$  se obtiene una recta de pendiente negativa, lo que indica que  $v$  es constante en el curso del tiempo (reacción de orden cero). Se podría prever este resultado experimental, puesto que las condiciones no varían en el curso del tiempo: tanto la concentración del enzima, como la de la sustancia que se forma, permanecen constantes, ya que la presión se mantiene fija. Por otra parte, no existe inhibición por el producto de la reacción, ya que éste se encuentra considerablemente diluído. Por el contrario, en los estudios ordinarios de cinética enzimática, la concentración de sustrato disminuye con el tiempo.

Puesto que  $v$  es constante, si se designa por  $s_0$  el valor del área de la monocapa en un instante arbitrario tomado por origen del tiempo, la ecuación (7.7) se puede poner:

$$\ln s - \ln s_0 = v t \quad (7.8)$$

$$\ln s/s_0 = v t \quad (7.9)$$

En la práctica el área  $s$  de la monocapa es proporcional a su longitud, ya que la anchura del marco que la contiene es constante. Basta con tomar sobre el papel de registro la relación  $L/L_0$  de las longitudes medidas a partir del origen (Fig. 7.4), expresándose entonces la velocidad por la relación:

$$v = -1/t \ln L/L_0 \quad (7.10)$$

Uno de los primeros dispositivos experimentales de medida utilizados con esta finalidad fue el diseñado por Dervichian (173), quien utilizó un aparato basado en el principio de la "cuba de Langmuir" adaptado particularmente a la cinética enzimática. Para ello, la cubeta que contiene la subfase está dividida en tres par-

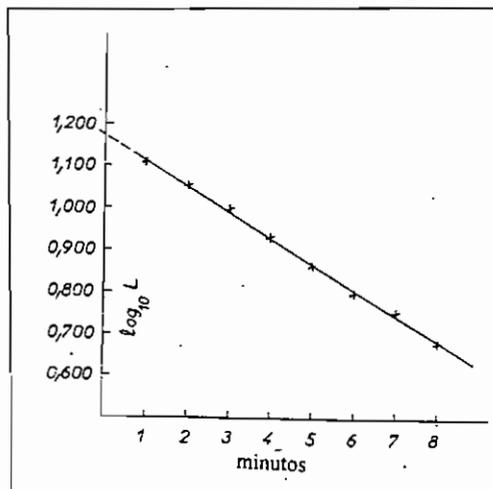


Fig. 7.4.- Variación del área de la monocapa en función del tiempo en el curso de la reacción. Puesto que el área es proporcional a la longitud de la monocapa (por ser la anchura constante), basta con trazar la variación del logaritmo de esta longitud  $L$  en función del tiempo.

(tomado de D.G. Dervichian. *Biochimic* 53, 25 (1971))

tes mediante dos barreras de teflon colocadas en todo lo ancho de la cubeta, perpendicularmente al fondo de la misma. Su altura es tal que quedan casi a ras de la superficie del agua (Fig. 7.5).

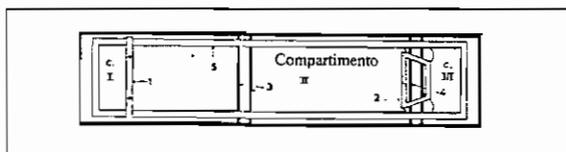


Fig. 7.5.- Esquema de la cubeta.

- 1.- Bandeleta de mica parafinada que actúa de "pistón" comprimiendo la monocapa.
- 2.- Pequeño cuadro que se desliza bajo la acción de la presión superficial.
- 3 y 4.- Barreras de teflón colocadas perpendicularmente al fondo de la cubeta.
- 5.- Cuadro de mica parafinada que flota sobre la superficie del agua y delimita los compartimientos.

(tomado de D.G. Dervichian, *Biochimic* 53, 25 (1971))

La monocapa se extiende al principio sobre una superficie mayor y luego se lleva al compartimento II justo antes de inyectar el enzima en el mismo, comenzando en este instante el estudio de la reacción. La presión ejercida por la monocapa en

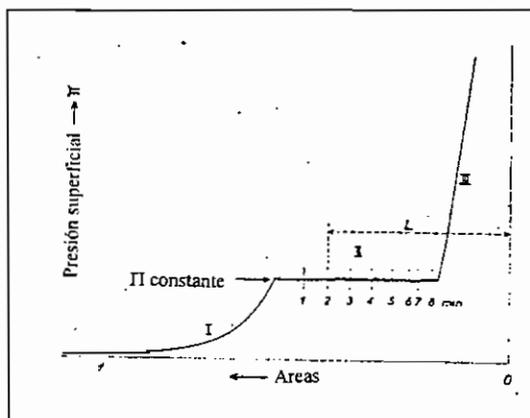


Fig. 7.6.- Mantenimiento de la presión superficial constante y variación del área ocupada por la monocapa durante el curso de la reacción.

(tomado de D.G. Dervichian, *Biochimic* 53, 25 (1971))

El enzima se inyecta bajo la superficie, en el compartimento II. La finalidad de las barreras 3 y 4 es doble: por una parte, impiden la difusión del enzima hacia los otros compartimientos y, por otra, delimitan un volumen más pequeño en el interior de la cubeta, lo que permite utilizar cantidades más pequeñas de enzima.

el momento de inyección del enzima debe mantenerse constante, para lo que, una vez comenzada la reacción, se debe ir comprimiendo la monocapa para mantener aquella en un determinado valor fijo. La sucesión de compresiones y paradas del pistón compresor se traducen en el gráfico por pequeñas oscilaciones alrededor de una recta paralela al eje de las áreas (Fig. 7.6). Para aclarar las ideas, se puede decir que se trata del equivalente en dos dimensiones (cambio del área) de la medida

del cambio de volumen en un gas, bajo la presión constante, en el curso de una reacción.

Una variante es la cubeta de reacción ideada por Verger y de Haas (174), formada por dos compartimentos, uno de los cuales actúa como reservorio de la monocapa (sustrato) y el otro como compartimento de reacción, estando ambos comunicados por un estrecho canal que permite el paso de la monocapa de uno a otro (Fig. 7.7). A medida que transcurre la reacción en el compartimento de la izquierda, originándose productos que se disuelven en la subfase, la parte de la monocapa (sustrato) que ha reaccionado es reemplazada por moléculas del filme procedentes del compartimento de la derecha. De este modo, se puede estudiar la reacción a presión superficial constante, permaneciendo también invariable la concentración de sustrato en el compartimento de reacción, por lo que se trata de un proceso cinético de "pseudo orden cero". En la Fig. 7.8 se muestra una representación típica del área superficial (descrito como porcentaje de sustrato no hidrolizado) en función del tiempo, cuando se utiliza una cubeta de orden cero como la que se está descubriendo. La velocidad de reacción se evalúa fácilmente a partir de la pendiente de la recta. Sin embargo, cuando se utiliza una cubeta de primer orden, como la de Dervichian, se debe acudir a una representación logarítmica, como se muestra en la parte izquierda de la Fig. 7.8.

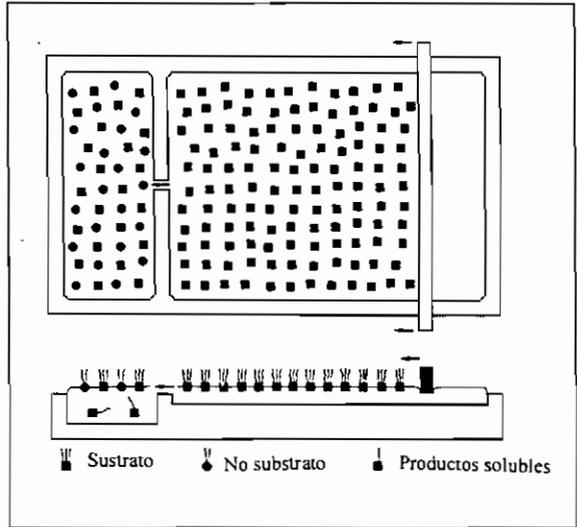


Fig. 7.7.- Principio de la cubeta de dos compartimentos, mostrando la distribución homogénea del sustrato (monocapa de lípido) sobre la superficie de ambos comportamientos y del reactivo (enzima), presente sólo en el de la izquierda.

(tomado de "Chemistry at Interfaces". F. Mc Ritchie. Academic Press, Inc. 1990)

Verger et al (175) propusieron un modelo simple de dos equilibrios sucesivos para describir la cinética enzimática de lípidos. El primer equilibrio implica la penetración reversible del enzima soluble en el agua, dentro de la interfaz ( $E \rightleftharpoons E^*$ ). Este

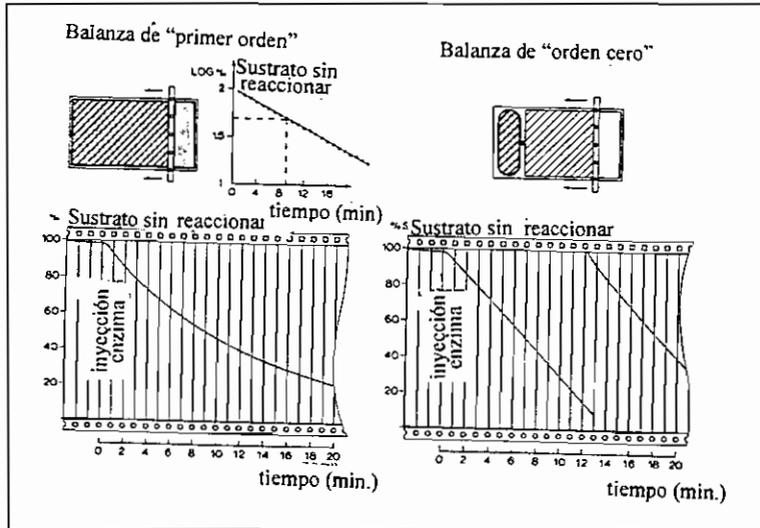


Fig. 7.8.- Comparación entre las medidas obtenidas con la "cubeta de primer orden" (izquierda) y la de "orden cero" de Verger-de Haas, (derecha)  
 (tomado de "Chemistry at Interfaces". F. Mc Ritchie. Academic Press, Inc. 1990)

equilibrio es seguido por una segunda etapa en la que una molécula de enzima se une a otra de sustrato formando un complejo intermedio, equivalente bidimensional del clásico equilibrio de Michaelis-Menten ( $E^*+S \rightleftharpoons ES^*$ ). Una vez formado el complejo  $E^*S$ , la siguiente etapa catalítica prosigue con la regeneración del enzima en la forma  $E^*$  y la liberación de productos, los cuales son solubles y difunden lejos de la superficie. Tanto la primera etapa como la segunda, o un cambio de conformación del enzima, pueden ser suficientemente lentos, de modo que limitan la velocidad de todo el proceso, provocando la existencia de un período inicial de inducción. Las experiencias de Pattus et al. (176) mostraron que el período de inducción es debido a la lenta penetración del enzima en la interfaz. Por lo general, para cada enzima existe una presión superficial característica por encima de la cual aquél no puede penetrar en el filme.

## 7.2.- Aplicaciones industriales

### 7.2.1.- Sistemas dispersos

Los sistemas dispersos, tales como suspensiones, disoluciones coloidales, espumas y emulsiones se caracterizan por poseer grandes interfases en pequeños volúmenes. Como consecuencia de ello, la formación y estabilidad de estos sistemas depende principalmente de la naturaleza y propiedades de la interfaz. Por ejemplo, según el tipo de emulsión (aceite en agua o agua en aceite) los surfactantes pueden actuar como estabilizadores o desestabilizadores.

En una emulsión, las gotas de un líquido se dispersan en el interior de otro en el que es inmiscible. Tal sistema es termodinámicamente inestable, puesto que cuando chocan las gotas, coalescen, disminuyendo la energía libre del sistema, como consecuencia de la disminución del área interfacial. Para reducir la velocidad de coalescencia es necesario adicionar al sistema un tercer componente: un surfactante o tensoactivo, cuyo objetivo es proporcionar una barrera de energía a la coalescencia, de magnitud tal que ésta no se lleve a cabo cuando chocan dos gotas. La magnitud de esta barrera de energía puede estimarse a partir de las isoterms  $\Pi$ -A de monocapas adsorbidas (177), que permite conocer el módulo de compresión superficial:  $C = -1/A (\partial A / \partial \Pi)_T$ , con cuyo valor se puede calcular la energía libre crítica para la coalescencia:

$$\Delta G^* = \int \Pi dA \quad (7.11)$$

siendo dA la disminución del área interfacial durante el proceso de coalescencia.

Existe una regla que permite predecir el tipo de emulsión: *“la fase en la que el estabilizador es más soluble en la fase continua”*. Esto puede visualizarse de la siguiente manera: cuando chocan dos gotas de una emulsión cuyo estabilizador es soluble en la fase dispersa, el mismo, adsorbido cerca del punto de contacto, es libre para desorberse y difundir dentro de las gotas. Esto causa una disminución de la barrera de energía, de modo que tiene lugar la coalescencia. Por otro lado, cuando el estabilizador es soluble en la fase continua, existe un impedimento para que el estabilizador adsorbido en el punto de colisión difunda, permaneciendo entonces en la interfaz, lo que da origen a un incremento de la presión superficial y, en consecuencia, de la barrera de energía.

De acuerdo con este modelo, un buen estabilizador es aquel que no se desorbe fácilmente y que, además, posea un módulo de compresión elevado. Por ello, filmes gaseosos de elevada compresibilidad (bajo módulo de compresión) son malos estabilizadores, tendiendo a actuar, más bien, como desestabilizadores. Una observación bien conocida es la de que la eficacia de los estabilizadores iónicos aumenta con la introducción de pequeñas cantidades de surfactantes no iónicos, debido a que la reducción del potencial eléctrico causa dos efectos beneficiosos: por un lado, provoca la disminución de la velocidad de desorción de las especies iónicas y, por otro, incrementa el módulo de compresión del filme.

### 7.2.2.- Catálisis

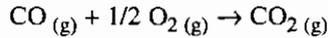
En la catálisis heterogénea, el catalizador es un sólido de gran área superficial (por ejemplo, 1-500 m<sup>2</sup>/g), llevándose a cabo la reacción en la interfaz sólido/líquido o sólido/gas. Con frecuencia, la elección del catalizador se ha llevado a cabo por procedimientos de ensayo y error, aunque es de esperar que la aplicación de la Química de Superficies al conocimiento de la superficie de los sólidos permita estudiar la catálisis con una base más científica.

La función del catalizador es la de disminuir la energía de activación de la reacción proporcionando un entorno apropiado para las especies reaccionantes. En términos físicos, el rasgo fundamental del catalizador sólido es el de forzar a los reactivos a adoptar una conformación molecular favorable para la reacción durante un determinado tiempo de residencia.

Es bien conocido que las superficies de los sólidos no son uniformes, de modo que existen zonas del mismo en las que la catálisis es más efectiva. En ciertos casos, las superficies catalíticas no están restringidas a sólidos macroscópicos, sino que pueden actuar como tales las macromoléculas o micelas, que establecen con el medio que les rodea interfases a pequeña escala, actuando como lugares específicos de reacción de pequeñas moléculas. Tal es el caso de los enzimas en reacciones en sistemas biológicos.

Las técnicas de monocapas pueden aplicarse al estudio de reacciones catalizadas por sólidos. Si, por ejemplo, se está interesado en reacciones que impliquen materiales grasos (que pueden actuar como reaccionantes con la superficie del sólido, o constituir ellos mismos el sólido que reacciona con otro reactivo), la extensión del material en monocapa puede clarificar la forma como reacciona.

Un ejemplo que ilustra la utilización de la Química Física de Superficies en el conocimiento del mecanismo de la reacción es el de la reacción catalítica:



que tiene su importancia práctica en el problema del control de los tubos de escape de los automóviles.

Una mezcla de CO y O<sub>2</sub> puede permanecer siglos sin que se observe reacción notable alguna, pero basta la adición de unos pocos miligramos de un catalizador sólido, tal como Pt, Pd, Rh, o Ir para que se produzca un mol de CO<sub>2</sub> por minuto.

Debido a que esta reacción ocurre entre especies adsorbidas sobre un sólido, lo primero que se requiere, para interpretar la misma, es conocer el comportamiento de adsorción y desorción de las especies individuales y del producto.

Utilizando diferentes técnicas, se comprobó que la adsorción del CO y O<sub>2</sub> puede describirse por medio de una ecuación-tipo de Langmuir, mientras que la velocidad de desorción obedece a la relación:

$$V_{\text{des}} = AC_{\text{máx}} \cdot \left[ \exp \cdot \left( -E_{\text{des}} / RT \right) \right] \theta \quad (7.12)$$

donde C<sub>máx</sub> es la concentración de saturación, A es el factor de frecuencia y E<sub>des</sub> es la energía de activación para la desorción.

Utilizando los valores apropiados, se comprobó que la etapa determinante de la reacción no es la de desorción del CO<sub>2</sub>, dependiendo la velocidad de reacción de la concentración superficial de CO y O<sub>2</sub>, esto es:

$$V_{(\text{CO}_2)} = K \cdot \left[ \exp \cdot \left( e^{-\frac{E}{RT}} \right) \right] \theta^{\text{O}} \theta^{\text{CO}} \quad (7.13)$$

Con todo, aún existen muchas cuestiones por resolver en el campo de la catálisis. Algunas de ellas son:

- 1) Posibilidad de modificar los tiempos de residencia de los reactivos para incrementar la afinidad catalítica.

- 2) Conocimiento de los metales de transición que presenten mejores acciones catalíticas.
- 3) Conocimiento de los mecanismos de desactivación de la catálisis.
- 4) Identificación de los lugares activos de los catalizadores.
- 5) Posibilidad de sintetizar catalizadores artificiales para reacciones específicas.

Las áreas más relevantes en las que la Química de Superficies puede contribuir a mejorar el conocimiento de la catálisis heterogénea son las siguientes:

- 1) Síntesis de "tamices" moleculares. Estos son aluminosilicatos cristalinos conteniendo canales en los que se inicia la reacción química. Se requiere mayor conocimiento para controlar el tamaño del poro y saber el mecanismo de la reacción dentro del mismo.
- 2) Necesidad de encontrar otros catalizadores para mejorar la calidad del agua y del aire. Un éxito en este campo han sido los catalizadores encontrados para la limpieza de los gases de escape de los automóviles.
- 3) Utilización de metales de transición finamente dispersados en procesos catalíticos de conversión de hidrocarburos y síntesis de amoníaco. Mejora de catalizadores para la conversión del nitrógeno atmosférico en fertilizantes y despolimerización del carbón para obtener hidrocarburos útiles.

### 7.2.3.- Control de la evaporación

Una de las primeras aplicaciones de las monocapas a gran escala, ha sido la posibilidad de reducir las pérdidas por evaporación de líquidos almacenados. En regiones áridas del Universo, las pérdidas de agua de los embalses por evaporación es un problema práctico de gran importancia. En determinadas circunstancias, la evaporación puede provocar un descenso del nivel de embalse de más de 30 cm por mes; si el embalse cubre una superficie de 40 Hectáreas, esto corresponde a una pérdida de más de 130.000 m<sup>3</sup> de agua. Es obvio que cualquier reducción de estas pérdidas, aunque sea pequeña, se traduce en una mejora considerable en el sistema de aporte de agua en regiones con serios problemas de abastecimiento. No es de extrañar, por lo tanto, que desde hace algún tiempo, a partir de 1924, se intente controlar la evaporación a base de monocapas insolubles (178-179).

La reducción de la evaporación del agua por este procedimiento presenta algunos problemas: la monocapa extendida no debe ser nociva ni para la vida acuática ni para el usuario; la extensión debe ser fácil y rápida y, puesto que el viento y la lluvia pueden ocasionar la ruptura de la monocapa una vez extendida, lo deseable es que el filme se reextienda rápidamente cuando colapsa. En cualquier caso, el material a extender no debe ser prohibitivo desde el punto de vista económico.

Los estudios experimentales en el laboratorio llegaron a la conclusión de que las sustancias más idóneas para evitar la evaporación eran los compuestos de larga cadena que originaban monocapas condensadas a temperatura ambiente. El alcohol cetílico (n-hexadecanol), que combina una alta resistencia con una presión de extensión de equilibrio elevada, ha sido muy estudiado con esa finalidad. Es importante una elevada presión de extensión de equilibrio porque el único procedimiento práctico para mantener una monocapa empaquetada sobre un reservorio es aplicar un exceso de sustancia formadora de monocapa, por lo que, si aquella es elevada, se evita la ruptura de la misma, además de impedir la entrada de impurezas que pueden reducir la resistencia a la evaporación.

Puesto que en la aplicación práctica debe ser más aconsejable sacrificar la resistencia de los filmes en favor de la extensión más rápida, o del menor coste, los estudios se han dirigido hacia otros compuestos que exhiben velocidades elevadas de extensión. Entre éstos, se han estudiado varios alcoholes sustituidos y aductos de óxido de etileno y alcoholes grasos (180) (181). También se han ensayado filmes mixtos, debido a que los materiales comerciales más económicos no son puros, sino mezclas.

Se ha sugerido (182) que compuestos de amonio cuaternario fluorados podrían actuar como agentes retardadores de la evaporación en el caso de líquidos orgánicos, aunque esta posibilidad no ha sido investigada profundamente.

## VIII.- APLICACIONES DE LOS FILMES DE LANGMUIR-BLODGETT

### 8.1.- Aplicaciones ópticas

Las primeras patentes de Katharine Blodgett (183-185) se refieren a las aplicaciones de los filmes LB para reducir la reflexión de las superficies de vidrio, utilizando para ello filmes “*esqueletonizados*” de araquidato de cadmio con un espesor de cuarenta capas. Estos filmes se obtienen a partir de una disolución de esta sal a  $\text{pH}=5,7$ , de forma que están constituidos por un 50% de araquidato de cadmio y un 50% de ácido araquídico. Cuando un filme de este tipo se sumerge en benceno durante unos cinco minutos y se retira a continuación, se produce un cambio sustancial en el aspecto del mismo, ya que el benceno disuelve en parte el ácido araquídico, quedando un esqueleto de araquidato en el que el aire rellena los espacios que antes ocupaba el ácido araquídico. Un filme de estas características posee prácticamente el mismo espesor que el original, pero su índice de refracción es mucho menor, presentando en este caso un valor de 1,25, que es aproximadamente la media de los índices de refracción del vidrio y del aire. Tal filme presenta, además, un espesor muy uniforme (igual a un cuarto de la longitud de onda de la luz incidente) y una absorción y dispersión de luz casi despreciable. Para justificar su aplicación como películas antirreflejantes, Blodgett escribe: *“Cuando se realiza la lectura, en un aparato de medida, con frecuencia, resultan molestos los reflejos de luz que se originan en el cristal del instrumento. Tales reflexiones dificultan la lectura porque deslumbran u oscurecen la visión del observador. Esta dificultad puede eliminarse sustancialmente gracias a mi invento, recubriendo la superficie interior y exterior del cristal de visión con el filme esqueletonizado, y puede aplicarse con igual ventaja en cualquier situación o dispositivo que implique el uso de una ventana de visión. Ejemplos particulares que pueden ser enumerados comprenden las esferas de los relojes, las lentes de las gafas, las ventanas de los escaparates, los cristales de los automóviles, los cristales de los cuadros de pintura, vitrinas, y otros por el estilo. También tiene utilidad en conexión con otros instrumentos ópticos, tales como telescopios, binoculares, microscopios, aparatos espectrográficos y otros instrumentos de laboratorio. En muchos de estos aparatos la existencia de reflexiones constituye la principal limitación de su sensibilidad. En consecuencia, la eliminación de este factor, utilizando*

*mi invento, hará posible un avance general de las artes ópticas”.*

El hecho real es que la utilización de multicapas de ácidos grasos como anti-reflejantes no tuvieron éxito comercial debido a que son blandas y fácilmente deteriorables. Por ello, los recubrimientos antirreflejantes son a base de otros materiales, aunque los principios sobre los que se basan son los mismos.

Otra de las aplicaciones de las multicapas LB es la de permitir la medida del espesor de los filmes. Si se deposita sobre un sustrato adecuado una multicapa de un determinado espesor, se observa que posee un color nítido, como consecuencia de las interferencias producidas en las ondas de luz reflejadas por las capas extremas del filme (186). Al variar el espesor de las capas, cambia el color de las mismas. Este es el fundamento del “calibre de escalones” patentado por Blodgett (187) y comercializado por **General Electric Company** (Fig. 8.1), cuyas aplicaciones describe Blodgett de la siguiente manera:

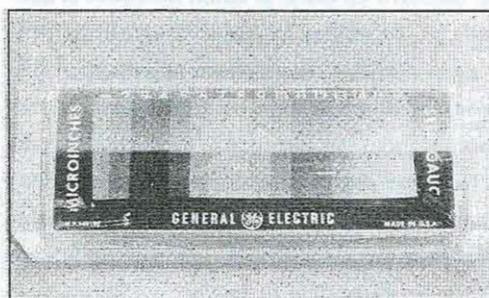


Fig. 8.1.- “Calibre de escalones” constituido por capas de estearato de bario. Parte superior: diagrama esquemático.

(tomado de “Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces”. G.L. Gaines Interscience Publ. 1966)

*“Para llevar a cabo mi invento, utilicé una placa de vidrio recubierta de estearato de bario escalonada en espesores conocidos para formar un calibre. Cuando se quiere determinar el espesor de un filme, se expone éste a la acción de la luz y se compara con el del calibre, deduciendo el espesor de aquel a partir del que presenta el escalón del calibre que posee el mismo color que el del filme”.*

La llegada de las **comunicaciones por fibra óptica**, que operan generalmente en la región de longitud de onda de 1 a 3  $\mu\text{m}$ , ha provocado la necesidad de utilizar ciertos dispositivos que requieren materiales con comportamiento no lineal; esto es, que las propiedades del mismo cambien con la intensidad de la señal. En este caso, la polarización macroscópica  $P$  de un sólido, comprendiendo muchas moléculas individuales, viene expresada por:

$$P = P_0 + \chi_{(1)}E + \chi_{(2)}E^2 + \chi_{(3)}E^3 + \dots \quad (8.1)$$

donde  $P_0$  es constante,  $E$  es el campo aplicado y  $\chi_{(1)}$ ,  $\chi_{(2)}$  ... las susceptibilidades de primer orden, segundo orden, etc. La susceptibilidad  $\chi_{(2)}$  es responsable de fenómenos no lineales tales como el efecto Pockels, conociéndose los mismos como de doble frecuencia o generación de segundo armónico.

A nivel molecular, una molécula colocada en un campo eléctrico experimenta una polarización, medida por el momento dipolar  $\mu$ ; su relación con  $E$  está expresada en términos de la polarizabilidad lineal,  $\alpha$ , y de las hiperpolarizabilidades  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... Así:

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (8.2)$$

Las moléculas orgánicas de compuestos conjugados poseen electrones  $\pi$ , los cuales, en ciertas circunstancias, están deslocalizados en la molécula y contribuyen considerablemente a las polarizabilidades moleculares. Debido a esto, algunos materiales orgánicos exhiben los mayores coeficientes de susceptibilidad no lineales, si se comparan con los de dieléctricos inorgánicos. No obstante, una consecuencia importante de la simetría del cristal es que, en materiales que poseen centro de simetría, el segundo coeficiente de susceptibilidad  $\chi_{(2)}$ , es cero. En consecuencia, no deben esperarse efectos ópticos no lineales de segundo orden en multicapas de tipo Y, en las que las moléculas poseen una orientación cabeza-cabeza, cola-cola. Por el contrario, procesos de segundo orden han sido observados en filmes de tipo Z, con orientación de cabeza-cola, si bien estas capas no son siempre de alta calidad. Por ello, se están realizando estudios para conseguir depósitos con capas alternantes de un colorante activo que posea un elevado coeficiente de segundo orden y una capa inerte de moléculas separadoras, por ejemplo, de araquidatos o estearatos (188).

La generación del tercer armónico no requiere una estructura con centro de simetría, por lo que puede observarse en filmes de tipo Y.

La susceptibilidad no lineal de primer orden,  $\chi_{(1)}$ , es elevada en polidiacetilenos, existiendo un importante número de investigaciones acerca de las propiedades ópticas no lineales de las multicapas de este material (189-190). Estos polímeros han sido incorporados a las guías de onda, para lo cual se ha formado primero una monocapa del monómero en una balanza de superficies, polimerizando después la misma por irradiación con luz ultravioleta. El filme se deposita a continuación sobre una rejilla de plata fabricada sobre un soporte de cuarzo hasta obtener multicapas de 5000 Å de espesor. Este filme actúa como una guía de onda planar atrapando la energía de

la onda incidente. El requisito del filme para conducir las ondas es el de poseer un índice de refracción superior al de los materiales adyacentes, de modo que la luz propagada en el interior del filme incida sobre los bordes del mismo, encontrándose allí con un material de menor índice de refracción y experimentando la reflexión total interna en ambas interfases. Si el filme es de suficiente espesor como para que tenga lugar una interferencia constructiva de la onda que se propaga a su través, la propagación de la misma estará limitada sólo por su absorción o por la dispersión debida a defectos e imperfecciones. Debe recordarse que variando el índice de refracción y el espesor del filme, es posible seleccionar el medio que transporte la mayor energía.

Las primeras experiencias de guía de ondas formadas por filmes LB se deben a Pitt y Walpita (191) y a Columbini y Yip (192), que utilizaron sales de ácidos grasos iluminadas por láseres de He-Ne. Swalen et al. (193) y Novak (194) ampliaron estas investigaciones estudiando los efectos del pH de la subfase, espesor del filme y longitud de onda. Utilizando las condiciones óptimas, Novack señala una atenuación (pérdida de dispersión) de  $3 \text{ dB} \cdot \text{cm}^{-1}$  para filmes de 300 nm de espesor. Los resultados más impresionantes se obtuvieron utilizando filmes LB de polímeros (195), en cuyo caso la atenuación fue sólo de  $1,1 \text{ dB} \cdot \text{cm}^{-1}$  con filmes relativamente gruesos.

La incorporación de capas delgadas de materiales orgánicos en guías de onda ha sido de particular interés para los que trabajan en el campo de la óptica no lineal. La llegada de la comunicación por fibra óptica ha generado la utilización de unidades compactas de proceso de la señal sobre efectos ópticos no lineales, tales como la variación del índice de refracción con la intensidad del campo eléctrico u óptico.

La óptica de las guías de onda está dominada actualmente por el niobato de Litio ( $\text{Li Nb O}_3$ ), que es el mejor de los materiales inorgánicos que, en conjunto, son muy poco satisfactorios. Por ello, se está realizando un importante esfuerzo de investigación para encontrar materiales alternativos que permitan una mejor conducción de la radiación, dirigiéndose los pasos hacia materiales orgánicos por el hecho de que la "ingeniería molecular" facilita que las propiedades ópticas no lineales sean controladas y optimizadas. De esta forma, los parámetros importantes se localizan en la estructura, en lugar de depender de la técnica de procesado.

El valor de  $\chi_2$  para el niobato de Litio es aproximadamente  $1,4 \times 10^{-8}$  u.e.s., mientras que el de fosfato monopotásico, es de  $2 \times 10^{-9}$  u.e.s. Muchos materiales orgánicos exhiben coeficientes muchomayores que éstos. Por ejemplo, el metil (2,4 dinitrofenil) aminopropanoato (MAP) posee un valor de 2,8 veces mayor que el del niobato de Litio. En el caso de filmes LB de hemocianina /nitroestilbeno, el coeficiente

de segundo armónico es cinco veces superior al de  $\text{LiNbO}_3$ . En este compuesto, la raíz cuadrada de la intensidad del coeficiente aumenta linealmente con el número de bicapas depositadas.

Con el fin de cumplir los requisitos de estabilidad térmica, mecánica y química, necesarios en el campo de la optoelectrónica, se han hecho serios intentos para desarrollar un nuevo grupo de compuestos carentes de centro de simetría a base de complejos de compuestos orgánicos con metales de transición. La complejación de un grupo organo rutenio con una molécula de ciano fenilo conduce a una excelente monocapa o multicapa con elevada hiperpolarizabilidad.

Una de las ventajas de los filmes LB en el campo de la óptica no lineal es que pueden recubrir toda la fibra óptica a lo largo de su extensión.

## 8.2.- Otras aplicaciones

### 8.2.1.- Células solares y fotovoltaicas

Los ejemplos anteriores constituyen sólo una pequeña parte del amplio campo de aplicaciones posibles de los filmes LB que se están investigando actualmente.

Los dispositivos piroeléctricos responden a la velocidad de cambio de la temperatura, más que al cambio en sí de esta magnitud, por lo que tienen aplicación potencial en técnicas infrarrojas. La respuesta de un sistema de esta naturaleza es aproximadamente proporcional al inverso del espesor del filme piroeléctrico. Una velocidad de modulación de 25 Hz requiere un espesor de 0,5  $\mu\text{m}$ . Puesto que las propiedades piroeléctricas de los materiales inorgánicos desaparecen a este orden de espesor, los filmes LB podrían ser los materiales alternativos adecuados.

Frecuentemente, una simple monocapa conteniendo grupos funcionales apropiados puede alterar fuertemente las propiedades del material sobre el que se encuentra depositada. Esto es particularmente interesante en el caso de semiconductores, en los que las concentraciones (relativamente bajas) de transportadores de carga son influenciadas en gran extensión por la presencia de otras especies presentes en la monocapa. Naturalmente, existen otros procedimientos, además de la técnica de filmes LB, para depositar monocapas de compuestos orgánicos o inorgánicos sobre semiconductores. Sin embargo, la experiencia ha mostrado que si se utilizan procesos tales como evaporación, chisporroteo o crecimiento a partir de un plasma, se ori-

gina una capa dañada que invariablemente domina las características eléctricas de la unión así formada. Sin embargo, el depósito de filmes LB elimina estos problemas.

Una de las aplicaciones de estas estructuras, conocidas como estructuras metal-aislante orgánico-semiconductor (MIS), es un dispositivo utilizado para la medida de la concentración del óxido nitroso (196), a base de un filme constituido por ocho monocapas de ftalocianina depositado sobre un semiconductor. La corriente de saturación de este dispositivo es una función lineal de la concentración del gas.

Otra aplicación es la célula solar (197). La inserción de un filme LB aislante entre el electrodo metálico y el semiconductor responsable de la fotocorriente, incrementa el fotovoltaje del circuito de la célula y si el aislante posee un espesor adecuado, no se observa ninguna reducción en la fotocorriente. El papel exacto de la capa interfacial depende de muchos factores, tales como su espesor y la cantidad de carga fija que introduce en la estructura de la unión. Por efecto de la iluminación, se moviliza en la superficie del semiconductor un exceso de portadores de carga y algunos de éstos se dirigen a través del aislante (filme LB) hacia el metal, produciendo una densidad de corriente  $J$ . Si  $F$  es la energía de salida por unidad de área,  $V$  el voltaje del circuito y  $P$  el factor de carga, el rendimiento de la célula fotovoltaica solar puede expresarse en la forma:

$$\eta = VJF/P$$

Un incremento de  $V$  produce una mejora del rendimiento, siempre que la introducción de la capa interfacial no reduzca los valores de  $J$  y  $F$ .

El valor de la fotocorriente viene determinado por la difusión de los transportadores de carga minoritarios desde la región neutra del semiconductor hacia la región de conexión con el electrodo metálico. La monocapa incorporada en esta región introduce una resistencia muy acusada hacia la mayoría de los transportadores de carga, en relación con la que ofrece a los transportadores minoritarios generados por la luz. De esta forma, la capa interfacial reduce la corriente oscura de la célula, sin afectar a la fotocorriente. No obstante, por encima de un cierto espesor de la capa, se introduce una resistencia adicional que reduce el valor de  $J$ . En consecuencia, se requiere un espesor óptimo de filme aislante para obtener la máxima eficacia de la célula solar. Por ejemplo, en la estructura electrodo de oro-monocapa de esteato de cadmio-semiconductor de telurio de cadmio, la presencia de la monocapa

incrementa el valor de  $V$ , sin modificar  $J$  ni  $P$ . Sin embargo, la adición de dos monocapas más, reduce la densidad de corriente.

### 8.2.2.- Electroluminiscencia.

Otro campo de aplicación es el uso de los filmes LB como capas activas en sistemas electroluminiscentes. Las primeras noticias (198-199) de la emisión de luz a partir de filmes LB se refieren a compuestos aromáticos, del tipo de derivados del antraceno o con cadenas hidrofóbicas cortas, depositados en forma de multicapas, que exhiben una fuerte electroluminiscencia azul que decae con el tiempo, debido probablemente a una degradación del antraceno. De acuerdo con lo anterior, es posible construir un dispositivo electroluminiscente a base de un diodo MIS que incorpore un filme LB. Tal dispositivo fue concebido por Roberts y colaboradores (200) empleando monocapas de ftalocianina depositada sobre un semiconductor tipo N de Galio impurificado con Fósforo. Una curva típica de la electroluminiscencia producida se muestra en la Fig. 8.2, en donde se observa que la máxima eficacia se obtiene utilizando un espesor aproximado de 21 nm, exactamente el valor al cual se reduce la fotocorriente del circuito en una célula solar construída con los mismos materiales. Ambos fenómenos dependen de la capacidad de los transportadores de carga minoritarios para atravesar el filme semiconductor.

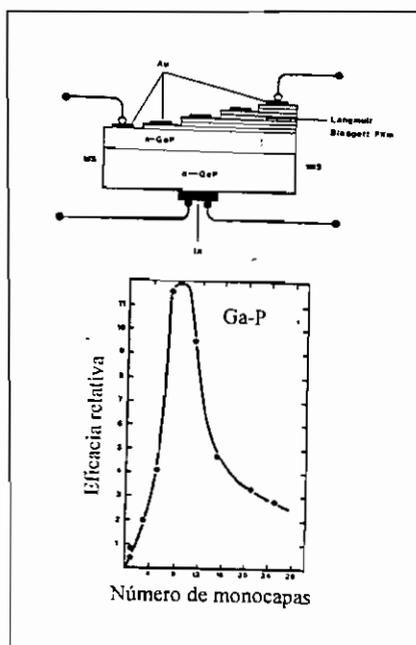


Fig. 8.2.- Eficacia de la electroluminiscencia en función del número de monocapas de ftalocianina depositadas sobre un semiconductor tipo n de Galio impurificado con Fósforo.  
(tomado de "Langmuir-Blodgett Films". Ed. Gareth Roberts. Plenum Press, New York, 1990)

El éxito alcanzado con el sistema modelo Ga P que se acaba de describir, ha hecho que se investigue el comportamiento de compuestos del Grupo II-VI. Utilizando el mismo principio, se ha observado por primera vez emisión de luz azul

a temperatura ambiente a partir de la estructura MIS basada en un semiconductor Zn-Se con un filme de derivados de la ftalocianina (201).

### 8.2.3.- Sensores y Transductores

Desde un punto de vista instrumental, el procedimiento de actuación de los detectores químicos o bioquímicos comprende tres etapas. La primera supone el reconocimiento: en un dispositivo ideal existiría un mecanismo de llave cerradura gobernado por una interacción específica entre una molécula y la superficie detectora. Segundo, el proceso de unión debe provocar un cambio detectable de algún parámetro físico. Finalmente, se requiere un transductor adecuado para convertir el cambio en una señal observable. Además, para que un sistema de estas características sea práctico, se deben satisfacer otros requisitos, sin olvidar el bajo coste y la fiabilidad. Así, es importante que la superficie sensora muestre una autorregeneración y recalibración después de la exposición a la magnitud física que va a ser detectada, para lo que se necesitan respuestas rápidas y tiempos de recuperación pequeños. Utilizando capas monomoleculares se puede evitar la formación de procesos de difusión que con toda seguridad alargan el tiempo de interacción. Los filmes LB poseen una ventaja adicional, derivada de su elevada relación área superficial/volumen.

El primer detector que incorpora un filme LB fue descrito por Baker et al. (202), consistente en una superficie conductora conteniendo ocho monocapas de ftalocianina de cobre, que permite la detección de partes por millón de  $\text{NO}_2$ . Tal sustancia orgánica, al igual que las porfirinas, interacciona fuertemente con poderosos aceptores de hidrógeno, tales como  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  y  $\text{I}_2$ , de modo que, como consecuencia de la interacción, se introducen en el sistema transportadores adicionales de carga que aumentan la conductividad. Estudios posteriores han demostrado también el cambio de conductividad que se origina cuando los complejos de mesoporfirina IX y tetraarilporfirina se exponen al  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SH}_2$  y  $\text{CO}$ . La conductividad se incrementa en varios órdenes de magnitud, si bien los tiempos de respuesta resultaron ser demasiado largos, debido probablemente a los defectos existentes en los filmes a base de 25 monocapas de espesor.

Los cuantos de luz de las ondas electromagnéticas que se producen en la interfaz de un metal con un dieléctrico reciben el nombre de "plasmones" superficiales, los cuales se pueden excitar por diferentes métodos, aunque el más popular es el que utiliza la técnica de reflexión de fotones. Cambiando el ángulo de incidencia de la luz y monitorizando la luz reflejada de la superficie del metal se puede observar que

cuando se alcanza la condición de resonancia existe una considerable reducción de la reflexión de la luz, debido a la absorción de plasmones. El ángulo al que tiene lugar la resonancia depende de la longitud de onda usada y del índice de refracción del vidrio, aunque suele ser del orden de  $43^\circ$ , es decir, superior al ángulo crítico. Este ángulo disminuye a medida que aumenta el número de monocapas orgánicas depositadas sobre la superficie reflectante y así en el caso de una superficie de plata recubierta con diferente número de monocapas de dimetil araquidato de cadmio, el ángulo pasa de  $44^\circ$ , cuando no existe ninguna monocapa, a  $41,5^\circ$  cuando existen 7 monocapas depositadas.

Al exponer un dispositivo de este tipo a la acción de un vapor o de un gas aceptor de electrones, se detecta su presencia por el cambio de la condición de resonancia que acompaña a la adsorción del vapor, cambio que se mide por la variación de reflexión causada por el vapor cuando el detector está situado en su posición de mínima reflexión.

Este procedimiento de detección se ha utilizado en el caso de óxidos de nitrógeno,  $\text{NO}_x$ , empleando un filme LB de ftalocianina sustituida (203). También se ha detectado el gas anestésico halotano utilizando un polímero de glicol depositado sobre silicio (204).

Otra aplicación de los filmes LB es su utilización como **sensores electroacústicos** en la detección de gases: cuando se añade o elimina materia a un elemento vibratorio, cambia su frecuencia de resonancia. Este fenómeno ha sido usado para la determinación de masas, utilizando un resonador de cuarzo piezoeléctrico. Del mismo modo, la absorción de un gas introduce un cambio finito en la masa de una capa sensora depositada sobre un cristal de cuarzo piezoeléctrico, cambiando su frecuencia de resonancia, lo que permite conocer la cantidad de gas. El cambio de frecuencia es proporcional al número de capas depositadas, como sucede en el caso de filmes de piridinio TCNQ (205).

Ross y Roberts (206) han discutido la respuesta al amoníaco y al sulfuro de hidrógeno de cristales de cuarzo recubiertos con filmes LB de ácido  $\alpha$ -tricosenoico y de ftalocianina. En todos los casos, el recubrimiento responde reversiblemente a la presencia de gases a temperatura ambiente, siendo el límite de detección del orden de 1 ppm. El filme de ácido tricosenoico es más sensible al sulfuro de hidrógeno que al amoníaco, encontrándose lo contrario en el caso de la ftalocianina.

Muchos grupos de investigadores están intentando construir **biosensores** específicos del tipo antígeno-anticuerpo o llave-cerradura, en los que los filmes LB

actúan como matrices del huésped. Así, moléculas del enzima glucosa oxidasa (GOD) se adsorben sobre la superficie hidrofílica de una monocapa de araquidato de cadmio depositada sobre un soporte adecuado (207), de modo que en este detector de glucosa la corriente originada es proporcional a la concentración de glucosa, sin que se presente una corriente de saturación a elevadas concentraciones.

Muchos otros biosensores dependen de la unión específica que se establece entre las moléculas de proteínas y el sensor. Por ejemplo, se necesitan receptores embebidos en lípidos o filmes de polímeros para actuar como sensores de una determinada señal (208). Las inmunoglobulinas son de particular interés, puesto que pueden utilizarse para detectar los correspondientes antígenos con una gran selectividad y sensibilidad. Los enzimas inmovilizados son muy utilizados en ciertos procesos bioquímicos y tecnológicos. Algunos grupos de investigación están intentando reconstruir receptores purificados a base de delgados filmes orgánicos, principalmente de bicapas lipídicas. Por ejemplo, el receptor acetilcolina es incorporado en bicapas en sistemas piezoeléctricos apropiados, actuando como un biosensor específico para los agentes del nervio.

### **8.3.- Resumen**

En este capítulo se ha intentado resumir muchos de los artículos y trabajos de investigación orientados a la aplicación de los filmes LB. Se constata en la mayoría de los casos que las monocapas se han utilizado simplemente como sustituyentes de materiales inorgánicos y que se han realizado pocos esfuerzos para optimizar propiedades de las moléculas utilizadas. Los trabajos publicados no se han ocupado con demasiada frecuencia de problemas de difícil resolución y raramente prestaron la suficiente atención a otros problemas tales como la reproductibilidad de los resultados, la estabilidad de los materiales o la caracterización de las multicapas, etc. Por contra, se ha puesto más énfasis en resaltar la ilusión y el porvenir del trabajo en este campo interdisciplinar, con el fin de encontrar investigadores dispuestos a participar en el proyecto y atraer a patrocinadores del mismo. A este respecto cabe señalar que a partir de 1980, en Inglaterra ha habido una serie de iniciativas gubernamentales encaminadas al desarrollo de los filmes LB, y muchos otros países han decidido reservar ayudas financieras con este mismo objetivo. Ello se debe en gran medida al

hecho de que la ex-Primer Ministra, Miss Thatcher, antes de dedicarse a la política, fue investigadora en el campo de las monocapas de Langmuir.

Los filmes orgánicos delgados son generalmente más frágiles que sus semejantes inorgánicos, por lo que se necesita realizar un considerable esfuerzo para mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas, así como su estabilidad química, si se desea que constituyan una alternativa comercial a los materiales inorgánicos. En este sentido, se debe explorar la posibilidad de utilizar productos resultantes de reacciones de entrecruzamiento (“*cross-linking*”), o eliminación de grupos laterales frágiles. En algunos casos, quizá, sea apropiado usar una combinación de técnicas de depósito, que incluyan una modificación química del filme transferido. Los materiales orgánicos se han utilizado con éxito en aplicaciones de alta tecnología, pero sólo en situaciones que ofrezcan una ventaja definitiva en comparación con los materiales inorgánicos. Siendo realistas, este hecho demuestra las reducidas posibilidades de los filmes LB, y la necesidad de que el diseño de estas estructuras implique claramente una aproximación multidisciplinar, requiriendo la contribución de físicos, fisicoquímicos, químicos orgánicos, científicos coloidales y de fenómenos superficiales, biólogos, e ingenieros.

Con toda seguridad, el futuro de los filmes LB debe residir en el diseño de estructuras que realicen nuevas funciones. Por ello, es necesario sustentar el esfuerzo para mantener el presente nivel de investigación en ésta área, debido a que con toda seguridad emergerá una ciencia experimental a partir de los estudios de las monocapas de Langmuir y de las multicapas de Langmuir-Blodgett. A este respecto, es interesante recordar las palabras de Irving Langmuir que figuran en una película filmada en 1937 para conmemorar la concesión del Premio Nobel en 1932: *“Con la finalidad de averiguar la naturaleza de las fuerzas que mantienen a las moléculas en la superficie, se comenzó por estudiar la extensión de aceites sobre agua, llegándose a alcanzar muy pronto el conocimiento del origen de tal extensión, así como la consecución de métodos precisos de medida del tamaño y forma de las moléculas. Estos hechos ilustran la idea de que experimentos que comienzan, quizá, por diversión o para satisfacer la curiosidad científica, conducen finalmente a resultados útiles, inesperados, en campos que no habían sido previstos”*.

He dicho.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- D. Tabor - J. Colloid Interface Sci. **75**, 240 (1980).
- 2.- A.L. Oppenheim - "*Ancient Mesopotamia- Portrait of a Dead Civilisation*". Univ. of Chicago Press, Chicago, 1964.
- 3.- G.D. Fulford - Isis. **59**, 158 (1968).
- 4.- B. Franklin - Philos. Trans. R. Soc. London. **64**, 445 (1774).
- 5.- Chamber's Journal, 25 (1860); 511, 811 (1878); 479 (1879); 140 (1883).
- 6.- C.F. Gordon Cumming - "*From the Hebrides to the Himalaya*" (2 vols). Vol 1, p. 347, Sampson Low, Marston, Searl and Rivington. London (1876).
- 7.- J. Shields. a) British Patent 3490 (1879); b) British Patent 1112 (1882).
- 8.- "*Hansard's Parliamentary Debates*", 3rd Series. Vol 273, cols 6-13. Cornelius Buck, London (1882).
- 9.- "*The Daily Free Press*", Aberdeen, 5 December 1882.
- 10.- "*Board of Trade Journal*". **1**, 211 (1886).
- 11.- J. Aitken - Proc. R. Soc. Edinburgh. **12**, 56 (1882-4).
- 12.- Lord Rayleigh - Proc. Lond. Math. Soc. **10**, 4 (1879).
- 13.- Lord Rayleigh - Proc. R. Soc. London. **28**, 406 (1879).
- 14.- Lord Rayleigh - Proc. R. Soc. London. **34**, 130 (1882).
- 15.- Lord Rayleigh - Proc. R. Soc. London. **47**, 281 (1890).
- 16.- Lord Rayleigh - Proc. R. Soc. London. **47**, 364 (1890).
- 17.- Lord Rayleigh - Proc. R. Soc. London. **13**, 85 (1890).
- 18.- Lord Rayleigh - Proc. R. Soc. London. **48**, 127 (1890).
- 19.- Lord Rayleigh - Philos Mag. **30**, 386 (1890).
- 20.- A. Pockels. Nature (London). **43**, 437 (1891).
- 21.- C.H. Gills, S.D. Forrester, G.G. Roberts- en "*Langmuir-Blodgett Films*", Ed. Gareth Roberts. Plenum Press. New York. Chap. 1, pp. 1-15. (1990).
- 22.- A. Pockels. Nature (London). **46**, 418 (1892).
- 23.- A. Pockels. Nature (London). **48**, 152 (1893).

- 24.- Lord Rayleigh - Philos Mag. **48**, 321 (1899).
- 25.- H. Devaux - Proc. verb Soc. Phys. Nat. Bordeaux, 19 Nov; 3 Dec 1903; 7 Jan, 14 Apr 1904; 28 Mar 1912.
- 26.- H. Devaux - Ann. Rep. Smithsonian Inst. 261 (1913).
- 27.- W.B. Hardy - Proc. R. Soc. London. Ser. A. **86**, 610 (1912); **88**, 303 (1913).
- 28.- W.B. Hardy - Collected Scientific Papers. **508**, 550, Cambridge Press (1939).
- 29.- A. Marcelin - Ann. Phys. **1**, 19 (1914).
- 30.- I. Langmuir, en "*The Collected Works of Irving Langmuir*", Volumes 1-12 (C.G. Suits y H.E. Way, eds), Pergamon Press, London (1961).
- 31.- I. Langmuir - J. Am. Chem. Soc. **37**, 1139 (1915); **38**, 2221 (1916); **40**, 1361 (1918).
- 32.- I. Langmuir - J. Am. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).
- 33.- I.F. Homfray - Proc. R. Soc. London. Ser. A. **84**, 99 (1910).
- 34.- I. Langmuir - Trans. Faraday Soc. **15**, 62 (1920).
- 35.- K.B. Blodgett - J. Am. Chem. Soc. **57**, 62 (1935).
- 36.- G.L. Gaines, Jr. Proc. 1st. International Conference on Langmuir-Blodgett Films (G.B. Roberts and C.W. Putt, eds). Thin Solid Films **99** (1983).
- 37.- K.B. Blodgett - Phys. Rev. **51**, 964 (1937).
- 38.- I. Langmuir; V.J. Schaefer - Chem. Rev. **24**, 181 (1939).
- 39.- N.K. Adam - en "*The Physics and Chemistry of Surfaces*". Oxford University Press. London. (1941).
- 40.- N.K. Adam; D.G. Stevenson - "*Detergent Action*". Endeavour. **12**, 25 (1953).
- 41.- N.K. Adam - "*Principles of Water-Repellency*" in "*Waterproofing and Water-Repellency*". J.L. Moilliet, Ed. p. I. Elsevier, Amsterdam. 1963.
- 42.- N.K. Adam - "*Principles of Penetration of Liquids into Solids*". Disc. Faraday Soc. **3**, 5 (1948).
- 43.- N.K. Adam - en "*Physical Chemistry*". Claredon Press, Oxford. 1956.
- 44.- W.D. Harkins - en "*The Physical Chemistry of Surface Films*". Reinhold Publ. New York. 1952.
- 45.- W.D. Harkins; E.C. Humphery - J. Am. Chem. Soc. **38**, 228 (1916).

- 46.- W.D. Harkins; E.C. Humphery - J. Am. Chem. Soc. **38**, 236 (1916).
- 47.- W.D. Harkins; E.C. Humphery - J. Am. Chem. Soc. **38**, 242 (1916).
- 48.- W.D. Harkins; F.E. Brown - J. Am. Chem. Soc. **38**, 246 (1916).
- 49.- T.W. Richards; L.B. Combs - J. Am. Chem. Soc. **37**, 1656 (1915).
- 50.- T.W. Richards; E.K. Caver - J. Am. Chem. Soc. **43**, 827 (1921).
- 51.- D.G. Dervichian - Annals de Physique. **8**, 361 (1937).
- 52.- D.G. Dervichian - J. Chem. Phys. **7**, 931 (1939).
- 53.- W.D. Harkins; A. Fellman, A - J. Am. Chem. Soc. **44**, 2665 (1922).
- 54.- W.D. Harkins - J. Chem. Phys. **9**, 552 (1941).
- 55.- W.D. Harkins - en "*The Physical Chemistry of Surface Films*". Reinhold Publ.Corp. New York. pp. 44-45 (1952).
- 56.- D.G. Dervichian - Nature. **144**, 629 (1939).
- 57.- D.G. Dervichian - J. Chimie. Physique. **37**, 110 (1940).
- 58.- H.J. Trurnit - J. Colloid Sci. **15**, 1 (1960).
- 59.- S. Stallberg; T. Teorell - Trans. Faraday Soc. **35**, 1413 (1939).
- 60.- D.G. Dervichian - en "*Techniques de Laboratoire*". Tomo I. Fasc.II, p. 761 (1963).
- 61.- P. Fromherz - Rev. Sci. Instrum. **46**, 1380 (1975).
- 62.- R. Verger; G.H. Haas - Ann. Rev. Biophys. Bioeng. **5**, 77 (1976).
- 63.- J.T. Davies; E.K. Rideal - en "*Interfacial Phenomena*". Academic Press. New York. 1961.
- 64.- J.F. Chambers - Australian J. Chem. **16**, 180 (1963).
- 65.- I. Langmuir; V.F. Schaeffer - J. Am. Chem. Soc. **59**, 2400 (1937).
- 66.- V.F. Schaeffer - J. Phys. Chem. **42**, 1089 (1938).
- 67.- W.D. Harkins; J.G. Kirkwood - J. Chem. Phys. **6**, 53 (1938).
- 68.- N.W. Tschoegel - Kolloid Z. **181**, 19 (1962).
- 69.- L. Fourt; W.D. Harkins - J. Phys. Chem. **6**, 53 (1938).
- 70.- G. Gabrielli; G.G.T. Guarini; E. Ferroni - J. Colloid Interface Sci. **54**, 424 (1976).
- 71.- W.D. Harkins; T.F. Young; E. Boyd - J. Chem. Phys. **8**, 954 (1940).

- 72.- I. Langmuir - J. Am. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).
- 73.- R.H. Aronov, L. Witten - J. Chem. Phys. **28**, 405 (1958).
- 74.- L. Salem - J. Chem. Phys. **37**, 2100 (1962).
- 75.- W.D. Harkins - en "*Physical Chemistry of Surface Films*". Reinhold Publ. Corp. New York. pp. 106-117 (1952).
- 76.- N.K. Adam - en "*Physics and Chemistry of Surfaces*". Clarendon Press, Oxford. pp. 39-55 (1956).
- 77.- D.G. Dervichian - J. Chem. Phys. **7**, 931 (1939).
- 78.- I. Langmuir - J. Chem. Phys. **1**, 756 (1933).
- 79.- J.H. Schulman, A.H. Hughes - Proc. Roy. Soc. **A. 138**, 430 (1932).
- 80.- A.E. Alexander - Proc. Roy. Soc. **A. 179**, 486 (1982); *ibid*, **A 179**, 470 (1982).
- 81.- W.D. Harkins - en "*Physical Chemistry of Surface Films*" Reinhold. Publ. Corp. New York. pp. 106 ff. (1952).
- 82.- P. Ehrenfest - Proc. Koninkl. Akad. Amsterdam. **36**, 115 (1933).
- 83.- W.D. Harkins; L.E. Copeland - J. Chem. Phys. **10**, 272 (1942).
- 84.- N.K. Adam; G. Jessop - Proc. Roy. Soc. (London). **A. 112**, 362 (1926).
- 85.- N.K. Adam - Proc. Roy. Soc. (London). **A. 103**, 687 (1923).
- 86.- W. Band - J. Chem. Phys. **8**, 116 (1940).
- 87.- J.G. Kirkwood - en "*Surface Chemistry*", AAAS Publ. N°21 p. 157.
- 88.- B.G. Moore; C. M. Knobler; S.A. Kamatsu; F. Rondelez - J. Phys. Chem. **24**, 4588 (1990).
- 89.- I. Langmuir; V.J. Schaefer - J. Am. Chem. Soc. **59**, 2400 (1937).
- 90.- I. Langmuir - Trans. Faraday Soc. **15**, 68 (1920).
- 91.- K.B. Blodgett - J. Am. Chem. Soc. **56**, 495 (1934); **57**, 1007 (1935).
- 92.- K.B. Blodgett; I. Langmuir - Phys. Rev. **51**, 964 (1937)
- 93.- K.B. Blodgett - Phys. Rev. **55**, 391 (1939).
- 94.- K.B. Blodgett - J. Phys. Chem. **41**, 975 (1937).
- 95.- E.P. Honig; J.H. Hengst; D. den Engelsen - J. Colloid Interface Sci. **45**, 92 (1973).
- 96.- J.H. Schulman; R.B. Waterhouse; J.A. Spink - Kolloid Z. **146**, 77 (1956).

- 97.- I. Langmuir; V.J. Schaefer - J. Am. Chem. Soc. **60**, 1351 (1938).
- 98.- G.L. Clark; R.R. Sterrett; P.N. Leppla - J. Am. Chem. Soc. **57**, 330 (1935).
- 99.- R.C. Ehlert - J. Colloid Sci. **20**, 387 (1965).
- 100.- K. Fukuda; H. Nakahara; T. Hato - J. Colloid Interface Sci. **54**, 430 (1976).
- 101.- T. Kawaguchi; N. Nakahara; K. Fukuda - J. Colloid Interface Sci. **104**, 290 (1985).
- 102.- P.S. Vincett; W.A. Barlow; F.T. Boyle; J.A. Finney; G.G. Roberts - Thin Solid Films. **60**, 265 (1979).
- 103.- R. Popovitz - Biro; K. Will; F.M. Landdu; M. Lahaw, et al. - J. Am. Chem. Soc. **110**, 2672 (1988).
- 104.- H.J. Trurnit - Angewandnte Chemie. **59**, 273 (1947).
- 105.- L. Denard - en "*J. de Chimie Physique et de Physicochimie Biologique*". **36**, 210 (1939).
- 106.- R.W. Goranson; W.A. Zisman - J. Chem. Phys. **2**, 492 (1939).
- 107.- E.P. Honig - Langmuir. **5**, 882 (1989).
- 108.- G.L. Gaines, Jr. - J. Colloid. Sci. **15**, 321 (1960).
- 109.- H. Sobotka - J. Colloid Sci. **11**, 435 (1956).
- 110.- J.A. Spinks - J. Colloid Interface Sci. **23**, 9 (1967).
- 111.- J.W. Ellis; J.L. Pauley - J. Colloid Sci. **19**, 755 (1964).
- 112.- E.P. Honig; J.H. Th. Hangst; D. den Engelsen - J. Colloid Interface Sci. **45**, 92 (1973).
- 113.- R.W. Goranson, W.A. Zisman - J. Chem. Phys. **7**, 492 (1939).
- 114.- B.P. Binks - Advance. Colloid Interface Sci. **34**, 343 (1991).
- 115.- I. Langmuir - Science. **87**, 493 (1938).
- 116.- E.P. Honig - J. Colloid Interface Sci. **43**, 66 (1973).
- 117.- H. Hasmonay; M. Vincent; M. Dupeyrat - Thin Solid Films. **68**, 21 (1980).
- 118.- J.B. Peng; J.B. Ketterson; P. Dutta - Langmuir. **4**, 1198 (1988).
- 119.- F.E. Bartell; H.H. Zuidema - J. Am. Chem. Soc. **58**, 1449 (1936).
- 120.- J.J. Bikerman - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **13**, 443 (1941).
- 121.- K.B. Blodgett - J. Am. Chem. Soc. **57**, 1007 (1935).

- 122.- K.B. Blodgett; I. Langmuir - Phys. Rev. **51**, 964 (1937).
- 123.- V.K. Srivastava; A.R. Verma - Proc. Phys. Soc. **80**, 222 (1962).
- 124.- P. Drude - en "*Theory of Optics.*" Longman, New York (1902).
- 125.- C.G.P. Feachem; L. Tronstad - Proc. R. Soc. London. Ser. **A**. **145**, 127 (1934).
- 126.- A. Rothen; M. Hanson - Rev. Sci. Instrum. **20**, 66 (1949).
- 127.- D. den Engelsen - J. Opt. Soc. Amer. **61**, 1460 (1971).
- 128.- A.E. Alexander - J. Chem. Soc. London. **1**, 777 (1939).
- 129.- V. Enkelmann; J.B. Lando - J. Polym. Sci. **15**, 1843 (1977).
- 130.- E. Havinga; J. de Wael - Recl. Trav. Chim. Pay-Bass. **56**, 375 (1937).
- 131.- H.E. Ries, Jr. ; W.A. Kimball - J. Phys. Chem. **59**, 94 (1955).
- 132.- W. Knoll; M.R. Philpott; W.G. Golden - J. Chem. Phys. **77**, 219 (1982).
- 133.- M. Breton - J. Macromol. Sci., Rev. Macromol Chem. C. **21**, 61-87 (1981).
- 134.- H. Bruun - Acta. Chem. Scand. **9**, 712 (1955).
- 135.- B. Ellis, A.H. Ellison - J. Opt. Soc. Am. **49**, 131 (1959).
- 136.- S.A. Francis; A.H. Ellison - J. Opt. Soc. Am. **49**, 131 (1959).
- 137.- F. Kimura; J. Umemura; T. Takenmaka - Langmuir. **2**, 96 (1986).
- 138.- R. Aveyard; B.P. Binks; N. Carr; A.W. Cross - Thin Solid Films. **188**, 361 (1990).
- 139.- T. Takenaka; K. Nogami; H. Gotoh; R. Gotoh - J. Colloid Interface Sci. **40**, 409 (1972).
- 140.- F. Kimura; J. Umemura; T. Takenaka - Langmuir. **2**, 96 (1986).
- 141.- W. Walkenhorst - Naturwiss. **34**, 373 (1947).
- 142.- H.P. Zingsheim - Electron Microsc. **1**, 357 (1977).
- 143.- J. F. Stephens; C. Tuck-Lee - J. Appl. Crystallog. **2**, 1 (1969).
- 144.- A. Banerjee; J.B. Lando - Thin Solid Films. **68**, 67 (1980).
- 145.- J. R. Fryer; R.A. Hann, B.L. Eyres - Nature. **313**, 382 (1985).
- 146.- J. F. Danielli en "*Surface Phenomena in Chemistry and Biology*" Pergamon Press, London 1958. p. 246
- 147.- A.D. Bangham - en "*Advances in Lipid Research*" Vol. I. R. Paoletti y D. Kritchevsky, eds. Academic Press, New York. p. 65 (1963).

- 
- 148.- R.D. Keynes; R.H. Adrian - Discuss. Faraday Soc. **21**, 265 (1956).
- 149.- H. Davson; J.F. Danielli - en "*Permeability of Natural Membranes*", Cambridge Univ. Press. 2nd. Ed. (1952).
- 150.- M.Blank - J. Phys. Chem. **66**, 1911 (1962).
- 151.- I. Langmuir - Science. **87**, 493 (1938).
- 152.- K. Motomura- Adv. Colloid Interface Sci. **12**, 1 (1980).
- 153.- M.C. Phillips; P. Joos - Kolloid Z. Polymer. **238**, 499 (1970).
- 154.- D. Chapman - en "*Biological Membranes*", D. Chapman, D.F. Wallach, eds, Vol. 2. Academic Press. New York, (1972).
- 155.- D.K. Chattoraj; K.S. Birdi - en "*Adsorption and The Gibbs Surface Excess*" Plenum Press, New York. p. 223 (1984).
- 156.- F.C. Goodrich - Proc. Int. Congr. Surface Activity. II. London p.85 (1957).
- 157.- P. Doty; J.H. Schulman - Discuss. Faraday Soc. **6**, 21 (1949).
- 158.- D.G. Cornell - J. Colloid Interface Sci. **88**, 36 (1982).
- 159.- T.A. Payens - Biochim. Biophys Acta. **38**, 539 (1960).
- 160.- D.O. Shah - Biochim Biophys Acta. **193**, 217 (1969).
- 161.- G. Gabrielli - J. Colloid Interface Sci. **53**, 148 (1975).
- 162.- T. Yamashita; A. Shibata; S. Yamashita - Bull. Chem. Soc. Japn. **51**, 2751 (1978).
- 163.- P.D. Morse; D.W. Deamer - Biochim. Biophys Acta. **298**, 769 (1973).
- 164.- J.H. Schulman; E.K. Rideal - Proc. R. Soc. London. Ser. **B**. **122**, 46 (1937).
- 165.- D.D. Eley; D.G. Hedge - J. Colloid Sci. **11**, 445 (1956); **12**, 419 (1957).
- 166.- P.J. Quinn; R.M.C. Dawson - Biochem. J. **116**, 671 (1970).
- 167.- K.S. Birdi - Proc. Membrane Transport. Biophys School. Wisla, Poland (1977).
- 168.- R.E. Pattle - Nature. **175**, 1125 (1955).
- 169.- M. Colin; A. Bangham - Prog. Respir. Res. **15**, 188 (1981).
- 170.- A. De Fontanges; F. Bonte; C. Taupin; R. Ober - Colloid Surf. **14**, 309 (1985).
- 171.- J.L. Brash; Q.M. Samak - J. Colloid Interface Sci. **89**, 542 (1982).

- 172.- L.V. Vroman; A.L. Adams; G.C. Fischer; P.C. Muñoz - *Blood*. **51**, 326 (1980).
- 173.- D.G. Dervichian - *Biochimie*. **53**, 25 (1971).
- 174.- R. Verger; G.H. de Haas - *Chem. Phys. Lipids*. **10**, 127 (1973).
- 175.- R. Verger; M.C.E. Mieras; G.H. de Haas - *J. Biol. Chem.* **248**, 4023 (1973).
- 176.- F. Pattus; A.J. Slotboom; G.H. de Haas - *Biochemistry*. **13**, 2691 (1979).
- 177.- F. Mac Ritchie - *Nature*. **215**, 1159 (1967).
- 178.- G. Hedestrand - *J. Phys. Chem.* **28**, 1244 (1924).
- 179.- N.K. Adam - *J. Phys. Chem.* **29**, 610 (1925).
- 180.- A.V. Deo; S.B. Kulkarni; M.K. Gharpurey; A.B. Biswas - *J. Phys Chem.* **66**, 1361 (1962). *Nature*. **191**, 378 (1961).
- 181.- V.A. Ogarev, A.A. Trapezkinov - *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*. **148**, 647 (1963); *Chem. Abstr.* **59**, 3760a (1963).
- 182.- V.K. La Mer, T.W. Healy - *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **52**, 679 (1964).
- 183.- K.B. Blodgett - U.S. Patent 2, 220, 860 (1940).
- 184.- K.B. Blodgett - U.S. Patent 2, 220, 861 (1940).
- 185.- K.B. Blodgett - U.S. Patent 2, 220, 862 (1940).
- 186.- K.B. Blodgett - *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007 (1935).
- 187.- K.B. Blodgett - U.S. Patent. 2, 587, 282 (1952).
- 188.- P. Stroeve; M.P. Srinivasan; B.G. Higgins; S.T. Kowl - *Thin Solid Films*. **146**, 209 (1987).
- 189.- H.C. Card - *Solid State Electron*. **20**, 971 (1977).
- 190.- R.L. Van Meirhaeghe; F. Cardon; W.P. Gomes - *Phys Status Solidi*. **59**, 477 (1980).
- 191.- C.W. Pitt; L.M. Walpita - *Electron. Lett.* **12**, 479 (1977); *ibid*, **13**, 210 (1977).
- 192.- E. Columbini; G.L. Yip - *Trans IEEE (Japn)*. **61**, 154, (1978).
- 193.- J.D. Swalen, K.E. Rieckhoff, M. Tacke - *Opt. Commun.* **24**, 146 (1978).
- 194.- V.R. Novack- *Mikroelektronika*, **12**, 181 (1983).
- 195.- R.H. Tredgold; M.C. J. Young; P. Hodge; E. Khoshdel - *Thin Solid Films*. **151**, 441 (1987).

- 
- 196.- S. Baker; G.G. Roberts; M.C. Petty - Proc. IEEE Part. I. **130**, 260 (1983).
- 197.- D.L. Pulfrey. IEEE Trans. Electron Devices. Ed. **25**, 1308 (1978).
- 198.- G.G. Roberts; M. Mc Ginnity; W.A. Barlow; P.S. Vincett - Thin Solid Films, **68**, 223 (1980).
- 199.- P.S. Vincett; W.A. Barlow; R.A. Hann; G.G. Roberts - Thin Solid Films. **94**, 171 (1982).
- 200.- J. Batey; M.C. Petty; G.G. Roberts - en "*Insulating Films on Semiconductors*" (J. F. Verwey y D.R. Wolters ed.) p.141. Elsevier. North-Holland. Amsterdam. (1983).
- 201.- Y.L. Hua; M.C. Petty; G.G. Roberts; M.M. Ahmad; A.M. Yates; J.O. Williams - J. Lumin. **40**, 861 (1988).
- 202.- S. Baker; G.G. Roberts; M.C. Petty - Proc. IEEE . Part. I, 1. **PL 2130**, 260 (1983).
- 203.- J.P. Lloyd; C. Peartson; M.C. Petty - Thin Solid Films. **160**, 431 (1988).
- 204.- B. Liedberg; C. Mylander; J. Lundstrom - Sensor and Actuators. **4**, 299 (1983).
- 205.- W.H. King - Anal. Chem. **36**, 1735 (1964).
- 206.- J. Ross; G.G. Roberts - Proc. 2nd Int. Conf. on Chemical Sensors. Bordeaux p.704 (1986).
- 207.- T. Moriizumi - Thin Solid Films. **160**, 413 (1988).
- 208.- J.D. Andrade; R.A. Van Wagenen; D.E. Gregoris; K. Newby; J.N. Lin - IEEE Trans Electron Devices Ed. **32**, 1175 (1985).

**DISCURSO DE RECEPCION**  
**POR EL ACADEMICO**  
**EXCMO. SR. D. PABLO SANZ PEDRERO**

Excmos. Señores: Director y Señoras y Señores Académicos, Señoras y Señores:

## **I.- PREAMBULO**

Como Académico de número de esta Real Academia me complace y me colma de honor, en nombre de esta Institución, el dar la bienvenida a un nuevo numerario, debiendo, en primer lugar, resaltar con la máxima delicadeza y respeto, el fuerte contraste de luces y sombras que motiva este acto, el cual no es otro que el que nos impone la vida y la historia de las instituciones. Es decir, el procurar ocupar el puesto de un prestigioso académico, dolorosamente desaparecido, Profesor Dr. D. Enrique Otero Aenlle, con otro Profesor Dr. D. José Miñones Trillo, que plétórico de madura juventud y lozanía científica, su primera ilusión ha de ser cubrir, con la dignidad adecuada, la nueva vacante y procurar que, con su incorporación, el bagaje científico de la Academia siga, día a día, enriqueciéndose.

Hemos de tener presente que en este acto, como hemos podido oír y observar, a través del discurso del beneficiario, inciden circunstancias académicas muy entrañables y dignas del mejor elogio. Pues se trata de una sucesión de “alumno a maestro” en tercera generación. Ya que la formación científica inicial del Profesor Miñones, fue forjada de la mano del, también académico, Prof. Dr. D. Serafín García Fernández, a su vez alumno y colaborador más directo del Profesor Otero Aenlle. De aquí que la línea temática y operativa de investigación científica del nuevo académico sea esencialmente la continuación de la iniciada en la Universidad y Consejo de Investigaciones Científicas por el Profesor Otero Aenlle. A quién con la mayor emotividad y afecto quiero dedicar unas breves palabras de elogioso recuerdo, tanto en lo concerniente a su actividad académica, universitaria, compartida y vivida día a día en el último periodo de su docencia universitaria en la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense, como a su entrega plena e ilusionada a las tareas de investigación científica, que sobre los estudios de interacciones bioquímicas y farmacológicas, mediante la técnica de monocapas moleculares superficiales, supo introducir y fomentar en nuestro país. Actividad que unida a su infatigable dedicación a esta Academia, antes y después de su nombramiento como Vicedirector, ha contribuido, juntamente con la excelente aportación de otros muchos investigadores de su época, al resurgir científico de la España de las últimas décadas haciendo posible su incorporación al concierto internacional del mundo de las Ciencias. A todos ellos, maes-

tros ejemplares y hombres entusiastas de las ciencias y humanidades, que en nuestro país tan dignamente nos precedieron, que Dios se lo premie, y España, en los anales de su historia científica, se lo tenga siempre muy en cuenta.

Juntamente con los Académicos Profesores Gómez Serranillos y Vilas Sánchez, tuvimos la satisfacción y el acierto de formular la reglamentaria propuesta para cubrir el sillón y la medalla de académico nº 3 que, con gran realce, ocupara el Profesor Otero Aenlle. La propuesta fue aceptada por el Profesor Miñones, no sin antes sumirse en un mar de dudas e incertidumbres, ante tan alta responsabilidad de ocupar, con la preeminencia que merece, el puesto de Académico de número de la Real Academia de Farmacia del Instituto de España. Pues, como él tuvo la deferencia de comunicar por escrito a todos los Académicos, su decisión de aceptación de la propuesta fué incitada, en primer término, por tratarse de aspirar al alto honor de optar al puesto y medalla de académico que, con anterioridad, ocupara su Profesor y antecesor en la Cátedra de Fisicoquímica de la Facultad de Farmacia de Santiago. Y, en segundo término, porque precisamente desde la citada Facultad de la Universidad de Santiago, en donde concurren el importante número de siete Académicos Correspondientes de esta Real Academia, se medita y elabora el proyecto de Estatutos de la Real Academia Gallega de Farmacia, como Sección de la Real Academia de Farmacia del Instituto de España. Proyecto que, sin lugar a duda, se vería muy potenciado con la presencia de un nuevo Académico de número de la Real Academia de Farmacia con sede Central de Madrid, capaz de coordinar la redacción definitiva de los mencionados estatutos, y con ello permitir su creación e inmediato y eficaz funcionamiento. Pues así la Real Académica daría un paso más, en favor de su acertado y encomiable proyecto de intentar enriquecer con sus actividades científicas, paulatinamente, el ámbito universitario nacional.

Pienso que la fuerza de estos dos argumentos, precedidos prioritariamente por la espléndida trayectoria académica y científica del candidato, fueron los que decidieron el que las académicos de número de esta Institución se pronunciaran de forma mayoritaria y favorable hacia la propuesta hecha en pro del Profesor Miñones Trillo. Quién, estamos seguros, sabrá corresponder adecuadamente a tan autorizada e importante decisión, que, sin lugar a duda, ha de marcar una de las más prestigiosas metas alcanzadas en el brillante discurrir de su vida académica. La cual, apoyada por la valiosa y estimulante aportación de sus más directos colaboradores; así como con el permanente, e insustituible, cariño y aliento familiar de su esposa Mercedes e hijos, se verá frecuentemente galardonada.

## II.- BIOGRAFIA

Una rápida biografía del futuro académico nos dará una fiel imagen de sus principales y entusiastas inquietudes, tanto en el ámbito docente como en el de la investigación científica.

El 25 de junio de 1.939, nace el Dr. Miñones Trillo en Vimianzo (La Coruña), educándose dentro de un ambiente familiar farmacéutico. Lo cual determinaría, de manera esencial, en su predisposición hacia los estudios de Farmacia, graduándose y licenciándose en el año 1961, en la tradicional y legendaria Facultad de Farmacia sita en el Palacio de Fonseca, de la no menos histórica, actualmente en su Vº Centenario, y prestigiosa Universidad de Santiago. La Facultad de Fonseca ha sido, posiblemente, el centro docente universitario más enriquecido por la policromía regional y estudiantil de toda España, influyendo de forma decisiva, sobre el ambiente netamente juvenil y universitario de la incomparable y monumental ciudad de Santiago de Compostela.

Inicia su formación docente e investigadora en la Cátedra de Físicoquímica bajo la tutela directa del Prof. Dr. D. Serafín García Fernández y la supervisión del Profesor Otero Aenlle. Disfrutando de una Beca de Iniciación a la Investigación Científica del Patronato de Protección Escolar y siendo becario honorario del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, desarrolla sus tareas investigadoras sobre “Estudios, en monocapas monomoleculares, de las asociaciones entre lípidos y ácidos biliares” que constituiría el tema de su Tesis Doctoral, juzgada en Diciembre de 1965, calificada con Sobresaliente “cum laude” y finalmente galardonada con el Premio Extraordinario de Doctorado.

Precisamente en el curso 1964-65, es cuando tuve el honor y la satisfacción de incorporarme como Catedrático de Físicoquímica a la Facultad de Farmacia de Santiago, iniciando mis tareas docentes e investigadoras, con la valiosa y entusiasta colaboración del Profesor García Fernández y el nuevo Doctor Miñones Trillo, que inicialmente y con frecuencia, por su semblante juvenil y casi infantil, no me fue fácil distinguir del resto del alumnado.

Simultaneando las tareas investigadoras de la Tesis Doctoral, con las docentes de carácter práctico y seminarios, el nuevo Doctor Miñones pudo comprobar que su vocación profesional se inclinaba hacia la docencia universitaria. Donde al mismo tiempo que podía vivir y sentir la satisfacción de transmitir y exponer sus conocimientos a las sucesivas generaciones de alumnos universitarios, a través de la clase

diaria, cuidadosa y concienzudamente preparada; también le motivaba y apasionaba la inquietud científica que conlleva la investigación experimental de cualquier tema, convenientemente seleccionado, tanto en el extenso campo de la Química como de la Biología, a las que la Fisicoquímica ha prestado y seguirá facilitando sus mayores y prometedores avances.

Engolfado en esta apasionante tarea docente e investigadora, que el Doctor Miñones desarrolló, de forma “lenta y segura pero sin pausa”, durante casi dos décadas, como así lo requieren sus logros y metas superadas, va ocupando todas las categorías del Profesorado Universitario, inicialmente como Profesor Ayudante, después Profesor Adjunto, seguidamente, tras brillante y convincente oposición, consigue el nombramiento de Profesor Agregado de Fisicoquímica y Técnicas Instrumentales y finalmente, mediante el correspondiente concurso de acceso en el año 1980, alcanza la categoría de Catedrático de Fisicoquímica de la Facultad de Farmacia de Santiago, es decir, la cima más alta e ilusionada de su trayectoria universitaria.

Aquí, se hace preciso resaltar, que el primer escalón de ascenso e incorporación al escalafón de Profesor numerario (Profesor Agregado), fue logrado mediante el sistema, intencionadamente calificado, de “brillante y convincente oposición”. El cual contrasta con el actual procedimiento de concurso, que al ser reglamentado por el primer Ministerio de Educación de la presente administración, el propio titular se permitió calificar de “un triunfo” el haber superado, en la Universidad española, el sistema de oposición o también llamado de la “fiesta nacional”. Expresión poco afortunada que, por respeto a esta casa y al acto que protagonizamos, no procede calificar y comentar. Maxime teniendo en cuenta que se trataba de un método académico reglamentado, al inicio de los años treinta, por el Ministerio de Instrucción Pública dirigido por D. Fernando de los Ríos, Catedrático de Derecho Político y, por cierto correligionario de la actual administración. Pero que, sin lugar a duda, desde el cargo, velaba por el mejor plantel de profesorado para la Universidad.

Los que, como el que os habla, fuimos testigos y en buena parte consejeros a lo largo de su pausada y sólida formación, pudimos comprobar como la formación docente universitaria requiere, además del tiempo necesario para la reflexión, el ambiente de inquietud científica que debe reinar en el Departamento. Ya que a través de coloquios, seminarios, cursos de posgraduados y asistencia a Congresos presentando comunicaciones, se va consolidando la formación científica del equipo departamental que, por su puesto, siempre puede reforzarse con estancias de trabajo y de intercambio con otros centros de investigación y docencia nacionales y extran-

jeros.

En atención a este orden de cosas, el Dr. Miñones, en primer término, alcanzó las Diplomaturas de los cursos de posgraduados sobre “Análisis de alimentos”, “Técnicas Instrumentales”, y “Programación de Ordenadores”.

Más adelante, participó como docente de Toxicología Industrial, primero de los cursos para Ayudantes Médicos Sanitarios de Empresa, y después en el Curso regular de Médicos de Empresa, organizados por la Escuela Nacional de Medicina del Trabajo y la Facultad de Medicina de Santiago.

La docencia en los cursos de la Licenciatura, favorecida por sus magníficas cualidades pedagógicas, ha correspondido a todas las materias asignadas al Departamento de Físicoquímica, es decir, tanto la asignatura de Físicoquímica en segundo curso, como la de Técnicas Instrumentales en el curso siguiente, así como la correspondiente a los cursos del Doctorado y de tercer ciclo, tales como “Monocapas Superficiales”, “Biodinámica Física y Fenómenos de Superficie”, “Biofarmacia y Tecnología Farmaceutica” y “Química estructural”.

Su labor investigadora, en principio fué una fiel continuación de la iniciada en su Tesis Doctoral bajo la dirección del Prof. García Fernández, referente al estudio, en monocapas superficiales, de los fenómenos de interacción y asociación de compuestos de interés bioquímico y farmacológico, tales como lípidos y ácidos biliares, ácido litocólico y glicéridos, seroalbúmina bovina y humana, etc. Al mismo tiempo, su formación investigadora se vió reforzada y más actualizada por sus dos estancias en el Servicio de Biofísica del Instituto Pasteur de París y en el Departamento de Biofísica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de París IV, trabajando bajo la dirección del Profesor D.G. Dervichian. Para seguidamente iniciar una nueva y ambiciosa línea de investigación, cuya finalidad era hacer uso del comportamiento físicoquímico de las monocapas superficiales con miras al esclarecimiento del mecanismo bioquímico de formación del nódulo silicótico pulmonar y constatación de los factores que intervienen en la interacción sílice/membrana del macrófago pulmonar.

Todas estas investigaciones, se llevaron a cabo, gracias a las subvenciones recibidas de organismos tales como la “Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica de Presidencia de Gobierno”, durante cinco años y la “Consellería de Educación y Ordenación Universitaria de la Xunta de Galicia”, durante tres años.

Esta densa labor investigadora se ha visto reflejada en más de setenta publicaciones en revistas científicas españolas y extranjeras de reconocido prestigio, tam-

bién ha dado lugar a quince Tesinas de Licenciatura y diez Tesis Doctorales y finalmente a la presentación de medio centenar de comunicaciones en Congresos, y demás reuniones científicas en España y en el extranjero.

### **III.- EL TEMA**

Ahora es obligado, por mi parte, hacer un breve comentario del discurso pronunciado por el Dr. Miñones Trillo sobre el tema “Monocapas y multicapas de Langmuir-Blodgett. Antecedentes históricos, obtención, caracterización y aplicaciones”, que el autor conoce muy bien por estar íntimamente relacionado con su especialidad de investigación. Lo cual, no obsta para que la materia haya sido tratada con sencillez y resulte de fácil comprensión, como corresponde a un excelente docente.

Comienza por un recordatorio histórico que nos sitúa en el pasado, pero nos permite conectar y desarrollar el presente y, sobre todo, nos da perspectiva y sugerencias para el futuro.

Aborda después el autor, en su disertación, la formación de monocapas de extensión, es decir, las denominadas monocapas de Langmuir, estudiando las condiciones teóricas de extensión de las mismas y describiendo con detenimiento los procedimientos experimentales utilizados para su extensión, dejando constancia en este capítulo de los conocimientos prácticos adquiridos durante sus muchos años de investigación en este campo.

Tanto la preparación como la manipulación de monocapas, constituye un requisito previo necesario para la obtención de multicapas de Langmuir-Blodgett (LB), formadas por depósito de aquellas sobre soportes sólidos adecuados. En el capítulo correspondiente a la formación de este tipo de filmes, se nos informa que estos pueden ser de tipo Y, cuando las cabezas polares de las moléculas están enfrentadas entre sí, lo mismo que las colas hidrocarbonatadas; de tipo X, cuando la disposición de las moléculas es de cabeza-cola, o de tipo Z, en cuyo caso el depósito sólo tiene lugar cuando el soporte sólido se retira de la subfase, originándose también una disposición cabeza-cola de las moléculas de la multicapa. El procedimiento y las condiciones necesarias para la obtención de los diferentes modelos de multicapas, son abordados en el texto mediante un estudio riguroso de los diversos factores que influyen sobre el tipo de depósito.

Una parte importante del discurso es la que se refiere a la caracterización y propiedades de estos filmes LB, a cuyo efecto se describen las técnicas empleadas, desde la más simple de la medida del ángulo de contacto, a las más sofisticadas que permiten determinar el espesor de los mismos, entre las que se encuentran las técnicas de interferencia de la luz reflejada, la elipsometría o la difracción de rayos X. Del mismo modo, la información acerca de la estructura molecular de las monocapas depositadas sobre soportes sólidos se puede alcanzar gracias a la utilización de la microscopía electrónica, de la espectroscopía infrarroja combinada con la técnica de reflexión total atenuada (ATR), o de la difracción de electrones, utilizada en el estudio de multicapas de ácidos grasos, de sustancias con grupos aromáticos y, actualmente, de materiales biológicos y de polímeros de interés bioquímico e industrial.

Finalmente, cabe indicar que el capítulo de aplicaciones es de lo más ilustrativo, puesto que permite, a los no versados en la materia, adentrarse en el conocimiento de los múltiples campos en los que tiene aplicación el estudio de las monocapas.

Debo confesar que después de haber leído con todo detenimiento el contenido del Discurso, tuve la curiosidad de saber si en el Departamento del Prof. Miñones se disponía de alguna de las técnicas novedosas que se describen en el mismo. Era conocedor de que, bajo mi Dirección, se habían adquirido dos balanzas de superficies: una, semiautomática, construída en el Instituto Pasteur de París durante la estancia del Dr. Miñones en este Centro, y otra automatizada, fabricada por la firma alemana Lauda. Con ambas, los únicos registros que se podían realizar eran los de la presión superficial ejercida por la monocapa en función de área ocupada por la misma, interpretándose los resultados a partir de estos únicos datos.

Mi interés por los trabajos que se desarrollan en este Departamento, me ha permitido conocer que actualmente disponen de una balanza totalmente computarizada que hace factible, no sólo las medidas de presión superficial de las monocapas, sino también las de potencial de superficie. Y lo que aún es de mayor importancia, permite realizar el depósito de monocapas y multicapas sobre soportes sólidos; es decir, la obtención de filmes LB.

Ante esta realidad, me considero en la obligación de sugerir del Dr. Miñones y su equipo la aplicación de estas nuevas técnicas, que con tanta claridad expone en el texto, a sus actuales investigaciones, las cuales según ha señalado están encaminadas al conocimiento de las interacciones de ciertos medicamentos, como son la ciclosporina o la calcitonina, con diversos compuestos integrantes de las formas far-

macéuticas utilizadas para su administración.

La propuesta queda formulada; la respuesta la tiene el nuevo académico. Los que le conocemos sabemos que no nos defraudará.

#### **IV.- DOCENCIA A POSGRADUADOS**

Una de las actividades académicas del Profesor Miñones que deseo hacer destacar con especial énfasis y atención, por considerarla como favorita de su vocación docente y que le ha proporcionado momentos de gran satisfacción, reconocimiento y prestigio dentro del cuerpo profesional farmacéutico de toda España, ha sido la dedicada a la Escuela Profesional de Óptica y Acústica Audiométrica de la Facultad de Farmacia de Santiago y adscrita a la Cátedra de Físicoquímica y Técnicas Instrumentales.

El punto de partida del devenir académico de esta Escuela, hay que situarlo en la Facultad de Farmacia de la Universidad Central de Madrid. Pues a su Cátedra de Técnica Física y Físicoquímica dirigida por mi inolvidable profesor y maestro D. Ramón Portillo Moya-Angeler, también académico de esta Casa, correspondió la primera iniciativa de impartir las enseñanzas de Óptica Oftálmica y Acústica Audiométrica necesarias para la adecuada interpretación, adaptación y dispensación de las prótesis oftálmicas y audiológicas, prescritas por los Oftalmólogos y Otólogos. Pues de esta forma, además de atender una aspiración de los profesionales farmacéuticos, formulada a través de su Consejo General de Colegios, se daba cumplimiento a la ley de Bases de Sanidad de 1944, cubriéndose una actividad directamente relacionada con la salud, que hasta entonces se venía desarrollando fuera de todo control y competencia técnica y sanitaria. Con esta finalidad en el año 1955, bajo la dirección del Profesor Portillo, la colaboración del Profesor Ortega Mata y la mía propia, así como con la de todo el equipo docente de la mencionada Cátedra, se inician los primeros cursos de la citada especialidad, para postgraduados. Cursos que con la valiosa participación de destacados Profesores de Oftalmología y Otología de la Facultad de Medicina y gran concurrencia de alumnos, se impartirían en los años académicos sucesivos en las Facultades de Madrid y en la de Barcelona bajo la dirección del Profesor F.E. Raurich. Debiéndose destacar, la valiosa y ejemplar aportación fundamentalmente en el aspecto experimental y técnico, de los graduados en

Farmacia T. Ellacurfa y J.Eguileor, que desde hacía años venían ejerciendo con éxito esta especialidad.

Debe constatarse que, a partir de esta iniciativa, promovida por las Facultades de Farmacia y precedida por las Facultades centro-europeas, los profesionales de la Optica de Anteojería, un año después, en 1956, por mediación del Instituto de Optica “Daza de Valdés” alcanzaban su primer documento profesional de carácter oficial: “El Diploma de Optica de Anteojería”.

En el transcurso de los años sucesivos, en que la docencia de estas materias se impartía simultaneamente en las Facultades de Farmacia citadas y en el Instituto “Daza de Valdés”, va surgiendo la pertinente legislación de competencias profesionales, promovidas por los respectivos Colegios profesionales, de Opticos y de Farmacéuticos. La cual delimitaría y reglamentaría el ejercicio profesional de la Optica oftálmica y la Acústica Audiométrica, tanto en las Oficinas de Farmacia como en los establecimientos de Optica y Anteojería.

Durante mi estancia, como Catedrático de Físicoquímica y Técnicas Instrumentales, en la Facultad de Farmacia de Santiago mejorada con nuevas y amplias instalaciones en el “Campus Universitario” y con nuevas dotaciones de Profesorado plétórico de juventud y entusiasmo docente, entre los cuales se encontraba el, ya Profesor Agregado, Doctor Miñones Trillo, cae con agrado y simpatía la sugerencia formulada por los profesionales farmacéuticos a través de sus Colegios y del Consejo General de Colegios Farmacéuticos, sobre la conveniencia de solicitar la creación de una Escuela Profesional de Optica y Acústica Audimétrica. Meditada esta aspiración, desde mi situación académica de Decano de la Facultad, que por otra parte se justificaba geográficamente, puesto que en la Universidad española, sólo en la Complutense de Madrid existía un Centro de naturaleza similar, al haberse creado la Escuela Universitaria de Optica. La Junta de la Facultad de Farmacia, consciente de que debe ser preocupación permanente de los centros docentes, el impartir todas aquellas enseñanzas que permitan dar a sus graduados la formación científica necesaria, para poder desempeñar dignamente las facetas profesionales que les autoriza la legislación vigente, eleva a la Junta de Gobierno de la Universidad, por si tiene a bien su aprobación y posterior proposición al Ministerio de Educación y Ciencia, el Proyecto de Creación y Reglamento de la Escuela Profesional de Optica y Acústica Audiométrica. El Ministerio, después de un detenido y meditado estudio, por Orden Ministerial de 18 de febrero de 1975, crea la citada escuela al amparo de la Ley de Ordenación Universitaria de 1943, adscrita a la Facultad de Farmacia de la

Universidad de Santiago. Simultáneamente, y por Orden Ministerial de la misma fecha, se crea la escuela de idéntica denominación y finalidad en la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona, también solicitada por la Cátedra de Fisicoquímica y Técnicas Instrumentales, entonces dirigida por el Profesor Vilas Sánchez.

A partir del curso 1975-76, la Escuela cuya primera Dirección tuvo el honor de desempeñar, inicia su andadura académica gracias tanto al entusiástico apoyo de la Facultad como a la generosa aportación económica de un importante número de Colegios Profesionales de Farmacia de toda España.

Al coincidir en este mismo año académico, mi elección en las Juntas de las Facultades y Junta de Gobierno, y posterior nombramiento como Rector de la Universidad de Santiago, ni que decir tiene que el protagonismo de la dirección académica de la Escuela corrió a cargo del Vicedirector Profesor Miñones Trillo, que con la permanente colaboración del Profesor Iribarnegaray Jado como Secretario del Centro, supieron dar al nuevo centro el adecuado nivel docente tanto teórico como experimental, así como atender el aspecto organizativo de sus enseñanzas, distribuidas en dos cursos cuatrimestrales a lo largo del año académico.

Por su puesto que la Escuela surgió, se dotó y pudo impartir una docencia digna y competente merced a la desinteresada y valiosa colaboración del profesorado, no sólo de los distintos Departamentos de la Facultad de Farmacia, sino también de los Departamentos de Oftalmología y Otorrinolaringología de la Facultad de Medicina. Debiendo resaltar que, después de mi traslado a la Facultad de Madrid en 1978, y ya bajo la dirección del Prof. Miñones, en el nuevo Centro han podido cursar sus enseñanzas tanto los alumnos de primer ciclo y graduados de Farmacia, como los de Ciencias Médicas y de la Naturaleza. Consiguiéndose crear un Centro Universitario de carácter eminentemente profesional, por cuya vida académica de trece años pasaron casi un millar de alumnos que, en su gran mayoría, están ejerciendo con competencia profesional y científica la importante y delicada misión de la adaptación y corrección protésica de los defectos oftálmicos y audiológicos. De la calidad y seriedad de sus enseñanzas daban fé, tanto el número de solicitudes (del orden de 300), para las 60 plazas por curso, ajustadas al número de puestos de trabajo en sus talleres y laboratorios, como los resultados netamente favorables de las encuestas de alumnos realizados por la Universidad, así como la permanente oferta de puestos de trabajo, que al final de curso se exponían en la Escuela por parte de las más importantes empresas de óptica de toda la geografía española.

La implantación de la Ley de Reforma Universitaria de 1983, juntamente con los nuevos Estatutos de la Universidad de Santiago, condujo a la transformación de la Escuela de Optica en un Centro Autónomo, independiente de la Facultad de Farmacia y encuadrado dentro de las Escuelas de Especialización Profesional. Por otra parte, intereses de orden profesional marcan su preferencia hacia la transformación de la ya Escuela de Especialización Profesional en Escuela Universitaria. En definitiva, prescindiendo de pretender entrar en disquisiciones de índole político-profesional, por respeto a esta docta institución, las cuales motivaron la transformación del centro a un ámbito fuera de la Facultad de Farmacia, la realidad evidente fue que la Escuela Profesional de Optica Oftálmica y Acústica Audiométrica fue clausurada y creada un Escuela Universitaria de Optica, con el consiguiente relevo del profesorado y directivos de la clausurada Escuela, pero haciendo uso de sus instalaciones experimentales y docentes, que previamente habían donado a la Universidad los Colegios Provinciales de Farmacéuticos.

Ni que decir tiene que, la Asociación de Farmacéuticos especialistas en Optica Oftálmica, Oftimetría y Audiología Protésica, expuso, sin éxito, a la Autoridad Académica, las razones por las que no consideraba necesario prescindir de la Escuela Profesional, aunque se creara la nueva Escuela Universitaria; puesto que su alumnado no era coincidente, pues en la primera procedía del primer ciclo de Facultades Científicas Experimentales y en la segunda directamente del Bachiller. Y máxime teniendo en cuenta, que así se había procedido en la Universidad de Barcelona. No obstante, ante tan arbitraria forma de proceder, la citada Asociación consideró oportuno organizar un acto-homenaje de gratitud y reconocimiento en honor de la Dirección del Centro clausurado, Profesores José Miñones Trillo y Eduardo Iribarnegaray Jado. El acto tuvo lugar en la Facultad de Farmacia de Santiago, con la numerosa concurrencia de Farmacéuticos de toda España, que se habían diplomado en la Escuela en el transcurso de más de una década de docencia.

También como muestra de la justa aceptación de la aportación docente y científica del Profesor Miñones, dentro del amplio campo de las ciencias médicas y sanitarias, ya expuesta con suficiente detenimiento, es preciso destacar su ingreso, en el año 1989, en la Real Académica de Medicina y Cirugía de Galicia, ocupando el sillón de académico de número, vacante por fallecimiento de su competente profesor y Catedrático de Química Inorgánica y ejemplar compañero D. Jaime González Carrero. Su discurso de ingreso, con el título de "Evolución histórica de las lentes de contacto", versó sobre una de las actividades más de actualidad, desarrolladas en la

Escuela Profesional de Optica. La contestación corrió a cargo del Académico y Catedrático de Microbiología Profesor D. Benito Regueiro Varela, también Profesor de la Facultad de Farmacia.

Como especial refrendo de la vocación científica y docente del recipiendario, basta mencionar sus publicaciones de índole académico, que con su redacción y firma han ido destinadas al alumnado que se benefició de su clara u convincente exposición teórico. Entre ellos se deben mencionar cinco manuales sobre: Optica Geométrica, Optica Física, Física del Sonido, Optica Instrumental y Técnicas Optométricas, destinados al alumnado de la Escuela Profesional de Optica. Otra publicación que con el título de "Manual de Técnicas Instrumentales" implica a las enseñanzas de esta asignatura en la Licenciatura. Y también es autor, en colaboración con el Profesor E. Iribarnegaray Jado, de los capítulos que con los títulos de "Espectroscopía Molecular" y "Espectroscopía electrónica y de resonancia magnética", forman parte del Tratado de "Fisicoquímica para Farmacia y Biología" del que he tenido el honor y satisfacción de actuar de Coordinador General, contando con la participación de una importante y competente representación del profesorado de Fisicoquímica de todas las Facultades de Farmacia de la Universidad Española.

## **V.- FINAL**

Profesor Miñones, permítame que, en este transcendental y emotivo momento, por primera vez en el transcurrir de los treinta años de que data nuestro entrañable trato, amistad y conocimiento, me tome la libertad de apejar el, hasta hoy, nuestro respetuoso y no menos afectuoso tratamiento, ya que con gran satisfacción he podido constatar que, a lo largo de nuestras frecuentes relaciones de carácter académico y científicas, has sabido hacer honor a la famosa sentencia de Leonardo de Vinci que reza: "Mediocre alumno, el que no sobrepasa a su maestro". Y, por supuesto, me llena de paz y tranquilidad el que me hayas considerado favorecido por la convincente afirmación del filósofo alemán Friedrich Nietzsche según lo cual "Poca gratitud se tiene por un maestro cuando se continua siendo siempre su discípulo". Puesto que siempre me he sentido seguro y cómodo al haber podido comprobar que podía contar con tus concisas y convincentes aclaraciones al intentar juzgar tus trabajos científicos o Tesis Doctorales. Además, ambos hemos tenido siempre muy presente,

que en el tríptico formado por “la duda, la razón y la verdad” reside la grandeza de la Universidad.

Universidad que, en nuestro país, como es bien conocido, no está pasando por sus mejores momentos de excelencia docente y creadora, sino que está siendo permanentemente zarandeada por los embates de la no mejor política, tanto de índole regional como nacional, impidiéndola desarrollar sus funciones acorde con las necesidades de la sociedad y manteniendo siempre en su semblanza la propia e irrenunciable universalidad. La cual debe comprometer tanto a su contenido docente e investigador, en el extenso campo de las ciencias y humanidades, como a su adecuado “modus docendi”. Ya que, además del transcendental perjuicio que puede significar para la institución, con miras a su proyección internacional, se hace preciso reflexionar sobre el flaco servicio que puede prestar a las nuevas generaciones de estudiantes, al recibir una docencia en idiomas de ámbito regional, en lugar del español o idioma nacional y al mismo tiempo de indiscutible y secular universalidad. Por supuesto, vaya por delante, mi admiración, simpatía y respeto, y hasta “mi sana envidia”, por nuestras bellas lenguas regionales y españolas, que tanto enriquecen nuestro acervo cultural y lingüístico y de las cuales deben preocuparse preferentemente las propias Universidades. Pero toda política de inmersión o discriminación lingüística, discorde con los derechos constitucionales, nunca debe ser motivo de renuncia a nuestra hermosa y mundial lengua, de la que siempre se ha beneficiado la Universidad española, ya que de lo contrario significaría proceder “contra natura” de la misma Universidad.

Finalmente, y en primer término, me complace recordar que el 5 de febrero de 1987, de mi mano, respaldado por otros dos compañeros académicos, el Profesor Miñones, ingresaba en esta Academia como Académico Correspondiente, ya con un prometedor curriculum, y exponiendo una de sus investigaciones sobre “Fases superficiales de monocapas de proteínas extendidos sobre sustratos acuosos”. En el transcurrir de los ocho años que median, ha colaborado con esta casa a través de sus Anales con diversas publicaciones científicas, que unidas a los que han visto la luz en otras revistas nacionales y extranjeras, así como a su destacada labor docente, se ha hecho merecedor del Sillón y medalla de Académico número 3 que, hasta su fallecimiento, ocupara tan dignamente el Prof. Otero Aenlle.

Querido José Miñones, me llena de orgullo y satisfacción el que estas palabras hayan servido para darte el primer abrazo de felicitación y satisfacción por tu incorporación a la categoría de numerario de esta Real Academia. Felicitación que

quiero hacer extensiva a tu magnífico equipo de colaboradores, en los que sé tienes puesto el potencial devenir de los futuros éxitos de tu Departamento. Y, mi felicitación más entrañable, porque estoy seguro que de ellos también es el éxito, a tu esposa Mercedes e hijos y demás familia que en todo momento han vivido y disfrutado de tus inquietudes y merecimientos.

Por último, mi más cordial enhorabuena a esta Academia, porque con la incorporación del Prof. Miñones Trillo, como Académico de número se beneficia científicamente, no sólo en su sede central, sino también en su nueva y prometedora Sección de Galicia.

He dicho.