

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**



PERMEABILIDAD DE GASES EN LÁMINAS ULTRADELGADAS

MARINKA JOVANA QUEZADA NAZAR

Profesor Guía:

Dr. Enrique Cerda Villablanca

Tesis para optar al Título Profesional
de Ingeniero Físico

SANTIAGO DE CHILE
2013

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**



PERMEABILIDAD DE GASES EN LÁMINAS ULTRADELGADAS

MARINKA JOVANA QUEZADA NAZAR

Profesor Guía: Dr. Enrique Cerda Villablanca

Profesores Comisión: Dra. Maritza Páez Collío
Dr. Luis Eugenio Hamm Hahn
Dr. Humberto Palza Cordero

Tesis para optar al Título Profesional de Ingeniero Físico

SANTIAGO DE CHILE
2013

“PERMEABILIDAD DE GASES EN LÁMINAS ULTRADELGADAS”

Trabajo de Graduación presentado a la Facultad de Ciencia, en cumplimiento parcial de los requerimientos exigidos para optar al Título profesional de Ingeniero Físico.

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

SANTIAGO DE CHILE

2013

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a mis padres Sonia Nazar y German Quezada, ya que han sido un pilar fundamental en todo este proceso porque sin ellos no habría llegado a esta instancia, por todo el sacrificio que han realizado para que yo tuviera todo lo necesario, por su apoyo incondicional y comprensión en todos los momentos en que los necesité, por los valores entregados para hacerme una mejor persona y por su amor. A mis hermanos Felipe y Leyla por estar conmigo y apoyarme siempre a pesar de todo. A mis abuelitos y familia por su cariño, amor y preocupación.

Agradecer en especial a mi novio Jonathan Awad a quien amo mucho, ya que me ha brindado todo su apoyo, amor, dedicación y comprensión desde que comencé esta etapa hasta el día de hoy, animándome y entregándome las fuerzas necesarias en los momentos más difíciles. Por todo ésto y más, muchas gracias amor.

A mis amigos y compañeros con los cuales compartí muy gratos momentos y también largas jornadas de estudio, con los que he formado una linda amistad durante todos estos años: Tania Silva, Denisse Quinteros, Rodrigo Donoso, Pamela Hernandez, Willy Klöckner, Vanessa Estroz, Barbara Pruneda, Yuri Ravanal, Rubén Meza, María Oyarzún, Francisco Martínez, Felipe Pardo, Sergio Correa, Marta Caballero, Juan Corvalan, Jorge Muñoz, Viviana Clavería, Sergio Palma,

Rubén Jerez y Sebastian Ordenes.

Al profesor Enrique Cerda por su paciencia y dedicación durante el desarrollo de este trabajo y por su gran apoyo y motivación para la elaboración y culminación de esta tesis, ya que sin él esto no hubiera sido posible. A mis compañeros de laboratorio Nelson Albarrán y Juan Francisco Fuentealba por su buena disposición en todo momento y colaboración durante la realización de la tesis. Al profesor Juliano Denardin y Eugenio Hamm por su apoyo ofrecido en este trabajo. A la profesora Maritza Páez y Laura Tamayo por su ayuda en mediciones y dudas presentadas en la elaboración de la tesis.

A todos aquellos que participaron directa o indirectamente en la elaboración de esta tesis.

Sinceramente, Muchas gracias.

Resumen

En este trabajo de titulación se estudia una metodología para medir la permeabilidad gaseosa en láminas ultradelgadas de polímero, con el fin de caracterizar y ver lo que ocurre con la permeabilidad gaseosa a esta escala. Por lo que se diseña un procedimiento de fabricación de películas delgadas a través de Spin Coater.

El espesor de las películas delgadas es un factor crítico para el experimento, por lo que se utilizan variados métodos de medición de espesor, entre los cuales se encuentra el método de las arrugas, método de conservación de masa, AFM, SEM y método de reflectancia espectral, donde el método de las arrugas es el más apropiado para medir todas las películas analizadas.

Luego se mide la permeabilidad gaseosa en películas delgadas de poliestireno, analizando como decae el radio con respecto al tiempo de una burbuja de gas que se mantiene bajo la película delgada, a través de este análisis se encuentra una relación que permite hallar la permeabilidad de la película. Donde los resultados de permeabilidad gaseosa se mostraron independientes del tipo de gas, obteniéndose una permeabilidad efectiva la cual no presenta diferencia con respecto a qué gas se utiliza. Además las curvas correspondientes al radio de cada burbuja a medida que pasa el tiempo, decaen como raíz del tiempo tal como lo indica la teoría.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes y estado actual del tema	1
1.1.1. Envase	1
1.1.2. Importancia en Chile	2
1.1.3. Envases de Plástico para alimentos	5
1.2. Necesidades de investigación	10
1.2.1. Materiales complejos	10
1.2.2. Nano-recubrimientos comestibles	13
1.3. Aspectos significativos del presente trabajo	16
1.3.1. Permeabilidad Gaseosa	16
1.4. Métodos tradicionales de medición de permeabilidad	25
1.5. Publicaciones relacionadas al Trabajo de Tesis	26
1.5.1. Teoría de la permeabilidad de hidrógeno en membranas no porosas de sílice. [6]	27
1.5.2. Caracterización de flujos gaseosos en membranas asimé- tricas de alúmina. [7]	28
1.6. Objetivos del trabajo	29
2. Determinación de una metodología experimental	31
2.1. Modelo de burbuja atrapada	31
2.2. Protocolo de fabricación de películas delgadas	33

2.3.	Determinación del espesor	36
2.3.1.	Método de las arrugas	37
2.3.2.	Conservación de masa	39
2.3.3.	AFM	41
2.3.4.	SEM	43
2.3.5.	Método de reflectancia espectral	47
2.4.	Verificación de Reproducibilidad	49
2.4.1.	Error de espesores	49
2.4.2.	Datos de espesores	52
2.4.3.	Vacío	55
2.5.	Difusión de gas en Burbujas de Aire	56
3.	Metodología Experimental	58
3.1.	Confección de películas delgadas de PS.	58
3.1.1.	Preparación de PS	58
3.1.2.	Proceso para depositar muestras en un sustrato a través de Spin Coater.	60
3.1.3.	Someter películas a vacío.	62
3.2.	Determinación de espesores.	63
3.2.1.	Método para depositar las películas delgadas en el agua.	63
3.2.2.	Compresión de película delgada.	66
3.2.3.	Medición de las longitudes de onda.	68
3.3.	Permeabilidad	69
3.3.1.	Método para depositar las películas delgadas en el agua e introducir burbujas.	69
3.3.2.	Procesar imágenes de burbujas.	70
4.	Resultados	72
4.1.	Burbujas de Aire	72

4.2. Burbujas de Dióxido de Carbono, Oxígeno y Nitrógeno	76
4.3. Experimentos Finales	80
4.4. Análisis final	82
Conclusión	85
Anexo	88
Segundo modelo: Dos gases	88
Bibliografía	100

Índice de figuras

1.1. Estadística de Centro de Envases y Embalajes de Chile - CENEM.	3
1.2. Estadística de Centro de Envases y Embalajes de Chile - CENEM. .	4
1.3. Polímeros utilizados en la fabricación de envases.	5
1.4. Productos fabricados con PET.	6
1.5. Envases de leche fabricados con PEAD.	7
1.6. Envases de PEBD para productos congelados.	7
1.7. Película de PVC para alimentos.	8
1.8. Envases de PP para alimentos.	8
1.9. Envases de yogurt fabricado con PS.	9
1.10. Estructura química de polímeros.	9
1.11. Diagrama de difusión.	18
1.12. Diagrama de solubilidad.	19
1.13. Permeabilidad de una barrera sólida.	21
1.14. Envase utilizado como guía.	24
1.15. Analizador de Permeabilidad.	26
1.16. Burbuja bajo película delgada de poliestireno.	30
2.1. Burbuja bajo película sólida.	31
2.2. Medida de espesor a través de AFM de algunas muestras.	42
2.3. Imágenes obtenidas a partir de la medida de espesor por SEM. . . .	46
2.4. Longitud de onda en función del espesor de la película delgada. . .	48

2.5. Gráfico de espesores de película de PS con respecto a velocidades angulares.	53
2.6. Gráfico de burbuja de aire atrapada bajo película de PS + vidrio. . .	57
3.1. Sistema de reflujo, donde se realiza la solución de tolueno con PS.	59
3.2. Spin Coater.	60
3.3. Técnica de Flotación.	63
3.4. Película delgada y sustrato introducidos en agua.	64
3.5. Dispositivo de Compresión.	66
3.6. Arrugas de lámina delgada.	68
4.1. Curvas de burbujas de Aire para diferentes espesores.	74
4.2. Gráfico de 15 burbujas de Aire atrapadas bajo película de PS. . . .	75
4.3. Esquema de Curva Transiente y Curva Asintótica.	76
4.4. Evolución de burbujas de dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno con respecto al tiempo.	77
4.5. Curvas asintóticas para dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno. .	79
4.6. Rectas para determinar Permeabilidad Gaseosa de película de PS.	79
4.7. Ajuste lineal para determinar la permeabilidad de una lámina delgada de PS para dióxido de carbono.	80
4.8. Permeabilidad gaseosa para distintos gases.	82
4.9. Permeabilidad gaseosa para dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno.	83
10. Burbuja bajo película sólida, con dos gases presentes en el sistema	88
11. Simulación correspondiente a la evolución de burbujas de O ₂ y N ₂ . .	93

Índice de cuadros

1.1. Características mecánicas de polímeros.	10
1.2. Tabla de valores de Difusividad.	19
1.3. Tabla de valores de Solubilidad.	20
1.4. Tabla de valores de Permeabilidad.	23
1.5. Permeancia de membrana de Nanosil/alúmina.	28
1.6. Tabla equivalente con valores de Permeabilidad.	28
2.1. Coeficiente de Poisson para algunos polímeros.	38
2.2. Espesor de lámina delgada fabricada de esmalte de uña, medido a partir de dos métodos.	40
2.3. Parangón entre espesor medido por método de las arrugas y espesor medido por AFM.	41
2.4. Parangón entre espesor medido por método de las arrugas y espesor medido por SEM con diferentes sustratos.	44
2.5. Medidas de longitudes de onda en sector acotado de imagen.	51
2.6. Medidas de espesor en sector acotado de imagen.	52
2.7. Espesores de películas delgadas fabricadas conjuntamente.	54
2.8. Espesores de películas fabricadas con vacío y sin él.	55
4.1. Promedios de permeabilidad obtenida experimentalmente para cada lámina delgada.	81
4.2. Promedios de permeabilidad obtenida experimentalmente para todas las láminas delgadas.	81

4.3. Tabla comparativa entre Permeabilidad obtenida de literatura y experimentalmente.	82
4. Tabla de datos de permeabilidad de lámina delgada 1 para aire. . .	94
5. Tabla de datos de permeabilidad de lámina delgada 2 para aire. . .	95
6. Tabla de datos de permeabilidad de lámina delgada 3 para aire y oxígeno.	95
7. Tabla de datos de permeabilidad de lámina delgada 4 para aire y nitrógeno.	96
8. Tabla de datos de permeabilidad de lámina delgada 5 para dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno.	97
9. Tabla de datos de permeabilidad de todas las láminas para dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno.	98
10. Tabla de datos de permeabilidad de todas las láminas para aire. . .	99

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes y estado actual del tema

1.1.1. Envase

En la vida diaria las personas están en constante interacción con todo tipo de productos y por consiguiente con sus envases, siendo éstos imprescindibles en su utilización. La definición general de un envase corresponde a todo producto fabricado con diversos materiales, el cual es utilizado para contener, proteger, manipular, distribuir y presentar en cualquier fase de la cadena de fabricación, distribución y consumo del producto. Son la única forma de contacto directo entre el productor y el consumidor, permitiendo hacer llegar el producto en perfectas condiciones al consumidor.

De aquí es la importancia del término **packaging**, ya que engloba las funciones de protección y comunicación de los productos, es decir, el conjunto de elementos que permite mostrar el producto a posibles consumidores de manera más atractiva y en volumen conveniente para consumo [1].

Los envases están clasificados en tres tipos:

Envase primario Es aquel que está directamente en contacto con el producto, lo contiene y además protege.

Envase secundario Es aquel que contiene uno o varios envases primarios, otorgándole protección para su distribución comercial.

Envase terciario Es el agrupamiento de envases primarios o secundarios en un contenedor que los unifica y protege a lo largo del proceso de distribución comercial.

1.1.2. Importancia en Chile

Chile es un país que a medida que pasan los años mantiene un desarrollo industrial creciente. Pero al enfocarse sólo en la industria del packaging (envases y embalajes) se observa un importante aumento en los últimos 13 años, según muestran las estadísticas del Centro de Envases y Embalajes de Chile (CENEM), ya que como se aprecia en el gráfico 1.1, desde el año 1999 hasta el año 2010 el porcentaje anual de crecimiento en el sector de Envases y Embalajes es predominantemente mayor que el porcentaje de crecimiento anual de la Economía Chilena (PIB), mostrando además una tendencia al alza.

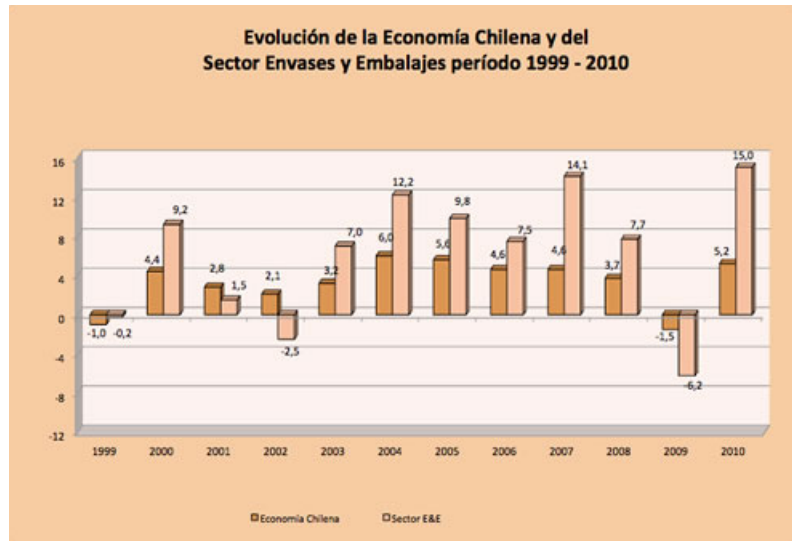


Figura 1.1: Estadística de Centro de Envases y Embalajes de Chile - CENEM.

Para analizar qué subsectores son los más influyentes en el crecimiento de esta Industria, primero se explicará brevemente en qué consisten los usos de cada material con respecto a los envases enfocados a los alimentos.

- Madera: Son utilizados como envases para frutas, hortalizas, pescados y mariscos, como cajas para productos agroalimentarios y estuches, palet para transporte de mercancías, entre otros.
- Papel y Cartón: El cartón ondulado se utiliza para frutas y verduras, latas y consevas, bricks de lacteos o jugos, entre otros. En cambio, el papel se utiliza en productos pulverulentos, tales como arroz, harina, azúcar, etc. ya que impide el paso de su contenido al exterior.
- Vidrio: Los envases de primera elaboración del vidrio corresponden a botellas o garrafas (capacidad de 100-1500 [ml]), botellones (capacidad de 1,5-20 litros), tarros, potes y vasos. En cambio los envases de segunda elaboración corresponden a ampollas, frascos y cápsulas.

- Metálicos: Se utiliza para conservas en general, envases para leche, aceite, recipientes herméticos para alimentos y bebidas, entre otros.
- Plásticos: Poseen variados usos, tales como recipientes para agua, leche, jugo; bolsas con propiedades específicas para contener alimentos en diversas condiciones, etc.

Luego, si se quiere analizar qué Subsectores de los mencionados anteriormente tienen mayor desarrollo en la industria de envases y embalajes, habría que considerar dos variables, la producción total y el valor de ésta.

Por lo tanto, siguiendo con las estadísticas del CENEM, se presentan a continuación dos gráficos que muestran la importancia por subsectores de la industria de envase y embalaje en el año 2010, con respecto a la producción física total y el valor de la producción total.

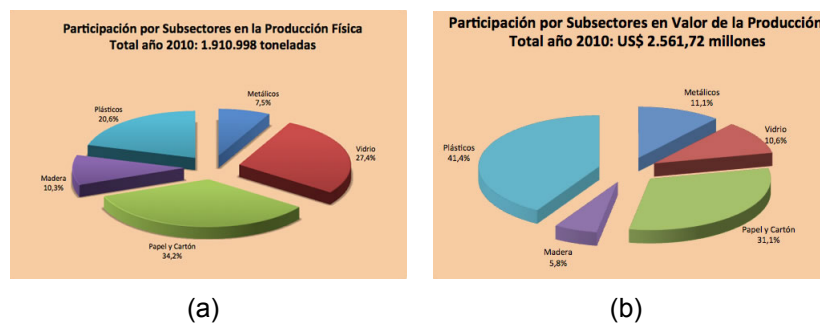


Figura 1.2: Estadística de Centro de Envases y Embalajes de Chile - CENEM. (a) Porcentaje de participación de subsectores con respecto a la producción física total. (b) Participación de subsectores con respecto al valor de la producción total.

Del gráfico 1.2(a) se puede extraer que el subsector que lidera la industria en el ámbito de producción física total del año 2010 es el Papel y Cartón, siguiéndolo el Vidrio y luego los Plásticos. Donde aproximadamente estos tres

subsectores producen el 80 % de la industria.

Complementando con el gráfico 1.2(b), el Subsector que lidera el valor de producción total del año 2010 en un gran porcentaje son los plásticos siguiéndolo el papel y cartón. Por lo tanto, considerando estas estadísticas, se puede deducir que los plásticos y el papel y cartón tienen gran importancia en la Industria tanto a nivel de producción como económico.

En este caso, se hará un enfoque de los envases y embalajes plásticos pero orientándolos a los envases utilizados para alimentos.

1.1.3. Envases de Plástico para alimentos

Existe una amplia gama de polímeros que se utilizan en la fabricación de envases y embalajes para el área alimenticia, donde los alimentos o productos pueden ser recubiertos según las exigencias que se requieran, considerando que cada polímero posee sus propias características. A continuación se describen los más utilizados

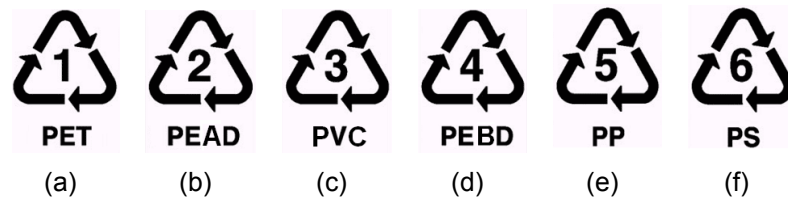


Figura 1.3: Polímeros utilizados en la fabricación de envases. (a) Polietilentereftalato. (b) Polietileno de alta densidad. (c) Policloruro de vinilo. (d) Polietileno de baja densidad. (e) Polipropileno. (f) Poliestireno.

- Polietilentereftalato **PET**: Posee excelente resistencia a la fatiga, torsión, humedad, ácidos, aceites y disolventes. Son rígidos. Sus propiedades barrera a los gases y vapor de agua son intermedias-altas por lo que no se ven

afectados por la humedad. Existe la posibilidad de mejorar sus propiedades mecánicas durante la fabricación. No es termosellable por lo que requiere la formación de multicapas. Posee buenas propiedades para la impresión. No es tóxico. Es ampliamente utilizado para botellas obtenidas por inyección soplada. También es posible su utilización en alimentos congelados, ya que es más estable a bajas temperaturas.



Figura 1.4: Productos fabricados con PET.

- Polietileno **PE**: Químicamente resistentes y eléctricamente aislantes. Blandos y bajo coeficiente de fricción. Baja resistencia mecánica y poca resistencia a la degradación ambiental.
 - Polietileno de alta densidad **PEAD**: Es más rígido y duro que el polietileno de baja densidad (PEBD), posee alta resistencia al impacto. Es muy favorable al comportamiento de desgaste y frotamiento. Su punto de fusión es más alto que el PEBD. Tiene alto contenido cristalino. Mayores propiedades de barrera a la humedad y gases que los otros polietilenos. Posee baja transparencia y menor resistencia a la luz solar. Es resistente a bajas temperaturas. Liviano y no tóxico. Se utiliza en bolsas de asas, para basureros industriales, en sacos industriales, para cereales, envoltorios individuales de cajas de productos, cajas para transporte de botellas, botellas para leche, jugo y yogurt.



Figura 1.5: Envases de leche fabricados con PEAD.

- Polietileno de baja densidad **PEBD**: Es termosellable. Tiene buenas propiedades mecánicas en cuanto a flexibilidad y resistencia al impacto. Alta propiedad de barrera frente a la humedad, pero baja a los gases y compuestos aromáticos. No es esterilizable por calor (<80°C). Posee mayor estabilidad a la oxidación que el PEAD. Es transparente y no tóxico. Se utiliza en envases de uso general (comestibles, congelados y basura)



Figura 1.6: Envases de PEBD para productos congelados.

- Policloruro de vinilo **PVC**: Posee buenas propiedades ópticas por su brillo y transparencia. Es termoformable y termosellable. Tiene buena resistencia química a grasas y aceites. Sus propiedades de barrera a gases y vapor de agua son intermedias. Problemas de descomposición por calor. Es rígido pero con plastificantes se vuelve flexible. Susceptible a la distorsión térmica. Se utiliza en películas retráctiles y estirables para envasado de carnes, pes-

cados y productos hortofrutícolas. También para la fabricación de envases rígidos termoformados para alimentos.



Figura 1.7: Película de PVC para alimentos.

- Polipropileno **PP**: Presenta excelente resistencia a las grasas. Es termosealable. Posee buenas propiedades mecánicas ya que es flexible y resistente a la fatiga cuando es flexionado. Tiene baja resistencia al impacto a bajas temperaturas. Alta propiedad de barrera frente a la humedad y aromas, pero permeable a los gases. Se esteriliza por calor (121-135°C). Es brillante y transparente en películas. No es tóxico. Resistente a la distorsión térmica. Posee excelentes propiedades eléctricas. Es químicamente inerte. Tiene poca resistencia a la radiación ultravioleta. Se utiliza en bolsas para cereales, snacks, pan, quesos, etiquetas para botellas; en envases para alimentos. En la fabricación de multicapas suele ser la cara exterior, con brillo.



Figura 1.8: Envases de PP para alimentos.

- Poliestireno **PS**: Posee brillo y transparencia. Es fácilmente moldeable por calor. Tiene elasticidad, cierta resistencia al ataque químico. Posee buena

resistencia mecánica, térmica y eléctrica. Se utiliza ampliamente en productos refrigerados, bandejas para carnes, envases de productos lácteos, platos y vasos desechables.



Figura 1.9: Envases de yogurt fabricado con PS.

Los polímeros antes mencionados son termoplásticos, lo que indica que al calentar se ablandan y al enfriar se endurecen, siendo un ciclo reversible y repetible. En la figura 1.10 se muestran las estructuras químicas correspondientes a cada uno.

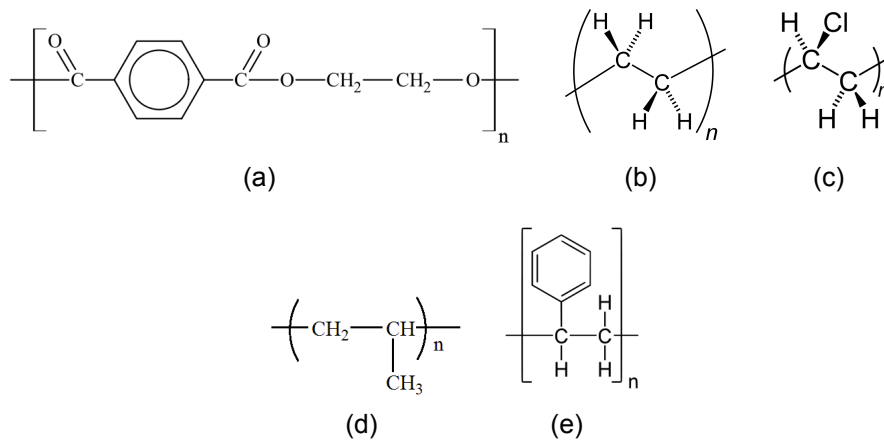


Figura 1.10: Estructura química de polímeros. (a) PET (b) PE (c) PVC (d) PP (e) PS

A continuación se muestra una tabla que indica las propiedades mecánicas de los polímeros antes mencionados [2].

Polímero	Densidad [g/cm ³]	Módulo elástico [10 ² MPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Alargamiento a la rotura [%]
PET	1,29 – 1,40	28 – 41	48 – 72	30 – 300
PEAD	0,952 – 0,965	10,6 – 10,9	22 – 31	10 – 1200
PVC	1,30 – 1,58	24 – 41	41 – 52	40 – 80
PEBD	0,917 – 0,932	1,7 – 2,8	8,3 – 31,7	100 – 650
PP	0,90 – 0,91	11 – 16	31 – 41	100 – 600
PS	1,04 – 1,05	23 – 33	36 – 52	1,2 – 2,5

Cuadro 1.1: Características mecánicas a temperatura ambiente de los polímeros más comunes.

1.2. Necesidades de investigación

1.2.1. Materiales complejos

Un tipo de envasado muy utilizado hoy en día son los llamados films complejos o mas bien materiales complejos, los que están constituidos por variadas capas de películas poliméricas, en su mayoría termoplásticas, con el fin de conseguir diversas características en el material, que dependen de los requerimientos del producto a envasar, de como se envasará y a que procedimientos se someterá el producto ya envasado.

Su principal uso es el envasado de alimentos frescos y preparados. Para esta área existe una amplia gama de láminas multicapa basadas en la combinación de diferentes polímeros. Las láminas multicapa ofrecen diferentes niveles de barrera al oxígeno, al vapor de agua y a los aromas dependiendo de las características del producto a envasar y de las necesidades de conservación. Las láminas también ofrecen diferentes niveles de resistencia a la temperatura. Así pueden ser utilizadas para la fabricación de envases de llenado en caliente, de envases sometidos al proceso de esterilización y pasteurización y de envases para productos precocinados que se vayan a calentar en horno o microondas. Su uso más común

es la fabricación de envases para pizzas frescas, pasta fresca, pescados, aves, carne fresca y procesada, carne ahumada y queso. También existen láminas monocapa que se usan para el termoformado de bandejas para envasar productos de panadería y pastelería. Las láminas deben ofrecer una buena procesabilidad en toda la maquinaria de termoformado y envasado estándar.

Las características de estas láminas se obtienen por la combinación de las propiedades individuales de cada uno de los polímeros que conforman este film complejo. Estas propiedades son: adaptación al proceso de envasado, características mecánicas, nivel de barrera adecuado, características térmicas, aspecto, etc. La barrera de un film complejo corresponde a la combinación de las barreras de las películas simples que lo componen.

Sus aplicaciones más comunes son el envasado de alimentos en vacío y en atmósfera modificada. El envasado a vacío consiste en la eliminación total del aire del interior del envase sin que sea reemplazado por otro gas, existiendo una diferencia de presión entre el exterior y el interior del envase. Los alimentos metabólicamente activos envasados al vacío, como las carnes o ensaladas mixtas, continúan con sus actividades respiratorias, consumiéndose así la pequeña cantidad de oxígeno presente en los tejidos del producto, con lo que aumenta el vacío y se produce dióxido de carbono y vapor de agua.

El envasado bajo atmósfera modificada es una técnica que ayuda a mejorar la conservación del alimento envasado reemplazando la atmósfera que rodea al producto en el envase por atmósfera modificada. Dentro del envase, ésta controla la reacción química, enzimática y microbiológica del alimento sin cambiar significativamente su estructura química. El envasado bajo atmósfera modificada es utilizado para una gran variedad de productos, entre ellos carnes, pasta y al-

gunos tipos de queso.

La técnica se basa en el empleo de nitrógeno solo (N_2) o mezclado con dióxido de carbono (CO_2), y en la reducción del contenido en oxígeno (O_2) hasta niveles normalmente inferiores al 1%. La atmósfera modificada se consigue realizando vacío y posterior reinyección de la mezcla adecuada de gases, de tal manera que la atmósfera que se consigue en el envase va variando con el paso del tiempo en función de las necesidades y respuesta del producto.

El oxígeno a bajas concentraciones inhibe el crecimiento de muchos microorganismos y reduce la velocidad de los procesos de degradación. El dióxido de carbono es soluble en agua y grasas y en ciertas concentraciones evita que se formen bacterias y hongos. El nitrógeno es un gas inerte inodoro, incoloro e inmisible que detiene el crecimiento de microorganismos aerobios y puede ser usado como gas de relleno por su baja solubilidad en agua y como equilibrante inerte, también sirve para que la atmósfera en el envase circule y los productos no se peguen.

En los procesos para envasar productos a partir de estas láminas, se encuentra el proceso de termosellado y termoformado, donde el proceso de termosellado corresponde a que las capas internas de la lámina que contactan, se unen cuando se aplica calor al introducirse en un túnel de aire caliente, provocando en el envase un sello hermético, resistente y flexible.

El proceso de termoformado, como su propio nombre indica, confiere a la lámina la forma de bandeja mediante la aplicación de calor y unos moldes especiales. Uno de los problemas que presenta el termoformado es que se desconoce la distribución de espesores al termoformar, ya que la lámina de material de inicio

tiene un espesor uniforme y conocido, mientras que la bandeja conformada tiene una distribución de espesores diferente. Las bandejas termoformadas se fabrican a partir de láminas que pueden ser de un único material o compuesta por capas de distintos materiales combinados (coextrusión o laminación).

El proceso de coextrusión combina varias capas de diferentes polímeros en una misma lámina, aprovechando las diferentes resistencias químicas y mecánicas de los mismos y ofreciendo la solución adecuada a las necesidades del envase a producir.

En cambio, en el proceso de laminado se unen dos o más films con ayuda de un adhesivo para fabricar una estructura de film compuesto. Es importante la utilización adhesivos sin disolventes, de manera que los films laminados sean aptos para cualquier tipo de envasado de alimentos.

1.2.2. Nano-recubrimientos comestibles

Los recubrimientos comestibles poseen funciones similares a los de envases convencionales, actuando como barreras contra el vapor de agua, gases y compuestos de sabor, mejorando la integridad estructural y las propiedades mecánicas de manipulación de los alimentos. Su uso requiere un embalaje exterior por razones de manipulación y de higiene. En este contexto, los recubrimientos comestibles pueden reducir los requisitos de envasado convencionales y de residuos, ya que son capaces de mejorar la calidad de los alimentos en general, para prolongar la vida útil y mejorar la eficiencia económica de los materiales de envasado.

Las características requeridas de un recubrimiento comestible dependen

de los requisitos específicos del producto a recubrir, incluyendo los modos principales de degradación de los que es más susceptible. Las frutas frescas y mínimamente procesadas tienen complejos requisitos relativos a los sistemas de envasado, ya que estos productos siguen siendo metabólicamente activos. Los requisitos principales para un recubrimiento de fruta se describen a continuación:

1. Moderadamente baja permeabilidad al oxígeno y dióxido de carbono con el fin de ralentizar la respiración y la actividad metabólica global, retardar la maduración y sus cambios relacionados. Por otro lado, la actividad metabólica no debe reducirse a un grado tal que cree condiciones anaeróbicas, las que promueven trastornos fisiológicos y aceleran la pérdida de calidad.
2. Baja permeabilidad al vapor de agua con el fin de retardar la desecación. En el caso de las frutas mínimamente procesadas, esto es especialmente difícil, ya que la superficie del producto generalmente tiene una actividad de agua muy alta, que tiende a disminuir el rendimiento de los recubrimientos hidrófilos.
3. Inercia o la compatibilidad sensorial. Los recubrimientos comestibles pueden tener propiedades sensoriales compatibles con los de la comida. Por ejemplo, los purés de fruta se han estudiado como materiales formadores de película comestibles que pueden ser utilizados como recubrimientos comestibles sobre frutas debido a la presencia de polisacáridos formadora de película en sus composiciones.

Además de su función como barreras inertes para extender la estabilidad de la fruta, los recubrimientos también pueden interactuar con la fruta revestida y/o el medio ambiente circundante de una manera deseable, constituyendo de este modo un recubrimiento activo. Las propiedades activas de los recubrimientos pueden estar relacionados con la liberación de compuestos (antimicrobianos,

agentes antipardecimiento) que puede retardar la degradación de fruta o a la absorción/compactación de los compuestos indeseables (etileno) que podría acelerar la degradación. Presentándose como una excelente manera de llevar a los aditivos, ya que son capaces de mantener las concentraciones efectivas de los aditivos en las superficies de frutales, donde en su mayoría son necesarios, reduciendo el impacto de los productos químicos sobre la aceptabilidad general de la fruta.

La incorporación de compuestos antimicrobianos en recubrimientos comestibles ayuda a preservar la calidad de las frutas frescas cortadas, que son más perecederos que las frutas enteras, debido a la eliminación de la piel favoreciendo microorganismos para invadir y crecer en el producto.

Las películas comestibles y recubrimientos se pueden clasificar de acuerdo con el tipo de material del que se derivan. Cada clase química tiene sus propiedades inherentes, ventajas y limitaciones para ser utilizados como películas. Donde la composición química de recubrimientos comestibles son: recubrimientos a base de polisacáridos (almidones, celulosa, polisacáridos aniónicos, chitosan, etc.), recubrimientos a base de proteínas, capas de lípidos y recubrimientos compuestos.

La nanotecnología está permitiendo el desarrollo de recubrimientos comestibles a nanoescala tan delgado como 5 nm. Los nano-recubrimientos comestibles se podrían utilizar en las carnes, quesos, frutas y verduras, productos de confitería, productos de panadería y comida rápida, y podría proporcionar una barrera a la humedad y el intercambio gaseoso, actuar como un vehículo para entregar colores, sabores, antioxidantes, enzimas y agentes contra el oscurecimiento, y también podría aumentar la vida útil de los alimentos manufacturados, incluso

después de abrir el envase.

1.3. Aspectos significativos del presente trabajo

1.3.1. Permeabilidad Gaseosa

Una propiedad muy importante a la hora de escoger un envase para algún alimento en específico es la Permeabilidad Gaseosa, ya que depende de esta propiedad cuanto tiempo durará un producto alimenticio en buenas condiciones. Además está muy ligada a la fecha de vencimiento de los productos, ya que corresponde a la capacidad que tiene un material de que un gas lo atraviese sin alterar su estructura interna. Por lo tanto, mientras menor es la permeabilidad gaseosa de un envoltorio a un gas en específico, mayor será el tiempo en que se mantenga en buenas condiciones.

Existen dos procesos en que los gases y vapores pueden pasar a través de materiales poliméricos:

Efecto Poro, el cual gases y vapores fluyen a través de poros microscópicos, cracks, etc.

Efecto Solubilidad-Difusión, donde los gases y vapores se disuelven en una superficie del polímero, difundiendo a través del polímero por un gradiente de concentración y evaporando a otra superficie del polímero.

Difusión

La difusión de gases en líquidos, gases y sólidos está descrita por la ecuación de difusión

$$\partial_t c = \kappa \nabla^2 c \quad (1.1)$$

Donde c es la concentración del permeable, que es la sustancia que penetra al sólido y el cual corresponde al número de partículas en un volumen dado. Y donde κ es el coeficiente de difusión (difusividad), el que es característico del permeable y del medio en que se disuelve.

Las unidades de κ son $[m^2/s]$ y en CGS $[cm^2/s]$ y de c pueden ser variadas dependiendo del área de estudio en que se aplique, por ejemplo en Química se utiliza $[mol/cm^3]$, en Ingeniería de Alimentos $[cm^3(STP)]$, el cual es el número de partículas de un gas puro bajo condiciones estándar, tales como presión ($P = 101,325$ [kPa]) y temperatura ($T = 273,15$ [K]).

Entonces si se aplica la ley de los gases $PV = nR_g T$ con las condiciones estándar antes mencionadas se obtiene que

$$1 [cm^3(STP)] = 4,46 \cdot 10^{-5} [mol]$$

Donde n es el número de moléculas y R_g la constante de los gases.

La difusión de un permeable a través de una película de polímero puede ser descrita por la 1° Ley de Fick [2]

$$J = -\kappa \nabla c \quad (1.2)$$

Donde J es el flujo de difusión.

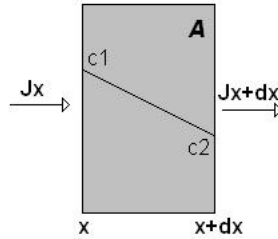


Figura 1.11: Diagrama de difusión.

En la figura 1.11 se observa un esquema unidimensional del fenómeno de difusión, donde está presente un gradiente de concentración y el flujo del permeable que difunde a través del sólido.

Luego, se puede observar que el flujo está implícito en la ecuación de difusión (1.1) integrando con volumen fijo, de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \partial_t c &= \kappa \nabla^2 c \\ \longrightarrow \frac{d}{dt} \int_V c dV &= \kappa \int_V \nabla^2 c = \kappa \int_A \nabla c \cdot n dA \\ \longrightarrow \frac{d}{dt} \int_V c dV + \int_A \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} dA &= 0 \end{aligned}$$

Siendo equivalente a una ecuación de conservación.

A continuación se presentan valores de la difusividad κ para algunos gases.

	$\kappa[\text{cm}^2/\text{s}]$			
	Temperatura [K]	O ₂ en	N ₂ en	CO ₂ en
Aire [3]	300	$1,9 \cdot 10^{-1}$	-	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Agua [3]	300	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
PEBD [4]	298,15	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$

Cuadro 1.2: Tabla de valores de Difusividad para algunos gases.

De la tabla anterior se puede extraer que la difusividad de estos gases va disminuyendo a medida que aumenta la densidad del medio, esto quiere decir que en medios mas densos los gases difunden más lento.

Solubilidad

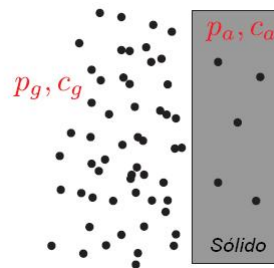


Figura 1.12: Diagrama de solubilidad.

La concentración c_a de un gas en una fase acuosa o sólida en contacto con un reservorio de gas a presión p_g está dada por la ley de Henry

$$c_a = \kappa_H p_g \quad (1.3)$$

Donde la presión parcial p_g , varía con el tipo de gas y temperatura. Y la solubilidad corresponde a la constante κ_H , siendo el inverso de volatilidad. Cuanto mayor sea el valor de κ_H mayor es la concentración del gas en fase sólida.

En la figura 1.12 se muestra un diagrama correspondiente al proceso de solubilidad, donde la concentración de un gas en específico, que se encuentra en el sector izquierdo de la membrana c_g , es diferente a la concentración dentro de la membrana c_a . En equilibrio las presiones $p_g = p_a$.

Mientras hayan condiciones de equilibrio en el sólido, se espera una continuidad de la presión y temperatura en el límite del sólido con el gas, y una discontinuidad de la concentración de gas.

Las unidades de κ_H al igual que con la concentración, pueden ser variadas según el área de estudio y corresponden a [mol/(lt·atm)]. En MKS las unidades son [mol/(m³·Pa)]. Y en Ingeniería de Alimentos se presentan como [cm³(STP)/(cm³·cmHg)].

O ₂ en	κ_H [mol/(lt·atm)]
Agua [5]	$1,3 \cdot 10^{-3}$
PE [4]	$2,1 \cdot 10^{-3}$

Cuadro 1.3: Tabla de valores de Solubilidad.

En la tabla 1.3 se observa que es el mismo orden de magnitud para la solubilidad de un gas en un sólido o un líquido, con temperatura $T = 298,15$ [K].

Resumiendo, el proceso de difusión controla la dinámica del sistema, o más bien el proceso para que entre en equilibrio. La solubilidad, en cambio, da las condiciones locales de equilibrio cerca del límite entre el gas y la fase líquida o sólida.

Permeabilidad

Para analizar la permeabilidad, se considera la evolución de un sistema conformado por dos fases, gas y sólido, donde la fase gaseosa puede ser un gas en particular y la fase sólida una barrera de espesor h . En ambos lados de la barrera, en el instante inicial $t = 0$, hay presentes presiones y concentraciones diferentes, ya que no hay intercambio de moléculas hacia la barrera, tal como se muestra en la figura 1.13.

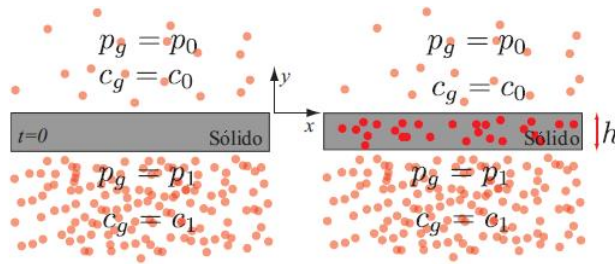


Figura 1.13: Permeabilidad de una barrera sólida. En $t = 0$ no hay moléculas de gas al interior de la barrera, manteniendo a los gases a diferentes presiones $p_1 > p_0$. Para $t > 0$ las moléculas de gas difunden a través de la barrera sólida.

Si $p_1 > p_0$, deberían existir fuerzas en los bordes de $x \rightarrow \pm\infty$ para mantener el equilibrio mecánico. Por el contrario a $t = 0$, para $t > 0$ se produce difusión por lo tanto las moléculas de gas invaden a la barrera sólida.

La dinámica para la fase gaseosa es muy rápida comparada con la dinámica en la barrera, estando en equilibrio las fases gaseosas superior e inferior de la barrera.

Entonces,

$$p_g = p_0 \quad \text{y} \quad c_g = c_0 \quad \text{si} \quad y > 0 \quad \text{y} \quad t > 0$$

$$p_g = p_1 \quad \text{y} \quad c_g = c_1 \quad \text{si} \quad y < -h \quad \text{y} \quad t > 0$$

En la barrera, en cambio, la dinámica que rige a la concentración está dada por la ecuación de difusión.

$$\partial_t c_a = \kappa_a \partial_y^2 c_a \quad \text{si} \quad -h < y < 0$$

Para poder resolver esta ecuación, se consideran las siguientes condiciones de borde que están dadas por la ley de Henry

$$c_g = \kappa_H p_0 \quad \text{si} \quad y = 0$$

$$c_g = \kappa_H p_1 \quad \text{si} \quad y = -h$$

Luego, en estado estacionario no hay dependencia con el tiempo, por lo que la ecuación de difusión queda

$$0 = \kappa_a \partial_y^2 c_a \longrightarrow c_a = Ay + B$$

Por último, aplicando las condiciones de borde en la interfase $y = 0, -h$, se obtiene que

$$c_a = -\kappa_H(p_1 - p_0)\frac{y}{h} + \kappa_H p_0$$

Como el Flujo corresponde a

$$J = -\kappa \nabla c_a \longrightarrow J = \kappa \kappa_H \frac{(p_1 - p_0)}{h} \hat{y}$$

Esto quiere decir que existe un flujo ascendente y constante de partículas ya que $p_1 > p_0$, el cual se dirige desde la fase de gas de mayor presión a la fase de gas de menor presión.

Se define a la permeabilidad como

$$P \equiv \kappa \cdot \kappa_H$$

Por lo tanto

$$J = P \frac{(p_1 - p_0)}{h} \hat{y}$$

Con respecto a las unidades de la permeabilidad, en la literatura se encuentran cerca de 30 unidades diferentes, en MKS se presenta como [mol/(m· Pa· s)] y en CGS [cm³(STP)/(cm· cmHg· s)]. En este caso es importante considerar una unidad llamada "Barrer"[4], la cual debe su nombre al neozelandés Richard Barrer, quien fue un pionero en el estudio de la difusión a través de sólidos y fue el primero en introducir la constante de permeabilidad P como producto de la difusividad y solubilidad, siendo el valor de esta unidad:

$$1 \text{ [barrer]} = 10^{-10} \text{ [cm}^3\text{(STP)/(cm· cmHg· s)]}$$

A continuación se presenta una tabla indicando valores de Permeabilidad en Barrer para diferentes gases con variados polímeros a 25°C [4].

Polímero	P [Barrer]				
	O ₂	CO ₂	N ₂	SO ₂	H ₂ O (90 % HR)
PEBD	3 – 6,7	13 – 28	0,19 – 0,31	20	80
PEAD	0,6 – 1,1	4,5	0,33	5,7	18
PP	0,9 – 1,5	9,2	0,44	0,7	68
PS film	1,5 – 2,7	10,5	0,78	22	1,2 – 1800
PVC	0,0003	0,03	0,0009	–	9,3

HR: Humedad Relativa

Cuadro 1.4: Tabla de valores de Permeabilidad.

Ejemplo

A continuación se muestra un ejemplo donde se estima el tiempo que demora el oxígeno en permear hacia el interior de un envase de forma cilíndrica similar al de la figura 1.14, con un diámetro de 8 [cm] y largo de 22 [cm]. Considerando que el envase es de polietileno de alta densidad, que el contenido de este

se encuentra al vacío, a temperatura ambiente (298,15 [K]) y que está sometido a una presión de $p_0 = 1[\text{atm}]$ a oxígeno puro.



Figura 1.14: Envase utilizado como guía.

El flujo corresponde a

$$J = P \frac{(p_0 - p)}{h} \hat{r} = -j \hat{r}$$

Por conservación

$$\longrightarrow \frac{d}{dt} \int_V c dV + \int_A J \cdot r dA = 0$$

Suponiendo que el flujo es constante en toda la superficie

$$\frac{d}{dt}(cV) + \int -j \hat{r} \cdot \hat{r} dA = 0 \longrightarrow \frac{dc}{dt} V = jA$$

Donde el volumen $V = \pi R^2 L$ y el área $A = 2\pi RL$.

Luego,

$$\frac{dc}{dt} = \frac{P(p_0 - p)}{h} \cdot \frac{2}{R}$$

La presión al interior del envase p está ligada a la concentración c y el gas fuera del contenedor está en equilibrio, entonces

$$p = cR_g T, p_0 = c_0 R_g T$$

Por lo tanto

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{R} \frac{PR_g T}{h} (c_0 - c)$$

Se define una escala de tiempo equivalente a $\tau = \frac{Rh}{2PR_g T}$, obteniéndose la siguiente ecuación

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{\tau} (c_0 - c) \longrightarrow c_0 - c = Ae^{-t/\tau}$$

Como $c(t = 0) = 0$ se puede determinar el valor de A

$$c = c_0(1 - e^{-t/\tau})$$

Considerando la escala de tiempo definida anteriormente, se puede estimar el tiempo en que el oxígeno puede permear a través del envase.

$R = 4[\text{cm}]$, $h = 1[\text{mm}]$, $P = 0,6[\text{barrer}]$, $R_g = 8,314[\text{J/K mol}]$, $T = 298,15[\text{K}]$
 $\longrightarrow \tau = 464,6$ días.

Por lo tanto el oxígeno se demora aproximadamente un poco más de 15 meses en permear a través de un envase de polietileno de alta densidad.

1.4. Métodos tradicionales de medición de permeabilidad

La mayoría de las técnicas de análisis de permeabilidad, constan de medir la velocidad de transmisión del gas a través de la membrana polimérica que forma una partición entre dos cámaras, una de las cuales inicialmente está libre del gas. Usualmente el espesor mínimo de la membrana polimérica está en escala micrométrica. La diferencia de Presión que se provoca, está en el orden de $0,1[\text{MPa}]$.

El procedimiento en sí, consta de sujetar la muestra preconditionada entre las células superior e inferior, donde se hace vacío en la célula de baja presión (célula inferior), después se hace vacío sobre el sistema entero, cuando se alcanza un cierto grado de vacío se cierra la célula inferior, se alimenta el gas del ensayo en la célula superior hasta que la presión está por encima de ciertos valores, luego se verifica que se esté generando una diferencia de presión constante (ajustable) entre la células superiores e inferiores. De esta manera, el gas de ensayo pasa a través de la muestra del lado de presión más alto al lado de presión más bajo siguiendo la función del gradiente de presión. A partir de esto se obtienen los datos de permeabilidad de la muestra, examinando y procesando el cambio de la presión de la célula inferior.



Figura 1.15: Analizador de Permeabilidad.

1.5. Publicaciones relacionadas al Trabajo de Tesis

A continuación se presenta una breve explicación de dos estudios, los cuales se pueden utilizar como herramienta para medir la permeabilidad gaseosa de diversas láminas de espesor nanométrico. Ya que a través de membranas de alúmina (la cual es muy permeable) y diferencias de presión, se puede determinar la permeabilidad realizando una especie de sándwich con estas membranas de alúmina junto con la película de espesor nanométrico, entonces aplicando una di-

ferencia de presión se puede medir la permeabilidad de ese sándwich, midiendo en realidad cuan permeable es la lámina en cuestión.

A través de lo anterior, se podría medir la permeabilidad de cada capa de las películas poliméricas que conforman una película compleja (sección 1.2.1) o también la permeabilidad de nano-recubrimientos (sección 1.2.2).

1.5.1. Teoría de la permeabilidad de hidrógeno en membranas no porosas de sílice. [6]

En este trabajo se presenta una teoría de permeación que describe el transporte y las propiedades físicas de las membranas a base de sílice del tipo Nanosil. Las membranas son Nanosil obtenido a partir de la deposición de vapor químico de una capa de sílice fina sobre un soporte poroso. Se ha encontrado que en las membranas Nanosil la permeación de CO, CO₂ y CH₄ es inhibida relativamente a la de las especies más pequeñas de tamaño, como el hidrógeno y los gases más ligeros nobles. Además, en estos se presenta un orden inusual de permeación de gas, He >H₂>D₂>Ne, que no depende del tamaño o la masa de las especies difusoras.

La membrana Nanosil / alúmina utilizada aquí es similar en propiedades a la membrana Nanosil / Vycor. Ambos tienen una capa de sílice fina en la superficie exterior del soporte, y tienen una selectividad excelente para el hidrógeno. La diferencia principal es que el soporte de alúmina es menos restrictivo que el Vycor y esto permite permeabilidades mucho más altas. Las propiedades de permeabilidad de la membrana Nanosil / alúmina a 873 [K] para He, H₂, D₂, Ne, CO, CO₂, CH₄ se listan en la Tabla 1.5. El espesor de la membrana que se utiliza es de 30 [nm] y la distancia de salto 0,3 [nm]. Se puede observar que la membrana es selectiva para los gases nobles y el hidrógeno, pero excluye en gran medida

CO₂, CO y CH₄.

Permeance of Nanosil/alumina membrane ($\Delta P = 1.01325 \times 10^5$ Pa (1 atm),
 $T = 873$ K)

	Permeance ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
He	4.2×10^{-7}
H ₂	1.8×10^{-7}
D ₂	1.2×10^{-7}
Ne	4.0×10^{-8}
CO	6.7×10^{-11}
CO ₂	8.1×10^{-11}
CH ₄	4.3×10^{-11}

Cuadro 1.5: Permeancia de membrana de Nanosil/alúmina.

A continuación se muestra una tabla equivalente a la tabla anterior pero con los valores de permeabilidad y sus unidades correspondientes.

	Permeabilidad [$\text{mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$]	Permeabilidad [Barrer]
He	$1,3 \cdot 10^{-14}$	37,6
H ₂	$5,4 \cdot 10^{-15}$	16,1
D ₂	$3,6 \cdot 10^{-15}$	10,7
Ne	$1,2 \cdot 10^{-15}$	3,6
CO	$2,0 \cdot 10^{-18}$	0,006
CO ₂	$2,4 \cdot 10^{-18}$	0,007
CH ₄	$1,3 \cdot 10^{-18}$	0,004

Cuadro 1.6: Tabla equivalente con valores de Permeabilidad.

1.5.2. Caracterización de flujos gaseosos en membranas asimétricas de alúmina. [7]

Se presenta una caracterización de los flujos gaseosos en membranas inorgánicas de alúmina, por medio de la evaluación del coeficiente de permeabilidad total, considerando una configuración geométrica semejante a un monocanal con simetría cilíndrica. Este coeficiente ha sido correlacionado con diámetros moleculares, la razón diámetro de poro/camino libre medio pertenecientes a estos gases,

y con el número de Reynolds.

La metodología para evaluar experimentalmente la permeabilidad, ha consistido en hacer difundir a una temperatura dada el gas en la membrana hasta, alcanzar estado estacionario en la variable flujo. Bajo estas condiciones se han medido para diferentes flujos en estado estacionario, las presiones del gas que va a permear, la membrana a ambos lados de la barrera porosa. Mediante un procesamiento estadístico se ha evaluado: valores de flujos promedios, presiones media, diferencias de presión promedios, temperaturas de entrada y salida del gas que circula por el intercambiador de calor y sus respectivas diferencias, y finalmente las temperaturas de difusión promedios.

1.6. Objetivos del trabajo

Se desea implementar una metodología que permita medir la permeabilidad gaseosa en láminas ultradelgadas de polímero con espesor en escala nanométrica. Empleando un sistema que evite la intervención de la película con factores externos tales como diferencias de presión muy grandes o dispositivos que la puedan dañar, como lo es el método tradicional (sección 1.4) donde no se pueden medir películas con espesor nanométrico. Esto, con el fin de caracterizar y ver lo que ocurre con la permeabilidad gaseosa del polímero a ésta escala.

Para lo anterior, se utiliza un modelo que consiste en una burbuja que está atrapada bajo una película delgada sólida, que se encuentra flotando en un líquido.

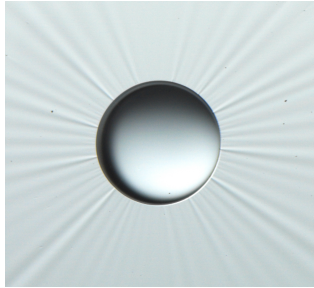


Figura 1.16: Burbuja bajo película delgada de poliestireno.

La ecuación que describe la variación del radio de la burbuja con respecto al tiempo es (ecuación (2.7))

$$R^2 = R_0^2 - 2 \frac{r_0 P R_g T}{h} t \quad (1.4)$$

Donde R_0 es el radio inicial de la burbuja y $r_0 = \gamma/p_0 = 0,7 \text{ } [\mu\text{m}]$. El tiempo que requiere la burbuja en desaparecer corresponde a

$$\tau = \frac{1}{2} \frac{R_0^2 h}{r_0 P R_g T} \quad (1.5)$$

Utilizar este método para medir la permeabilidad de películas delgadas de polímero no daña a las membranas, ya que la presión que ejerce sobre ésta es mucho menor que la presión ejercida por el método tradicional, la cual está en el orden de $0,1 \text{ [MPa]}$.

Para estimar cuanta presión se ejerce sobre una película de polímero una burbuja de gas de $100 \text{ } [\mu\text{m}]$ de radio, se utiliza la ecuación de Laplace:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2 \cdot 0,072 \text{ [N/m]}}{100 \cdot 10^{-6} \text{ [m]}} = 1440 \text{ [N/m}^2\text{]} \sim 1 \text{ [KPa]}$$

Encontrando que la presión ejercida corresponde a aproximadamente 1 [KPa] .

Capítulo 2

Determinación de una metodología experimental

2.1. Modelo de burbuja atrapada

Para lograr el objetivo mencionado en el capítulo anterior (sección 1.6), se utiliza el modelo de una burbuja que está atrapada bajo una película delgada sólida, que se encuentra flotando en un líquido. Se asume que la burbuja es semiesférica ya que el ángulo de contacto de ésta con respecto a la película de PS es $\theta_c = \pi/2$ [8] [9].

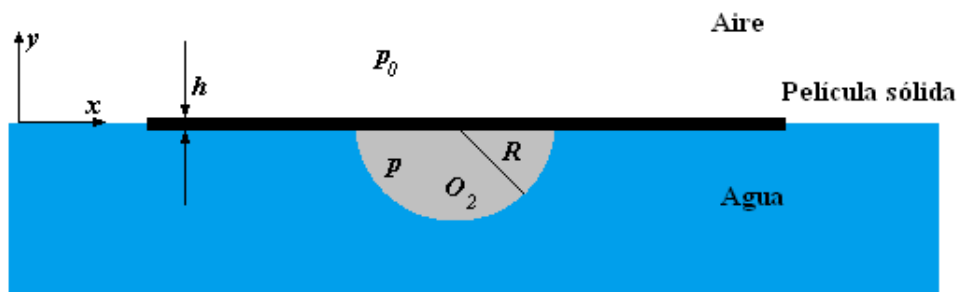


Figura 2.1: Burbuja bajo película sólida.

En la figura 2.1, se observa una diferencia de presión dentro de la burbuja y en $y = 0$ correspondiente, según la ecuación de Laplace, a $p - p_0 = 2\gamma/R$, donde γ es la tensión superficial de la burbuja, la cual es constante y $p_0 = 1$ [atm].

La ecuación de difusión predice que el número de moléculas de oxígeno que incide en la burbuja, $n = cV$, decrece como

$$\frac{dn}{dt} = - \int_A J \cdot ndA \quad (2.1)$$

Donde el volumen está dado por $V = (2/3)\pi R^3$ y el número de moléculas por

$$n = \frac{pV}{R_g T} = \frac{1}{R_g T} \left(p_0 \cdot \frac{2}{3} \pi R^3 + \frac{2\gamma}{R} \cdot \frac{2}{3} \pi R^3 \right) \quad (2.2)$$

Entonces, considerando que es un proceso isotérmico

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi p_0}{R_g T} \left(\frac{R}{2} + \frac{2\gamma}{3p_0} \right) R \dot{R} \quad (2.3)$$

Por otro lado el flujo que se produce en dirección \hat{y} está dado por

$$J = P \frac{(p - p_0)}{h} \hat{y} = j \hat{y} \quad (2.4)$$

Y como $\frac{dn}{dt} = -jA$

Utilizando la ecuación (2.3) y (2.4) se obtiene

$$\frac{4\pi p_0}{R_g T} \left(\frac{R}{2} + \frac{2\gamma}{3p_0} \right) R \dot{R} = -\pi R^2 P \frac{2\gamma}{Rh} \quad (2.5)$$

$$\longrightarrow \left(R + \frac{4\gamma}{3p_0} \right) \dot{R} = -P \frac{R_g T}{h} \frac{\gamma}{p_0} \quad (2.6)$$

Definiendo el parámetro $r_0 = \gamma/p_0$ y para el caso del agua, se estima que

$$r_0 = \frac{0,072 N/m}{101,325 \cdot 10^3 Pa} = 0,7 [\mu m]$$

Entonces, si ocurre que $R \gg r_0$, lo que significa que la burbuja sería mas grande que $1 \text{ } [\mu\text{m}]$, la ecuación (2.6) que muestra la variación del radio con respecto al tiempo queda

$$R\dot{R} = -\frac{r_0 PR_g T}{h} \longrightarrow R^2 = R_0^2 - 2\frac{r_0 PR_g T}{h}t \quad (2.7)$$

Donde R_0 es el radio inicial de la burbuja.

Por último, la escala de tiempo que se necesita para que la burbuja desaparezca corresponde a

$$\tau = \frac{1}{2} \frac{R_0^2 h}{r_0 PR_g T} \quad (2.8)$$

donde el valor del tiempo que demora en desaparecer la burbuja es muy sensible al radio inicial de ésta, siendo además proporcional al espesor de la película delgada.

El modelo anteriormente descrito corresponde al fenómeno que ocurre con un solo gas dentro de la burbuja, luego si se realiza un análisis más profundo considerando el mismo gas dentro de la burbuja y además dos gases en el ambiente (representando al aire presente en el sistema), entonces se determina a través de simulaciones que prevalece el primer modelo, con un solo gas dentro de la burbuja. La explicación del segundo modelo y las simulaciones se describen en el Anexo.

2.2. Protocolo de fabricación de películas delgadas

Con el fin de desarrollar el modelo antes mencionado, se debe definir un protocolo que permita fabricar películas delgadas, para esto, se realizan varias pruebas con polímeros, concentraciones y sustratos diferentes. La técnica que

se utiliza para fabricar estas láminas es el uso de Spin Coater, el que consta a grandes rasgos en realizar recubrimientos sobre sustratos a través de rotación, provocando una superficie uniforme sobre éste.

El protocolo para fabricar láminas delgadas consiste en disolver poliestireno (PS) en tolueno en un rango de concentración de 0,5 % a 2,16 %. Esta solución se deposita en un balón, el que se conecta a un sistema de reflujo durante 30 minutos para asegurar la homogeneidad de la solución. Luego se deposita un volumen de 0,4 [ml] de solución a través de una pipeta, sobre un sustrato que permanece en el Spin Coater, teniendo la precaución de que ya esté girando. El equipo requiere que el sustrato utilizado sea cuadrado o circular ya que así asegura que la solución se propague homogéneamente abarcando la mayor superficie de este. La velocidad angular usualmente empleada para realizar las películas delgadas es de 6000 [rpm] y el tiempo de rotación de un minuto. El procedimiento de trasladar la solución desde el sistema de reflujo hacia el Spin Coater, debe ser muy rápido ya que la solución constantemente tiene que mantener una temperatura alta para no variar sus propiedades físicas.

Antes de definir la utilización del Poliestireno en el protocolo final, se probó el procedimiento explicado anteriormente pero con Polietileno de alta densidad (PEAD) y baja densidad (PEBD), polimerizado en el Departamento de Química de la Universidad de Santiago de Chile.

Al utilizar PEAD se logró refluja durante una hora la solución a 105°C, pero cuando se tuvo que depositar sobre el sustrato a través de una pipeta, la solución se solidificó dentro de ésta al instante, evitando que el proceso de fabricación de películas finalizara en el Spin Coater, a pesar de que se tomó como precaución mantener la pipeta a la misma temperatura que la solución en reflujo.

Luego se utilizó PEBD donde se realizó el mismo procedimiento que el PEAD, logrando obtener películas delgadas, pero con el inconveniente de que no se logró una película uniforme, si no que muy quebradiza y notoriamente irregular en su espesor. Por lo tanto, al realizar estas dos experiencias con PEAD y PEBD, se pudo deducir que sus propiedades mecánicas no son las aptas para este tipo de procedimiento de fabricación.

Luego considerando la literatura [8] [9] [10] [11] se utilizó PS obteniéndose películas delgadas uniformes y homogéneas, por lo que se decidió que el PS es el polímero más indicado para trabajar, ya que posee un sistema más simple para realizar este tipo de procedimientos de fabricación de películas y sus características son conocidas, además posee un Módulo de Young grande en comparación a PEAD Y PEBD (tabla 1.1), siendo más resistente a la deformación que los ya mencionados.

Con respecto a las concentraciones, al inicio de la experiencia se utilizaron soluciones de tolueno con PS, en un rango de concentración de 0.5 % a 2.16 %, a partir de la literatura [8]. Pero a medida que avanzó la investigación, se optó como protocolo general, utilizar una concentración de 2.16 % para mantener una preparación fija, con el fin de evitar inconvenientes al momento de analizar las películas delgadas.

Los materiales que se utilizaron como sustrato fueron aluminio (99.99 %) para medir los espesores de las películas con Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), obleas de silicio para medir los espesores de las películas con SEM y diferentes tipos de vidrios utilizados para realizar flotación de las películas en el agua. La técnica de flotación consiste en

sumergir la película que está sobre el sustrato en agua, para que pueda penetrar una capa de este líquido entre la película y el sustrato provocando que ésta flote.

Se emplearon 3 tipos de vidrio durante toda la experiencia, diferentes por su tamaño. En los inicios, se utilizó vidrio cubreobjeto circular de 25 [mm] de diámetro y 0,4 [mm] de espesor, teniendo el inconveniente de que al realizar un corte rectangular de la película con bisturí para comenzar con la flotación, éste se quebraba. Por otro lado, si se realizaba flotación con su forma circular, el inconveniente se producía al comprimir la película para estimar su espesor (ver sección 2.3.1), ya que su forma impide que se formen longitudes de ondas periódicas.

Para solucionar estos problemas se usó un vidrio con mayor espesor correspondiente a vidrio portaobjeto de 25,4 x 76,2 [mm] con espesor de 1 [mm], el cual para emplearse como sustrato se tuvo que cortar como un cuadrado de 25,4 x 25,4 [mm]. Por último, a medida que avanzó la investigación, se necesitó barrer más velocidades angulares en el Spin Coater para obtener mayor cantidad de espesores, entonces para bajas velocidades de rotación la solución se expandía muy poco en comparación a altas velocidades, por lo que al aumentar la superficie del sustrato se logró aumentar la superficie del polímero para bajas velocidades de rotación, entonces se utilizó el vidrio que se considera en el protocolo final correspondiente a vidrio de 50 x 76 [mm] con espesor de 1 [mm], el cual se tuvo que cortar con el fin de quedar como un cuadrado de 50 x 50 [mm].

2.3. Determinación del espesor

Un método rápido y factible para medir el espesor de cada una de las películas delgadas que se desea analizar, es el método de las arrugas (sección 2.3.1)

el cual posee un parámetro libre correspondiente al módulo de Young E , parámetro que no se pudo medir para una película delgada de PS, por lo que se recurre a la literatura para obtener este valor. Para demostrar que este método es válido y que entrega valores consistentes de espesor, se procede a utilizar el método de conservación de masa (sección 2.3.2). Luego para calibrar el valor del módulo de Young, se utilizan dos métodos de medición correspondientes a AFM (sección 2.3.3) y SEM (sección 2.3.4), con los cuales no se obtienen buenos resultados de espesor, recurriendo a un método óptico menos invasivo para la muestra llamado método de reflectancia espectral (sección 2.3.5).

2.3.1. Método de las arrugas

Existe, en la literatura [12], una expresión que relaciona el espesor de una película elástica ultradelgada que flota en un líquido, y la longitud de onda de las arrugas paralelas que se forman al comprimirla uniaxialmente. Esto, considerando que una lámina delgada se puede aproximar como inextensible, de modo que la longitud en la dirección de la línea de compresión se conserva ya que sus arrugas son muy pequeñas. Por consiguiente, la longitud de onda y amplitud de las arrugas son proporcionales. En segundo lugar, la energía de flexión de la película favorece a las longitudes de onda largas (amplitudes grandes) mientras que la energía gravitacional de la subfase de líquido favorece amplitudes pequeñas (longitudes de onda pequeñas). Por lo tanto, la longitud de onda es seleccionada por una relación entre las energías de flexión y gravitacional.

Teniendo en cuenta que el módulo de flexión es $B = Eh^3/[12(1-\Lambda^2)]$, donde E es el módulo de Young, h el espesor de la lámina y Λ el coeficiente de Poisson. Y partiendo de la base que $\lambda = 2\pi/q_0$, donde $q_0 = (\rho g/B)^{1/4}$ y ρ la densidad del fluido. Entonces la longitud de onda como función del espesor de la película, está

dada por

$$\lambda = 2\pi \left(\frac{E}{12\rho g (1 - \Lambda^2)} \right)^{1/4} h^{3/4} \quad (2.9)$$

Despejando el espesor, resulta

$$h = \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^{4/3} \left(\frac{12\rho g (1 - \Lambda^2)}{E} \right)^{1/3} \quad (2.10)$$

Y usando los valores presentes en la literatura, $E = 3,4[\text{GPa}]$ [11], $\Lambda = 0,33$ [11], $g = 9,794[\text{m/s}^2]$ [13] y $\rho = 1000[\text{kg/m}^3]$, se puede calcular el valor del espesor de cada lámina delgada, midiendo la longitud de onda λ .

Se puede apreciar de los parámetros anteriores que g y ρ son conocidos y Λ es un valor que afecta muy poco al resultado del espesor, ya que es muy pequeño $\Lambda = 0,33$ y en la ecuación (2.10) está al cuadrado, además es un polímero por lo que su valor no varía mucho con respecto a otros polímeros. Por lo tanto el parámetro que afecta de manera considerable al espesor es el módulo de Young del polímero.

En la siguiente tabla se muestran los diferentes valores de Λ para distintos polímeros.

Polímeros	Λ
Nylon 6,6	0,39
Policarbonato	0,36
Poliestireno	0,33
PTFE	0,46
PVC	0,38

Cuadro 2.1: Coeficiente de Poisson para algunos polímeros.[14]

Con el fin de evaluar como varía h con respecto a los valores de Λ se realiza una estimación a partir de la ecuación (2.10), suponiendo que $\lambda = 50 \cdot 10^{-5}$ [m]. Para $\Lambda = 0,33$ se obtiene un espesor $h = 107$ [nm] y para $\Lambda = 0,46$ un espesor $h = 103$ [nm]. Se observa que no hay mucha variación ($\sim 4\%$) del espesor al cambiar el valor del coeficiente de Poisson.

El sustrato que se utiliza para este método es el vidrio.

Un inconveniente de las películas de PS es que al obtener láminas con mayor espesor en las muestras de sustrato de vidrio (velocidad angular menor) del orden de los micrómetros, la técnica empleada no se puede aplicar correctamente ya que no se forman longitudes de ondas definidas, esto ocurre porque al aumentar el espesor de la película de PS aumenta también su rigidez.

Para poder corroborar la validez de este método se deben comparar los resultados de espesores obtenidos a través del método de las arrugas y espesores obtenidos a través del método de conservación de masa, explicado a continuación.

2.3.2. Conservación de masa

Se recurre a un método basado en los principios de la ley de conservación de masa, con densidad constante (2.11), para verificar que la metodología de las arrugas es la adecuada para medir espesores.

$$\text{volumen inicial} = \text{volumen final} \quad (2.11)$$

Para esto se utiliza esmalte de uña transparente (Colorama de Maybelline New York), ya que tiene la propiedad de que al caer una gota sobre agua, ésta se

expande abarcando gran parte, o en algunos casos, la totalidad de la superficie de la cubeta en que se encuentre, formando así una película delgada.

Por lo tanto, a tres recipientes que poseen diferentes radios, se le incorpora agua a la misma altura, luego se deja caer una gota de esmalte de uña con volumen conocido ($25 \cdot 10^{-3}$ [cm³]), para que cubra toda la superficie de cada recipiente y así obtener el valor del área de cada película. Este procedimiento se realiza con el fin de determinar el espesor de la película delgada a través de:

$$\text{Volumen de gota} = \text{Área} \times \text{espesor de película}$$

Luego, se obtiene el valor del espesor a partir del método de las arrugas, por lo que se comprimen las paredes de cada película y se miden sus longitudes de onda. Para realizar este cálculo se debe conocer el valor de E y Λ , donde se asume que $\Lambda = 0,5$ ya que es un sistema incompresible y el valor de E se puede desprender de la literatura [15], siendo del orden de los 10 [MPa].

Los resultados obtenidos de ambos espesores fueron

Recipiente	Diámetro [cm] recipiente	Área [cm ²] recipiente	λ [mm] arrugas	h conservación masa [μ m]	h arrugas [μ m]
R1	5,6	24,6	2,7	10,1	6,8
R2	6,6	34,2	2,3	7,3	5,3
R3	8,6	58,1	1,7	4,3	3,7

Cuadro 2.2: Espesor h de lámina delgada fabricada de esmalte de uña, medido a partir de dos métodos, conservación de masa y Método de las arrugas.

Se observa que los valores de espesores medidos a partir de dos métodos diferentes son cercanos entre sí, donde el que presenta mayor variación es R1 con un $\sim 33\%$. Siendo en general consistentes entre ellos, por lo tanto se demuestra que el método de las arrugas es válido para el esmalte, pero como los polímeros y el esmalte se comportan de manera similar con respecto a la formación de

recubrimientos, se pueden extrapolar los resultados para todos los polímeros, verificando que el método de las arrugas es válido para este trabajo.

Luego, para calibrar el valor del módulo de Young utilizado como parámetro en el método de las arrugas, se midieron los espesores de muestras aisladas con SEM y AFM y se compararon resultados de espesores.

2.3.3. AFM

Para este método se emplea aluminio como sustrato de las muestras a medir, ya que no se puede utilizar vidrio.

Se midió el espesor de un grupo de películas de PS que se fabricaron en el Spin Coater, con 2,16 % de concentración durante 30 segundos, sobre superficies de aluminio (99.99 %) y de vidrio, realizando para cada superficie una muestra m1, m2 y m3. A las muestras con superficie de vidrio se les midió el espesor con el método de las arrugas y a las muestras con superficie de aluminio se les midió el espesor a través de AFM, por lo que se realiza un parangón entre los valores de espesor medidos a través de los dos métodos:

Muestras	ω [rpm]	h arrugas [nm] (*)	h AFM [nm] (**)
m1	400	292,3	288
m2	600	238,5	115
m3	800	184,3	177

(*): Fabricada sobre vidrio

(**): Fabricada sobre aluminio

Cuadro 2.3: Parangón entre espesor medido por método de las arrugas y espesor medido por AFM.

Las imágenes de estas mediciones se muestran a continuación

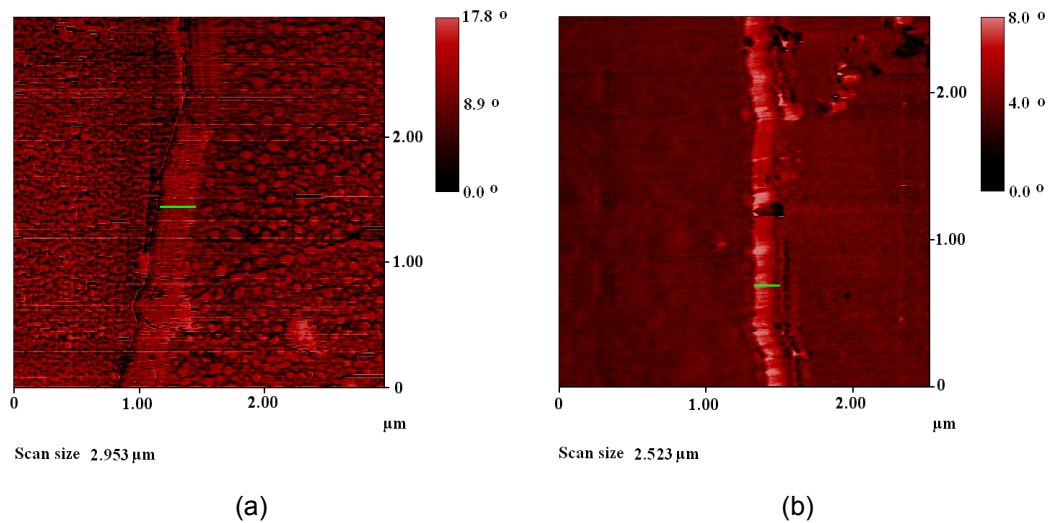


Figura 2.2: Medida de espesor a través de AFM de algunas muestras (cortesía de Laura Tamayo Villarroel, Doctora en Química, Universidad de Santiago de Chile). (a) Muestra 2. (b) Muestra 3.

En la tabla 2.3 se presenta inconsistencia en los espesores medidos por AFM, ya que se observa que la muestra 2 es menor a la muestra 3, siendo que al momento de fabricar las películas, si se le aplica mayor velocidad angular al Spin Coater, el espesor debería ser menor ($m_2 > m_3$). Si se observa el espesor medido por método de las arrugas, sus valores de espesor son consistentes con las velocidades angulares con que se fabricaron las películas.

Lo que puede estar afectando a la comparación de espesores con diferentes superficies de las películas delgadas, es el sustrato con que se fabrican. Para verificar esto se procede a medir con otro método el espesor y comparar sus resultados con diferentes sustratos.

2.3.4. SEM

Se emplean obleas de silicio o aluminio como sustrato de las muestras a medir.

Se midieron en dos oportunidades espesores a través de SEM. Las primeras se fabricaron en el Spin Coater, con 1 % de concentración a 1050 [rpm] durante 20 segundos, sobre una superficie de obleas de silicio. Los espesores se midieron en tres sectores diferentes de una sola muestra, los resultados obtenidos fueron:

- 41,26 [nm] - 71,8 [nm] - 109 [nm]

Se observa que dentro de una sola muestra hay presentes diferentes valores de espesor, ésto puede m.suceder porque al preparar espesores muy delgados (del orden de los nanómetros), cualquier cambio mínimo en el volumen depositado o partículas de polvo presentes influirá en el espesor y por lo tanto las medidas no serán consistentes con las velocidades angulares, ya que se evalúa una zona acotada.

Luego se realiza un segundo grupo de muestras sobre 2 superficies (aluminio y vidrio), con el fin de evaluar si se obtienen diferentes resultados de espesor para una misma velocidad angular, con la que fue fabricada la película.

Para las muestras con sustrato de aluminio se miden directamente el espesor con SEM. En cambio para las muestras con sustrato de vidrio, se realiza el proceso de flotación para que el PS se desprenda del vidrio y así recoger la película desde el líquido a través de aluminio, lo más estirada posible, todo esto con el fin de medir su espesor con SEM.

Se caracterizaron 8 muestras, 4 de ellas corresponden al polímero depositado directamente sobre el aluminio (PS-A120, PS-A150, PS-A400 y PS-A600, los números indican las velocidades angulares utilizadas para la deposición del polímero) y las 4 restantes corresponden al polímero depositado en vidrio y posteriormente puesto sobre aluminio (PS-V120, PS-V150, PS-V400 y PS-V600). Cabe destacar que se utilizó resina para montar el polímero y así medir su espesor, pero como la resina y el PS no son conductores, las muestras fueron recubiertas con carbono y envueltas con cinta de aluminio para contrarrestar esta condición.

La tabla 2.4 indica los espesores obtenidos para cada muestra a través de SEM, con sus espesores medidos a través de método de las arrugas.

ω [rpm]	h arrugas [nm] (*)	h SEM [nm] (**)	h SEM [nm] (* * *)
120	963	16630	165,5 – 165,5 – 163,4 – 193,5
150	603,6	10190 – 10420	95,39 – 103,8 – 98,2 – 101
400	238	(/)	109 – 102,7 – 124,5 – 137
600	104,9	(/)	89,6 – 82,96 – 112,8 – 112,8

(*): Fabricada sobre vidrio

(**): Fabricada sobre vidrio, depositada sobre aluminio

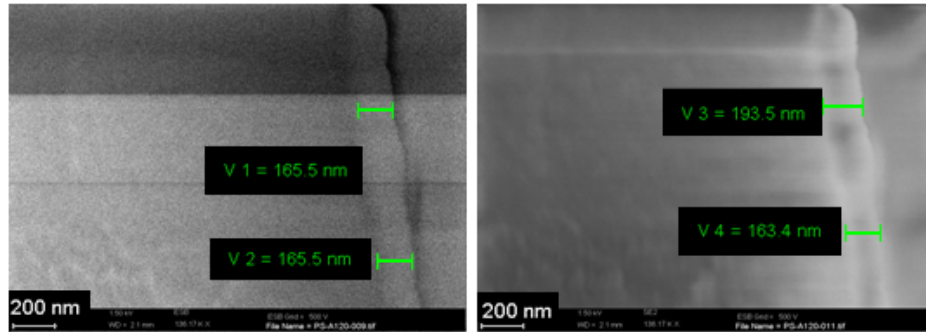
(* * *): Fabricada sobre aluminio

(/): No se identifica claramente el espesor de la película

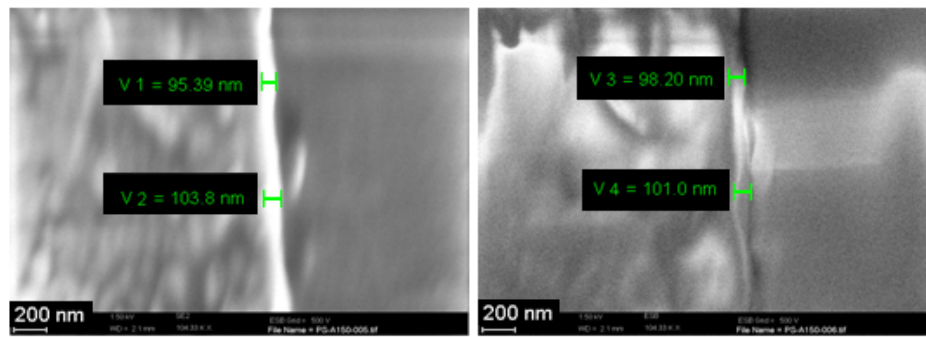
Cuadro 2.4: Parangón entre espesor medido por método de las arrugas y espesor medido por SEM con diferentes sustratos.

Las imágenes de estas dos mediciones se muestran a continuación:

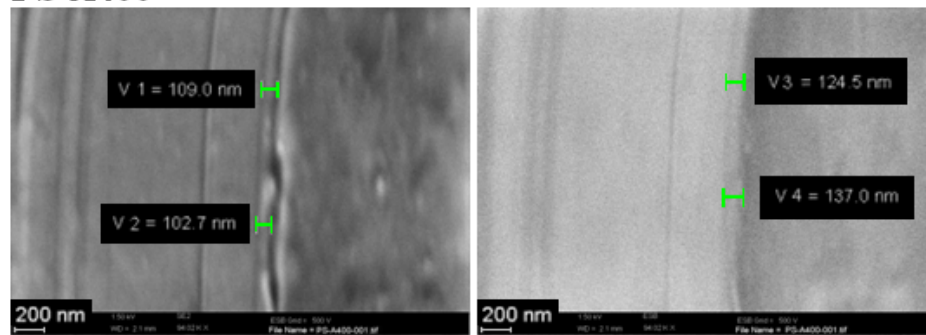
PS-A120



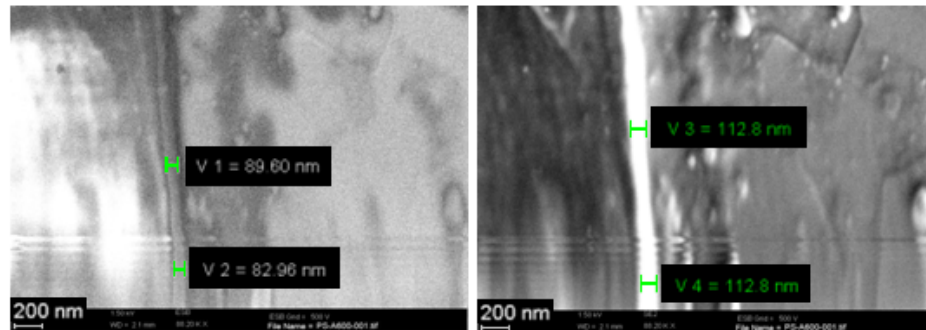
PS-A150



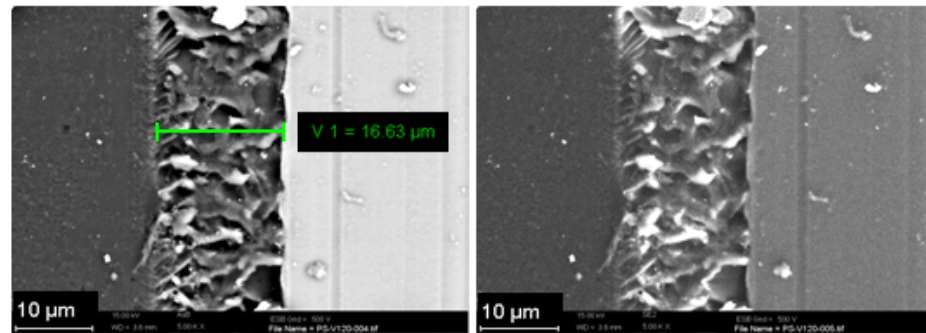
PS-A400



PS-A600



PS-V120



PS-V150

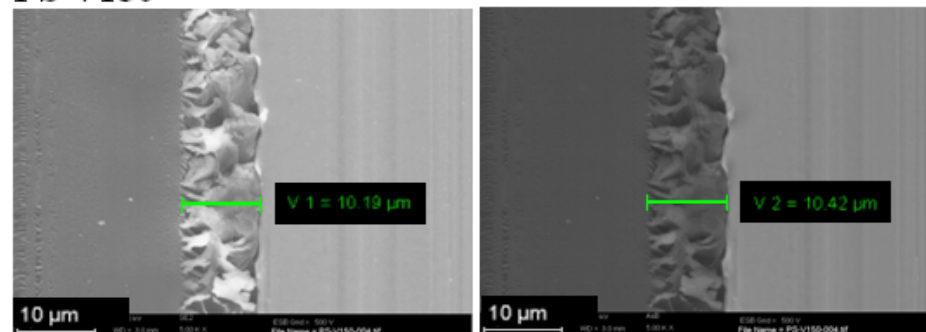


Figura 2.3: Imágenes obtenidas a partir de la medida de espesor por SEM (corte-sía de Laura Tamayo Villarroel, Doctora en Química, Universidad de Santiago de Chile).

En la tabla 2.4 no se aprecia semejanza de espesores dentro de las mues-

tras realizadas con la misma velocidad angular, cuando se compara el método de las arrugas con las dos medidas realizadas por SEM. También se observan diferencias de espesores cuando se cambia solo el sustrato utilizado para fabricar las películas, ya que se presenta una notable diferencia entre los espesores medidos a través del mismo método. Además, en las muestras en que se utilizó como sustrato de fabricación el aluminio, a pesar que varían las velocidades angulares, los valores de los espesores se mantienen cercanos entre si.

Por lo tanto, la superficie del sustrato afecta de gran manera el espesor final de la película, no pudiéndose comparar el valor medido con SEM con el medido por método de las arrugas, ya que el origen de los sustratos de esas películas son diferentes. Esto puede ser producido por las diferencias en la dispersión del PS en las variadas superficies.

En los dos métodos para medir espesores, AFM y SEM, se presentan incongruencias en sus datos con respecto al valor medido por método de las arrugas, además no se obtuvieron medidas de espesores concluyentes, mostrando que no son confiables para poder calibrar el valor del parámetro libre del Método de las arrugas, correspondiente al módulo de Young.

2.3.5. Método de reflectancia espectral

Como proyecto paralelo, ya que el equipo llega al laboratorio al final de la experiencia, se utiliza un método óptico para calibrar el módulo de Young, llamado método de reflectancia espectral de marca Filmetrics, el cual no es invasivo con la lámina delgada y se pueden obtener resultados inmediatos por cada muestra con su sustrato, sin necesidad de procesarla para poder obtener el espesor.

El procedimiento que se realiza para calibrar este valor, es medir los espesores de diferentes películas delgadas con método de reflectancia espectral y método de las arrugas, para luego graficar la longitud de onda λ en función del espesor de la película h , donde los valores de λ se obtienen a través de la compresión de películas por método de las arrugas y el espesor a través del método de reflectancia espectral.

A partir de la ecuación (2.9), se realiza un ajuste correspondiente a $\lambda = Ah^{3/4}$ con el fin de encontrar el módulo de Young.

$$\text{Donde } A = 2\pi \left(\frac{E}{12\rho g(1 - \Lambda^2)} \right)^{1/4}$$

El gráfico es el siguiente:

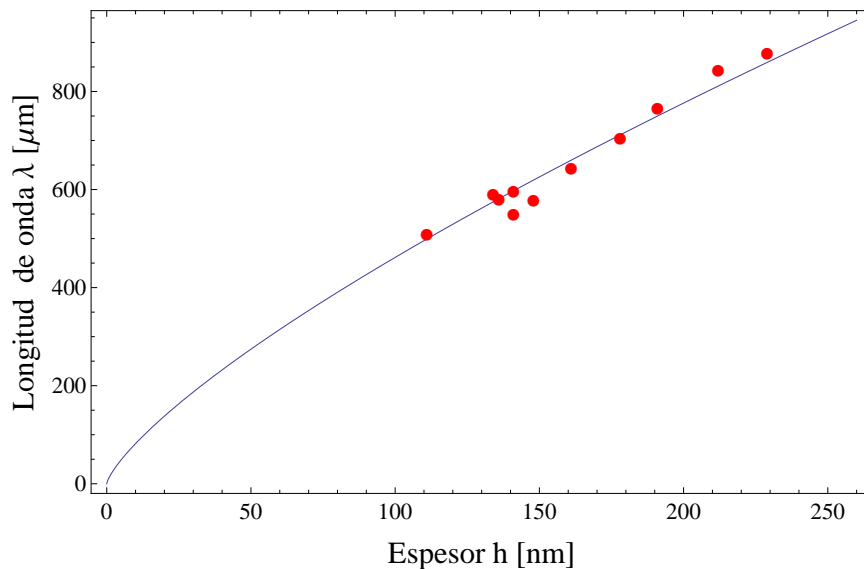


Figura 2.4: Longitud de onda en función del espesor de la película delgada. Los puntos indican los valores experimentales y la línea el arreglo correspondiente a $\lambda = Ah^{3/4}$ (cortesía de Nelson Albarrán Arriagada, Estudiante de Ingeniería Física, Universidad de Santiago de Chile).

Por lo tanto el módulo de Young que corresponde a películas delgadas de poliestireno es $E = 3,05[\text{GPa}]$, valor muy cercano al obtenido a través de la literatura.

Pero, como el valor del módulo de Young calibrado ($E = 3,05[\text{GPa}]$) se obtuvo al final de la experiencia, no se pudo aplicar en todas las medidas de espesor realizadas con el método de las arrugas, considerándose sólo el valor de literatura $E = 3,4[\text{GPa}]$ [11].

2.4. Verificación de Reproducibilidad

Se realiza un barrido de velocidades angulares en el Spin Coater, originando dos grupos de muestras, ambas con preparaciones de poliestireno en similares condiciones. Esto con el fin de obtener variados espesores a través de método de las arrugas y evaluar si son consistentes con estas velocidades.

2.4.1. Error de espesores

Antes de medir los espesores por el Método de las arrugas, se necesita saber cuál es el error de esta medida. Para esto hay que saber cual es el error asociado a la medida de una micropartícula de $100 [\mu\text{m}]$ de diámetro, ya que ésta se sitúa sobre la película delgada con el fin de ser tomada como referencia para medir las longitudes de onda.

Entonces con un tercer grupo de muestras fabricadas con igual velocidad angular ($600 [\text{rpm}]$), se analiza a través del cálculo de desviación estándar, el error típico asociado a la óptica del estereomicroscopio y el error típico asociado a la

medición de la longitud de onda:

- Error típico asociado a la óptica del estereomicroscopio, a partir de la medida de la micropartícula:

Se sacan 70 fotos de la micropartícula repitiendo el proceso de calibración a través de un programa base realizado en Matlab, del cual se obtiene la equivalencia del diámetro D de la micropartícula en pixeles, de ahí se desprenden 70 resultados de esta medida, datos a los cuales se les calculó el promedio y la desviación estándar para obtener su error. El valor que se obtiene es:

$$D = 100 \mu\text{m} = 23,4 \pm 0,6 \text{ [pixeles]}, \quad \varepsilon_{\%} = 2,7 \%. \quad (2.12)$$

Donde $\varepsilon_{\%}$ es el error porcentual.

El valor de fábrica de la micropartícula es $100 \pm 1,2 [\mu\text{m}]$, $\varepsilon_{\%} = 1,2 \%$, entonces como este error porcentual es pequeño en comparación al error porcentual asociado a la óptica del estereomicroscopio, no se considerará.

- Error típico asociado a la medición de la longitud de onda:

En una imagen donde hay arrugas, se mide 10 veces la longitud de onda λ dentro de una misma zona, en un sector acotado, para evaluar el error asociado a las medidas que se desprenden de las fotos obtenidas de la cámara del estereomicroscopio junto con la micropartícula, donde los valores de λ en pixel se obtienen a partir de un programa diseñado en Matlab (ver

sección 3.2.3) donde se procesan estas fotos.

N°	λ [pixel]	$\lambda \cdot 10^{-5}$ [m]	$\Delta\lambda_1 \cdot 10^{-5}$ [m]
1	131,8	56,5	1,6
2	131,9	56,5	1,6
3	132,0	56,5	1,6
4	135,0	57,9	1,6
5	132,1	56,6	1,6
6	132,4	56,7	1,6
7	130,5	55,9	1,5
8	131,8	56,5	1,6
9	134,1	57,5	1,6
10	133,2	57,1	1,6
Promedio	132,5	56,8	1.6
$\Delta\lambda_2$	1,3	0.6	—

Cuadro 2.5: Medidas de longitudes de onda en sector acotado de imagen, con sus respectivos errores.

En la tabla anterior está presente el error de cada medición asociada a la óptica del estereomicroscopio $\Delta\lambda_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ [m] y el error asociado a las medidas que se desprenden del programa $\Delta\lambda_2 = 0,6 \cdot 10^{-5}$ [m].

Para determinar el error total de la medida de la longitud de onda se deben considerar los dos errores antes mencionados, de la siguiente manera:

$$\Delta\lambda = \sqrt{\Delta\lambda_1^2 + \Delta\lambda_2^2} = 1,7 \cdot 10^{-5}[\text{m}] \quad (2.13)$$

Cabe destacar que se esperaba un error asociado a la óptica del estereomicroscopio menor que el error asociado a las medidas que se desprenden del programa $\Delta\lambda_1 < \Delta\lambda_2$, ya que se podría esperar gran variación entre longitudes de onda, pero por el contrario, de $\Delta\lambda_2$ se puede inferir que las longitudes de onda son bastante homogéneas, mostrando que el método de las arrugas es robusto.

Junto a los datos de longitud de onda en pixel de la tabla 2.5, en la medición también se obtiene el valor del espesor en metros. Entonces, a través de derivadas parciales se determina el error de este espesor, ya que si la ecuación que relaciona el espesor h con la longitud de onda (3.3) se deriva con respecto a λ , se encuentra el error total del espesor.

$$h = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^{4/3} \left(\frac{12\rho g (1 - \Lambda^2)}{E}\right)^{1/3} \rightarrow \Delta h = \sqrt{\left|\frac{\partial h}{\partial \lambda}\right|^2 \cdot \Delta \lambda^2} = \frac{4}{3} \frac{h}{\lambda} \cdot \Delta \lambda \quad (2.14)$$

Los datos de espesor son los siguientes:

N°	λ [pixel]	Espesor h [nm]	Δh [nm]
1	131,8	91,0	3,7
2	131,9	91,0	3,7
3	132,0	91,1	3,7
4	135,0	94,0	3,7
5	132,1	91,3	3,7
6	132,4	91,6	3,7
7	130,5	89,8	3,6
8	131,8	91,0	3,7
9	134,1	93,1	3,7
10	133,2	92,3	3,7
Promedio	132,5	91,6	3,7

Cuadro 2.6: Medidas de espesor en sector acotado de imagen, con sus respectivos errores.

Se obtiene en este caso un espesor correspondiente a $h = 91,6 \pm 3,7$ [nm], con un error porcentual del 4%. Por lo tanto el error porcentual a considerar para las medidas de espesor por Método de las arrugas es 4%.

2.4.2. Datos de espesores

A continuación se muestra un gráfico con dos grupos de películas de poli-estireno, realizadas con diferentes velocidades angulares ω , los cuales difirieren

solo en el día en que se fabricaron ya que las condiciones experimentales son las mismas. Los espesores se midieron a través del método de las arrugas.

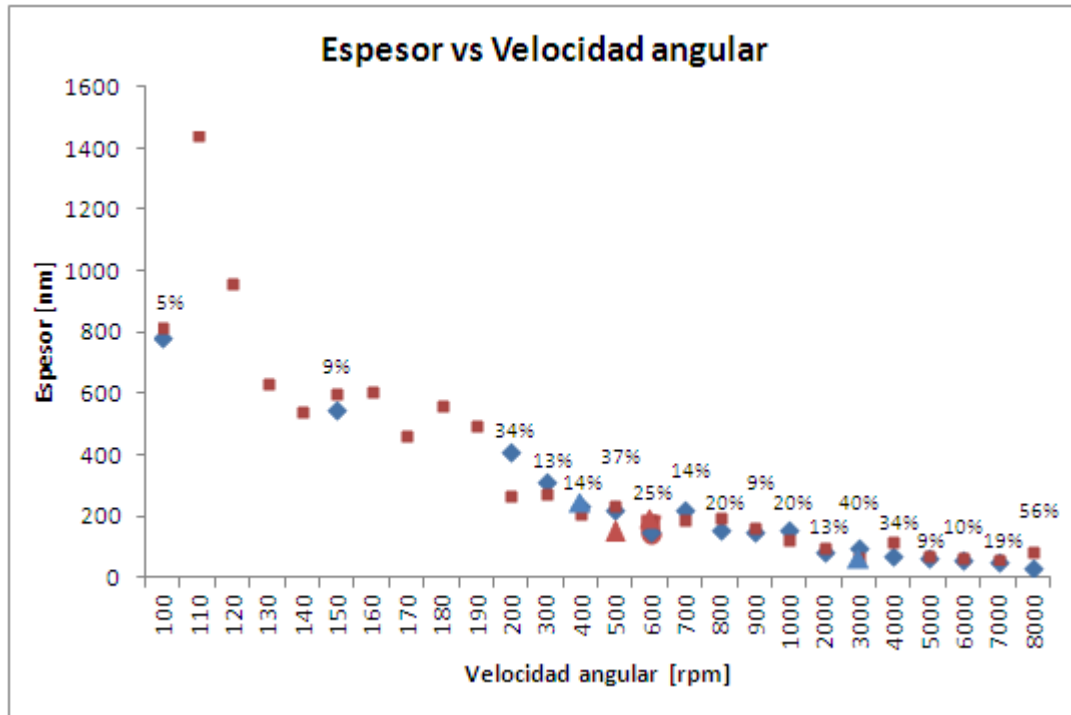


Figura 2.5: Gráfico de espesores de película de PS con respecto a las velocidades angulares con que se fabricaron. Los colores en el gráfico indican los dos grupos de muestras y los porcentajes, a la diferencia porcentual que existe entre el mayor y menor valor de espesor.

La gráfica anterior muestra que una misma velocidad angular no asegura un espesor único. Enfocándose, por ejemplo en 3000 y 8000 [rpm], se aprecian espesores que difieren mucho entre ellos, con una diferencia porcentual de 40 % y 56 % respectivamente.

Para visualizar más claramente lo anterior, se le midió el espesor a varias muestras fabricadas el mismo día y con iguales condiciones experimentales (descritas en la sección 3.1), con 6000 [rpm] y vacío de 10^{-1} [torr] durante 2 horas. Se obtuvieron los siguientes datos:

Muestra	Espesor [nm]
1	60,5
2 ₁	97,2
2 ₂	87,6
3	94,0
3 + 17 horas	91,6
4	86,3
5	98,6
6	105,3

Cuadro 2.7: Espesores de películas delgadas fabricadas conjuntamente, medidos por método de arrugas.

La muestra 2, al hacerla flotar se separó en dos, por lo que las medidas corresponden a dos segmentos de ésta. El error por fabricación asociado a estos datos es 14,9 %.

La explicación de que se manifieste este patrón es porque las películas delgadas pueden presentar diferencias en su espesor dentro de una misma muestra, provocada por polvo ambiental que se adhiere al sustrato al momento de fabricarlas. Además se debe considerar que la cantidad de solución en el procedimiento de fabricación puede variar de manera mínima desde la pipeta, afectando el espesor final de la muestra ya que al ser éste de orden nanométrico se vuelve muy sensible a estas condiciones experimentales.

Por lo tanto, las películas son reproducibles de manera general, fabricando diferentes espesores con variadas velocidades angulares, pero no fabricando varios espesores con la misma velocidad angular. Esto quiere decir que mantienen una tendencia de que a mayor velocidad angular en el Spin Coater, menores son los espesores de las películas. Pero lograr reproducir con gran precisión espesores similares, no es posible. Dicho esto, las películas se deben considerar independientes unas de otras al momento de evaluar burbujas.

2.4.3. Vacío

Un factor que también influye en el espesor de las películas de PS es el vacío, ya que cuando la solución de tolueno con PS se deposita en el Spin Coater mientras está girando, en ese momento se evapora gran cantidad de solvente, pero existe la posibilidad de que a medida que pasa el tiempo, mientras se manipula la muestra después de realizar la flotación, se termine de evaporar la totalidad de tolueno, afectando de manera directa las propiedades mecánicas de la película. Por lo tanto es importante evaluar los espesores de las películas en el momento que se realiza la flotación y varias horas después.

ω [rpm]	Vacío [torr]	h_1 [nm]	Intervalo de tiempo [horas]	h_2 [nm]	Diferencia porcentual [%]
300	No	318,5	2	278,6	12,5
600 ₁	No	190,4	3	166,7	12,4
600 ₂	No	178,0	2	145,3	18,4
6000	10 ⁻¹	94,0	17	91,6	2,6

Cuadro 2.8: Espesores calculados de películas delgadas fabricadas con vacío y sin él.

Para determinar el espesor de cada muestra, se realizaron las medidas de las longitudes de onda en el mismo sector, en ambas ocasiones. Se observa que la muestra que posee menor diferencia porcentual entre sus espesores es la que se fabricó con vacío, mientras que las otras demuestran una diferencia mayor al 10 %. Entonces, si se realiza el proceso de fabricación de películas sin vacío, ocurre que el espesor disminuye en el tiempo.

Por lo tanto, es necesario mantener en el protocolo de fabricación que luego de confeccionar las películas, se debe aplicar vacío. A partir de las condiciones

del laboratorio, se determinó que 2 horas de vacío a 10^{-1} [torr] es suficiente para eliminar el tolueno restante de la muestra.

2.5. Difusión de gas en Burbujas de Aire

Antes de analizar burbujas de aire, se debe verificar si ocurre difusión del aire de la burbuja a través del agua. Para ello se realiza el procedimiento explicado en la sección 3.3, el que grosso modo consiste en realizar flotación de la película de PS para luego bajo esta, desprender una burbuja de aire, la cual queda atrapada bajo la película.

Se realiza el procedimiento anterior pero con el polímero junto a su sustrato, es decir PS + vidrio, con el fin de mantener las condiciones de la burbuja de aire bajo el poliestireno y observar la evolución de ésta a medida que pasa el tiempo, ya que el vidrio evita que el gas que difunde a través de la película se libere hacia el ambiente.

El intervalo de tiempo que estuvo la burbuja bajo el PS + vidrio fue de 4 días, donde las primeras 24 horas el radio de la burbuja fue medido cada hora y los últimos 2 días 1 vez al día.

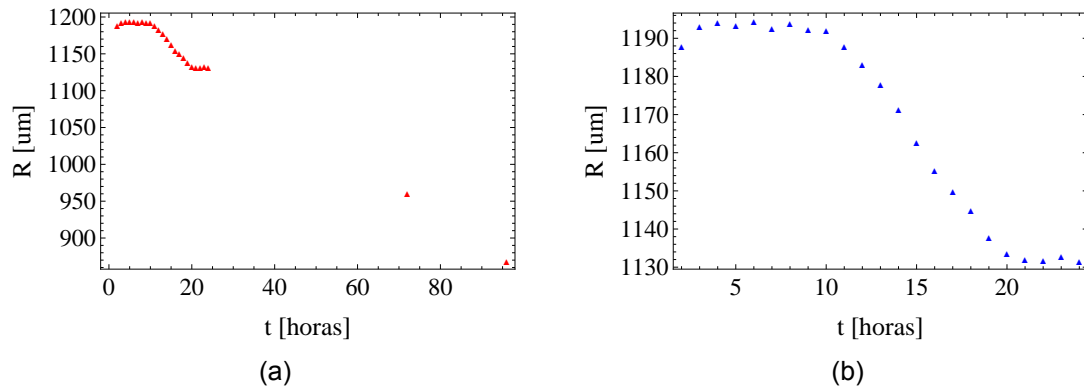


Figura 2.6: Gráfico de burbuja de aire atrapada bajo película de PS + vidrio. (a) 4 días. (b) Primeras 24 horas.

Si se quiere analizar detalladamente qué sucede, se contabilizarán sólo las primeras 24 horas (figura 2.6(b)), ya que el proceso de análisis de la burbuja se realiza en las primeras 3 horas. Entonces, del gráfico se puede desprender que las primeras 10 horas la burbuja mantiene un radio constante, salvo entre la 1° y 2° hora en que ésta aumenta su tamaño en 6 $[\mu\text{m}]$. Por lo tanto, a nivel general, en el tiempo de análisis de la burbuja, equivalente a las primeras 3 horas, no ocurre difusión de gas hacia el agua.

Capítulo 3

Metodología Experimental

El desarrollo experimental se divide en tres etapas, la primera corresponde a la fabricación de películas delgadas de Poliestireno (PS), la segunda al método para determinar los espesores de estas películas y por último, la tercera etapa corresponde al procedimiento para poder determinar la permeabilidad gaseosa del PS.

3.1. Confección de películas delgadas de PS.

3.1.1. Preparación de PS

Se debe disolver poliestireno en un solvente. En este caso se utiliza tolueno (Anhydrous 99.8 %, Sigma-Aldrich Inc.) y PS en polvo con las siguientes características: Mn:112000, Mw:118000, Mw/Mn: 1.05 (Polymer Source Inc., Polystyrene simple #P3915-S). Se realiza esta solución con el fin de poder manipular el polímero ya que el tolueno se evapora a una temperatura de 111°C [16]. La concentración (c) elegida para realizar la solución de tolueno con PS es de 2.16 % [8] , así que considerando la siguiente relación se puede calcular cuánta masa de polímero se debe agregar a un cierto volumen de tolueno.

$$\%c = \frac{\text{masa PS [g]}}{\text{Volumen Solución [ml]}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Esta solución se deposita en un balón, el que se conecta a un sistema de reflujo que se muestra en la figura 3.1, donde la solución está expuesta a una temperatura entre 110-120°C, para que el tolueno se evapore, suba por el tubo refrigerante y con ayuda de la temperatura del agua (10°C) que está aislada del solvente, se condense provocando que baje nuevamente al balón y que las cadenas de polímero se disuelvan en el tolueno obteniendo una solución homogénea.

Lo que mantiene las altas temperaturas en la solución es silicona dieléctrica, ya que puede soportar más de 200°C [17], esta se encuentra en contacto con el balón y contenida en un vaso que está sobre un hot plate, el que funciona como calentador y como revolvedor magnético.

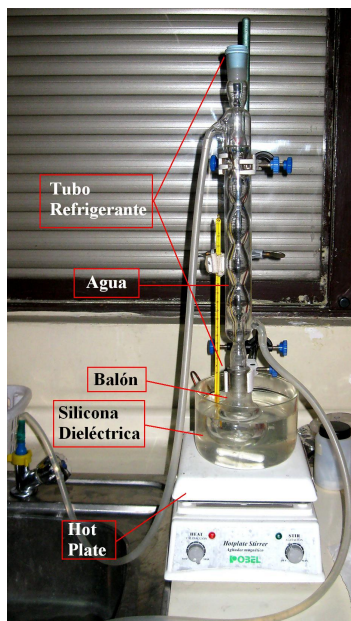


Figura 3.1: Sistema de reflujo, donde se realiza la solución de tolueno con PS.

La solución de tolueno con PS se debe mantener en el sistema de reflujo

30 minutos para asegurar la homogeneidad de la solución.

3.1.2. Proceso para depositar muestras en un sustrato a través de Spin Coater.

Para fabricar películas ultradelgadas se utiliza Spin Coater (WS-650MZ-23NPP/LITE, Laurell Technologies Corporation), cuyo procedimiento consta en depositar películas delgadas uniformes sobre diversos sustratos. Por lo general, se deposita en el centro del sustrato una pequeña cantidad de material de recubrimiento, mientras este está girando a baja velocidad o se mantiene detenido. Luego el sustrato se hace girar a alta velocidad con el fin de difundir el material de recubrimiento por la fuerza centrífuga, provocando que el fluido gire fuera de los bordes del sustrato hasta alcanzar el espesor deseado de la película. El solvente que se utiliza es generalmente volátil, por lo que al momento de girar, este se evapora. Entonces, cuanto mayor es la velocidad angular de giro más delgada es la película, considerando que el espesor de la película también depende de la concentración de la solución y del solvente.



Figura 3.2: Spin Coater.

La metodología utilizada en este experimento consiste en depositar en un sustrato, 0,4 [ml] de solución a través de una pipeta, teniendo la precaución de que el sustrato que se encuentra en el Spin Coater ya esté girando, con el fin de

que parte del solvente de la solución se evapore durante el intervalo de tiempo de rotación y no antes.

El equipo requiere que el sustrato utilizado sea cuadrado o circular ya que así asegura que la solución se propague homogéneamente abarcando la mayor superficie de este. En este caso se utiliza un sustrato cuadrado de área 25 [cm²].

La velocidad angular usualmente empleada para realizar las películas delgadas es de 6000 [rpm] y el tiempo de rotación de un minuto. Estas cantidades, junto con la aceleración necesaria para alcanzar la velocidad angular deseada se controlan por software (Spin 3000).

El procedimiento de trasladar, desde el sistema de reflujo hacia el Spin Coater, la pipeta con la solución, debe ser muy rápido ya que la solución constantemente tiene que mantener una temperatura alta (idealmente 110-120°C) para no variar sus propiedades físicas.

Por otro lado, la humedad y temperatura no son controladas durante todo el proceso de fabricación de muestras (salvo la temperatura ambiental correspondiente a 298.15 [K]), por lo que podría afectar la reproducibilidad de las éstas. Por lo tanto cada muestra se considera independiente a la otra.

Para elegir qué tipo de sustrato es el más adecuado, se tiene que considerar el uso que se dará a la muestra. En este caso tiene que ser una superficie que permita que el polímero se desprege de ésta utilizando agua, con el fin de que flote sobre este líquido. Una superficie que cumple con estas condiciones es el vidrio, que es hidrofílico (sus moléculas poseen afinidad con el agua) [18].

Si se utiliza vidrio (2x3[in] 1.0[mm] Microscope Slides 72PCS), se debe realizar un protocolo de limpieza, ya que cualquier residuo, puede provocar en pequeños sectores de la película de PS diferencias en el espesor.

El protocolo de limpieza de los sustratos de vidrio consiste en limpiarlo con papel para lentes (Lens paper VWR Scientific products 4x6 inches) con el fin de eliminar residuos de polvo, para luego, someterlos en el Spin Coater a 1000 [rpm] un minuto con acetona, para eliminar grasas varias adheridas a éste. Por último justo antes de depositar el sustrato en el Spin Coater para la fabricación de la película de PS, se vuelve a limpiar con papel para lentes.

3.1.3. Someter películas a vacío.

Finalmente, una vez creada la lámina delgada, ésta se debe someter a vacío, a 10^{-1} [Torr] durante 2 horas aproximadamente en una bomba de vacío mecánica, con el fin de eliminar la totalidad de tolueno que pueda quedar en ésta, para estabilizarlas una vez colocadas en agua. Una de las propiedades físicas que pueden variar en relación al tiempo, si no se toma esta precaución, es el espesor (ver tabla 2.8).

Luego de todo este procedimiento, las muestras se mantienen en una desecadora para evitar la humedad ambiental, hasta su uso en un experimento.

3.2. Determinación de espesores.

3.2.1. Método para depositar las películas delgadas en el agua.

La técnica de flotación consiste en sumergir la película que está sobre el sustrato, en el agua, para que a través de la naturaleza hidrofílica del sustrato y el carácter hidrofóbico de la película de PS, pueda penetrar una capa de agua entre ellos [10].

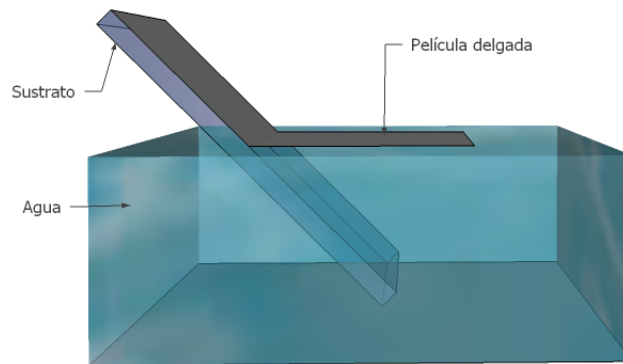


Figura 3.3: Técnica de Flotación.

Para que se logre esto, primero se debe realizar un corte en forma de cuadrado sobre la película, procurando que éste abarque la mayor superficie homogénea que se pueda, con el fin de facilitar que el polímero se desprenda del sustrato cuando se introduzca en el agua. Para que el corte sea limpio y no pase a llevar a la película, éste se realiza con bisturí. Luego la muestra se introduce lentamente en una cubeta llena de agua, para que la película de PS no se arrugue o rompa. De este modo se logra un desprendimiento homogéneo y, por ende, mejores resultados.

Este método requiere de mucho cuidado y precisión, porque dependiendo

de la superficie del sustrato que se utilice, es como se va a comportar la película. Por ejemplo, si se utiliza como sustrato obleas de silicio, la película de PS no se desprenderá de aquella superficie. En cambio, si se utiliza vidrio, sí lo hará, esto dependerá de la energía de adhesión presente en el sistema sustrato-PS de estas dos superficies introducidas en agua.

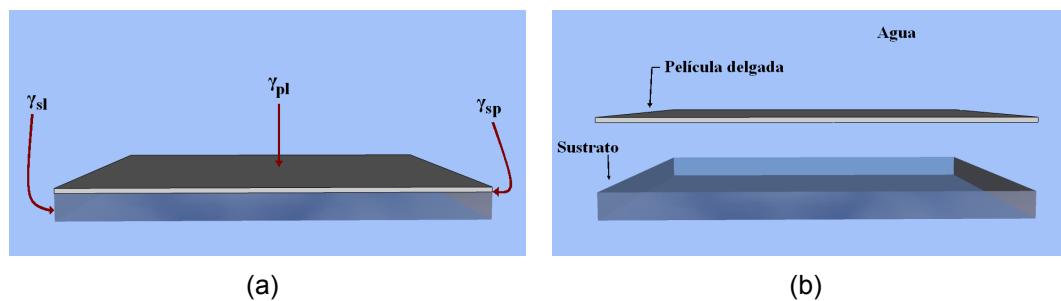


Figura 3.4: Película delgada y sustrato introducidos en agua. (a) Película adherida a sustrato, junto con diagrama de energía de superficie. (b) Película y sustrato separados.

Entonces se evalúa la energía de adhesión τ , la cual se puede explicar como la diferencia de energías de superficie, en el momento en que dos superficies están juntas y separadas.

De la figura 3.4(a) se puede desprender que τ corresponde a:

$$\tau = (\gamma_{sl} + \gamma_{pl}) - \gamma_{sp}$$

Donde γ_{sl} es la energía de superficie del sustrato con el líquido, γ_{pl} es la energía de superficie de la película delgada con el líquido y γ_{sp} es la energía de superficie del sustrato con la película delgada.

La energía de adhesión distingue dos regímenes diferentes de adhesión.

- $\tau > 0$: Adhesión, donde $\gamma_{sl} + \gamma_{pl} > \gamma_{sp}$
- $\tau < 0$: Separación, donde $\gamma_{sl} + \gamma_{pl} < \gamma_{sp}$

Para el caso de un sustrato correspondiente a vidrio, la energía de las dos superficies juntas (vidrio y película delgada) es mayor que la energía de las dos superficies separadas en un ambiente líquido. Por lo tanto, obedece al régimen de "separación", provocando que las superficies se desprendan al momento de introducir las en el agua.

Si la película delgada y el vidrio se encuentran en un ambiente gaseoso g , entonces $\tau = (\gamma_{sg} + \gamma_{pg}) - \gamma_{sp}$, por lo que la energía de las dos superficies juntas es menor que la energía de las dos superficies separadas $\gamma_{sg} + \gamma_{pg} > \gamma_{sp}$ obedeciendo al régimen de "adhesión". Esto indica que en un ambiente gaseoso la película delgada se mantiene adherida al vidrio, en cambio en un ambiente líquido estas se separan, ya que la energía de superficie de la película y el vidrio separados, es mayor en un ambiente gaseoso que en un ambiente líquido $\gamma_{sg} + \gamma_{pg} > \gamma_{sl} + \gamma_{pl}$.

Luego, incorporando la definición de ángulo de contacto, se puede realizar una pequeña prueba para poder identificar en qué condiciones las superficies entran al régimen de adhesión o separación. Esta prueba consiste en depositar una gota de agua sobre ambas superficies y medir su ángulo de contacto.

Entonces:

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} > -(\gamma_{pg} - \gamma_{pl}) \longrightarrow \gamma_{lg} \cos \theta_{sustrato} > -\gamma_{lg} \cos \theta_{pelicula}$$

$$\cos \theta_{sustrato} > -\cos \theta_{pelicula} \quad (3.2)$$

Si se cumple la condición de la ecuación (3.2), entonces ambas superficies entran al régimen de adhesión para un ambiente gaseoso y al régimen de separación para un ambiente líquido.

3.2.2. Compresión de película delgada.

Se creó un dispositivo que consta de dos paredes de teflón unidas en un extremo por un cilindro de metal que tiene dos hilos inversos concéntricos, para que al girarlo las paredes se acerquen o se alejen hacia el mismo punto según el sentido de giro (figura 3.5). Este dispositivo tiene dos utilidades, el primero es mantener fija la película que está flotando en el agua, impidiendo que posibles vibraciones en la superficie del sistema o pequeñas corrientes de aire, afecten los flujos de agua y muevan la película en dirección aleatoria. Y la segunda utilidad es comprimir la película para que se formen arrugas, con el fin de avizorar las longitudes de onda que se produzcan y así, utilizar el método de las arrugas para medir su espesor.

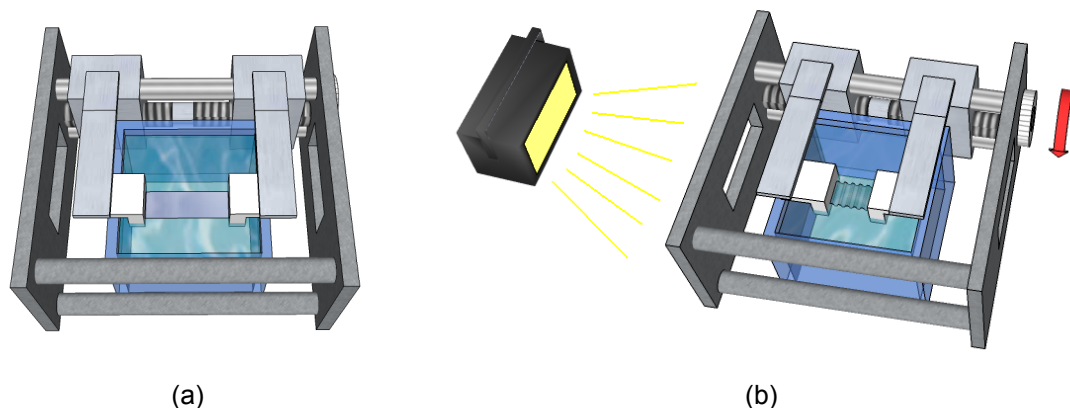


Figura 3.5: Dispositivo de Compresión. (a) Mantiene fija la membrana que está flotando en el líquido. (b) Comprime la membrana formándose arrugas.

Este método consiste en determinar el espesor de una película delgada a través del patrón de arrugas que se forman al comprimir la película uniaxialmente (ver sección 2.3.1). Donde se puede obtener la longitud de onda en función del espesor de la película, tal como lo muestra la ecuación (2.9), para luego despejar el espesor

$$h = \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^{4/3} \left(\frac{12\rho g (1 - \Lambda^2)}{E} \right)^{1/3} \quad (3.3)$$

A partir de la ecuación (3.3) y considerando los valores presentes en la literatura de E , Λ , g y ρ se puede calcular el espesor de cada lámina delgada, .

Continuando con el procedimiento, ya estando la lámina delgada flotando en el agua, al sistema se le incorpora el dispositivo para emplear la segunda utilidad descrita anteriormente 3.5(b). Pero antes de eso, hay que considerar un punto de referencia para cada medición de longitud de onda, por lo tanto a la película se le añade una micropartícula de 100 [μm] de diámetro (Sigma-Aldrich 90938-SML-F) muy cuidadosamente para evitar arrugas o pequeños agujeros que puedan afectar a próximas mediciones.

La cubeta con agua junto con el dispositivo, se instalan bajo la lente de un estereomicroscopio con cámara (estereomicroscopio SZX16 Olympus, cámara ProgRes C5 Jenoptik) para así obtener una imagen más clara de las arrugas de la película. Esta cámara está conectada a un computador, que mediante software (ProgRes Mac CapturePro 2.7.6) permite obtener fotos de 2580 x 1944 pixel para luego procesar su contenido en otro software.

Para apreciar claramente las arrugas se emplea una lámpara de luz amarilla colocada a un costado del montaje, con un ángulo menor a 45° desde la vertical (imagen 3.5(b)).

Finalmente, girando la perilla se acercan las paredes uniaxialmente, causando patrones periódicos de arrugas paralelas en la película delgada, mientras la cámara del estereomicroscopio obtiene fotos cada 3 segundos.

3.2.3. Medición de las longitudes de onda.

Ya seleccionadas las mejores fotos en donde se encuentren bien definidas las longitudes de onda λ , se comienzan a procesar las imágenes en Matlab a través de un programa (cortesía de Brian Drezner, estudiante de Universidad de Chicago) que consiste en identificar foto por foto el patrón de medición, que en este caso es una micropartícula, obteniendo así la equivalencia metro-píxel. Luego se convierte la imagen a binario y se miden las longitudes de ondas presentes en un cuadrante de la foto, que se define manualmente identificando si se quiere medir las longitudes de onda negras o blancas, además se define la intensidad de luz de cada foto con el fin de obtener una imagen con λ bien definida. Por último al obtener el valor de la longitud de onda, con la relación (3.3) se define el espesor.

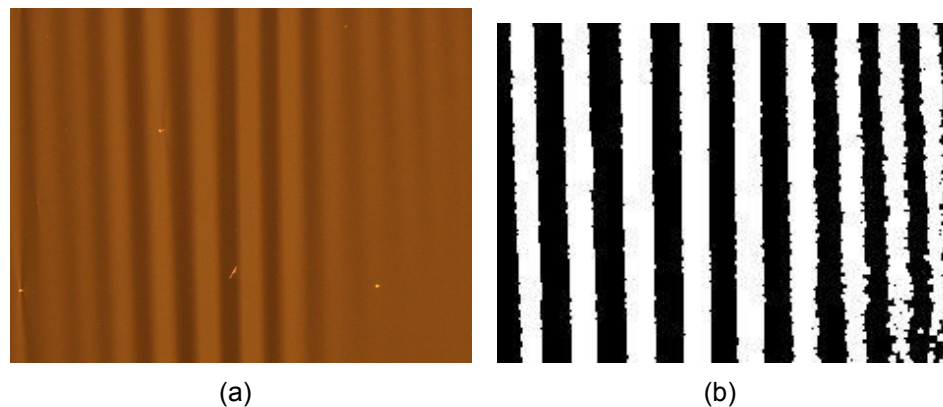


Figura 3.6: Arrugas de lámina delgada. (a) Imagen original. (b) Imagen procesada.

3.3. Permeabilidad

3.3.1. Método para depositar las películas delgadas en el agua e introducir burbujas.

Se realizan exactamente los mismos pasos 1 y 2 del punto anterior, "determinación de espesores", exceptuando la utilización del dispositivo, donde se emplea solamente la primera utilidad que es mantener fija la película delgada en el agua (figura 3.5(a)). Y también omitiendo la luz del foco que se encuentra a un costado del sistema, utilizando sólo la luz del microscopio.

Ya estando la cubeta con agua, el dispositivo y la lámina delgada posicionados correctamente bajo el microscopio, con una imagen clara y enfocada a través de la cámara se procede a introducir la burbuja a analizar.

La cubeta en el centro de una de sus caras verticales posee un pequeño orificio que está tapado con caucho, para que al introducir una aguja a través de él, impida la salida de agua por sus propiedades elásticas. Por otro lado, la aguja para que alcance el centro de la cubeta y así la distancia para posicionarse bajo la película delgada, debe ser larga, aproximadamente 9 cm (BD Spinal Needles 25GA 3.50 [in], 0.50x90 [mm]).

Los gases utilizados son aire, oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2) y dióxido de carbono (CO_2). Se emplea esta variedad de gases con el fin de evaluar si hay diferencias en el desarrollo de las burbujas para cada uno de ellos.

Independiente del gas que se elija, la aguja se conecta a un extremo de la manguera del cilindro de dicho gas. Luego se introduce por el caucho y se posiciona la punta debajo de la película delgada, con mucho cuidado se deja desprender

sólo una burbuja, para que se analice el desarrollo de ésta sin tener ningún tipo de interacción con otras.

3.3.2. Procesar imágenes de burbujas.

Un poco antes de que se desprenda la burbuja, se comienzan a sacar fotos con el software de la cámara cada 3 segundos, hasta que la burbuja decaiga de tal manera que sea difícil observarla.

Con el set de fotos conseguido se procede a extraer de cada imagen datos del radio de la burbuja a medida que pasa el tiempo, a través de un programa en Matlab (cortesía de Brian Drezner, estudiante de Universidad de Chicago), el que consiste en definir manualmente desde una carpeta de fotos la foto donde se encuentra la micropartícula, la primera foto donde aparezca la burbuja bien definida y el rango de fotos que se desee analizar, idealmente hasta una imagen donde la burbuja se aprecie muy pequeña. Con la foto de la micropartícula se obtiene la equivalencia metro-pixel para calibrar. Luego con la primera foto de la burbuja, se define manualmente el arco mejor definido del círculo que la burbuja describe, a partir de esto se seleccionan muchos puntos del límite de la burbuja para luego comenzar a medir los radios del rango de fotos señalados al inicio del programa, por último se muestran los radios finales de este rango de fotos en un gráfico de radios versus tiempo.

Los programas y comandos de Matlab más importantes utilizados en el programa general son los siguientes:

- 'getRect' se utiliza para encontrar la ubicación inicial de la burbuja, ya que cuando la primera imagen de la burbuja está en binario (blanco y negro),

se selecciona un rectángulo en la parte superior de ésta, de tal manera que dentro del círculo al interior del rectángulo, solo esté presente el color negro.

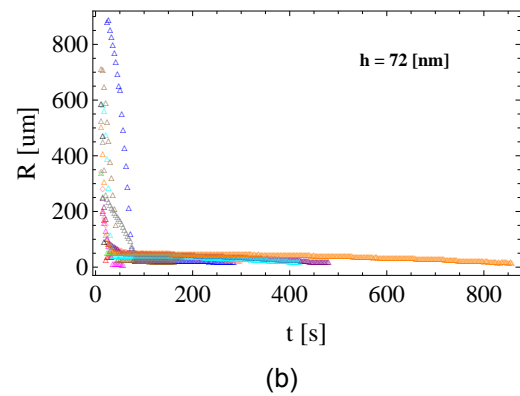
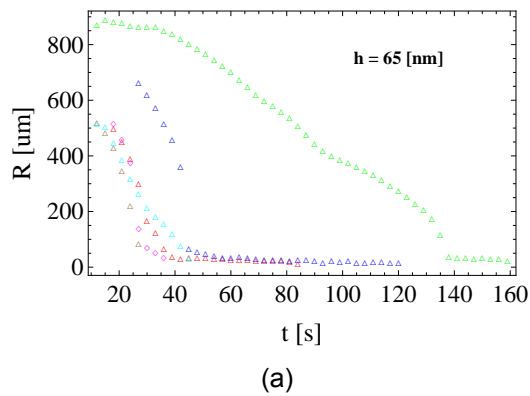
- 'bwboundaries' encuentra los límites de los objetos en la imagen binaria, donde el límite más grande es el elegido, luego se seleccionan los puntos en el límite de la frontera inferior de la burbuja.
- 'circfit.m' (creada por Izhak Bucker) permite generar las coordenadas del centro y del radio de la burbuja, ajustando de manera precisa un círculo en el plano x,y a partir de un conjunto de puntos. Este programa se basa en la ecuación del círculo en coordenadas cartesianas $x^2 + y^2 + a(1) \cdot x + a(2) \cdot y + a(3) = 0$ y consta de ingresar 3 pares de puntos (x, y) , generándose una matriz de 3×3 , donde la 1° y 2° columna corresponden a las coordenadas x e y respectivamente y la tercera corresponde a $(111)^T$, luego toda esta matriz se divide por $-(x^2 + y^2)$, obteniendo una matriz a , por último según las posiciones de a se generan las coordenadas del centro del círculo $x_c = -0,5 \cdot a(1)$, $y_c = -0,5 \cdot a(2)$ y su radio $R = \sqrt{\frac{a(1)^2 + a(2)^2}{4} - a(3)}$.

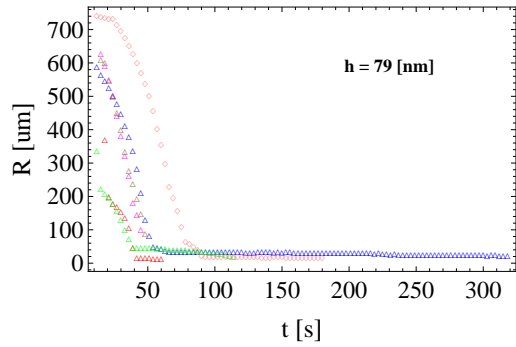
Capítulo 4

Resultados

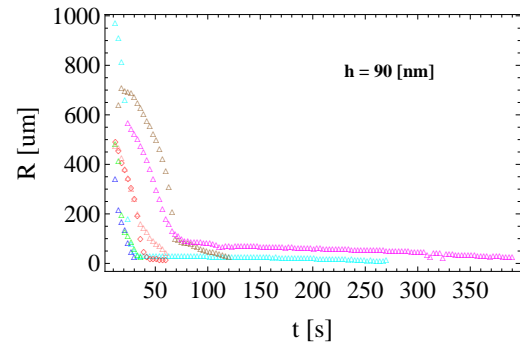
4.1. Burbujas de Aire

Se comienzan a analizar las curvas de burbujas de Aire. Para esto se realizan varios experimentos de burbujas con láminas delgadas de diferentes espesores h , agrupando todas las curvas obtenidas por espesores similares, siendo los siguientes: 65 [nm], 72 [nm], 79 [nm], 90 [nm], 103 [nm], 155 [nm], 195 [nm], 228 [nm] y 239 [nm].

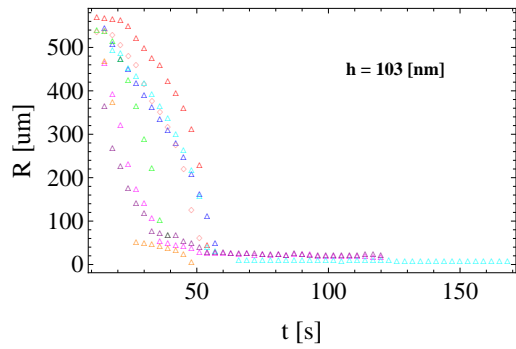




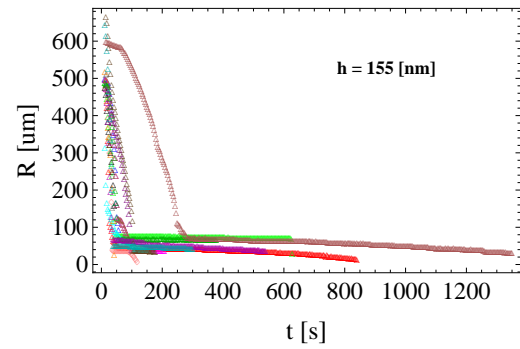
(c)



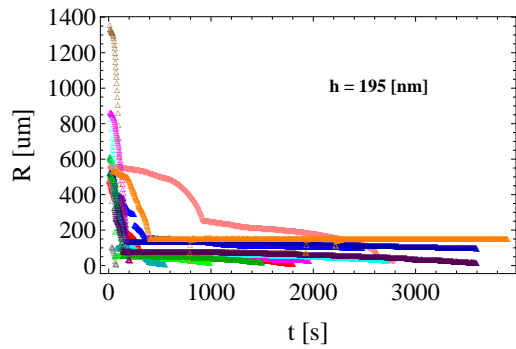
(d)



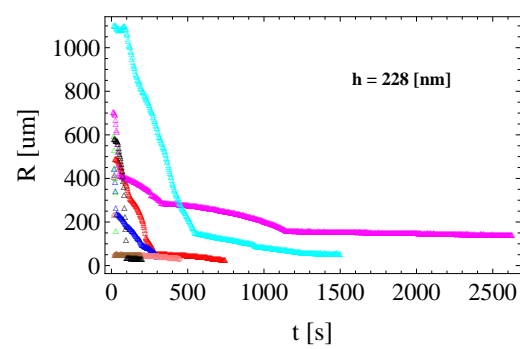
(e)



(f)



(g)



(h)

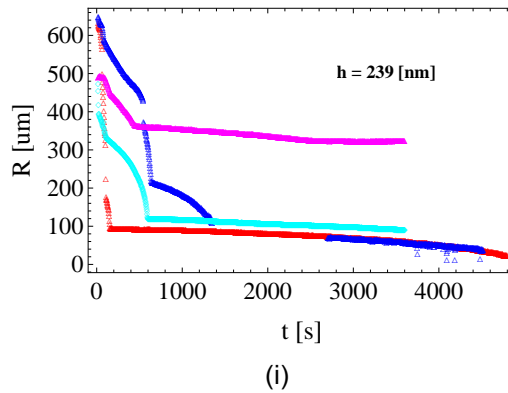


Figura 4.1: Curvas de burbujas de Aire para diferentes espesores. Cada color en las curvas representan una burbuja diferente. (a) $h=65$ [nm], hay presentes 6 burbujas. (b) $h=72$ [nm], hay presentes 11 burbujas (c) $h=79$ [nm], hay presentes 6 burbujas. (d) $h=90$ [nm], hay presentes 7 burbujas. (e) $h=103$ [nm], hay presentes 8 burbujas. (f) $h=155$ [nm], hay presentes 16 burbujas. (g) $h=195$ [nm], hay presentes 14 burbujas. (h) $h=228$ [nm], hay presentes 8 burbujas. (i) $h=239$ [nm], hay presentes 4 burbujas.

Se observa de manera general, que cada burbuja se comporta de forma diferente con respecto a las otras, considerando que se agruparon por espesor, donde se espera que las curvas sean similares.

Para estar más seguros de cómo se comportan las burbujas en un espesor definido, a través de una sola película de PS de espesor $h = 163,8$ [nm], se colocan 15 burbujas una a una bajo la película . Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente gráfica:

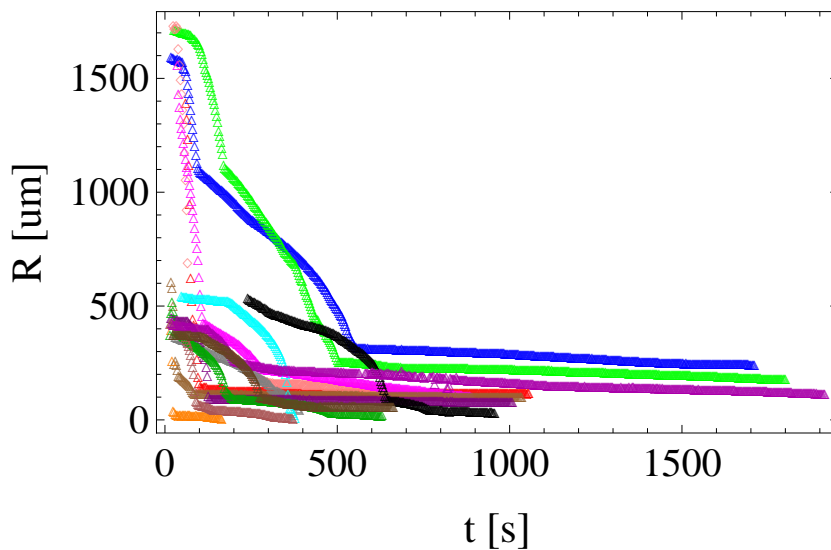


Figura 4.2: Gráfico de 15 burbujas de Aire atrapadas bajo película de PS de espesor $h = 163,8[\text{nm}]$. Cada color en las curvas representan una burbuja diferente.

Aún cuando se analizan varias burbujas en una misma lámina delgada, con igual espesor, se observa el comportamiento encontrado en gráficas anteriores 4.1, donde cada burbuja es independiente de la otra. Esto puede significar que la película no es homogénea con respecto a su espesor.

Otro factor a notar, es que en todos los gráficos se observa un patrón muy particular, el que consta de dos sectores (a los que se le llamarán cascadas) muy marcadas, donde la primera cascada corresponde a un sector transiente y la segunda a un sector asintótico, tal como lo muestra el gráfico 4.3.

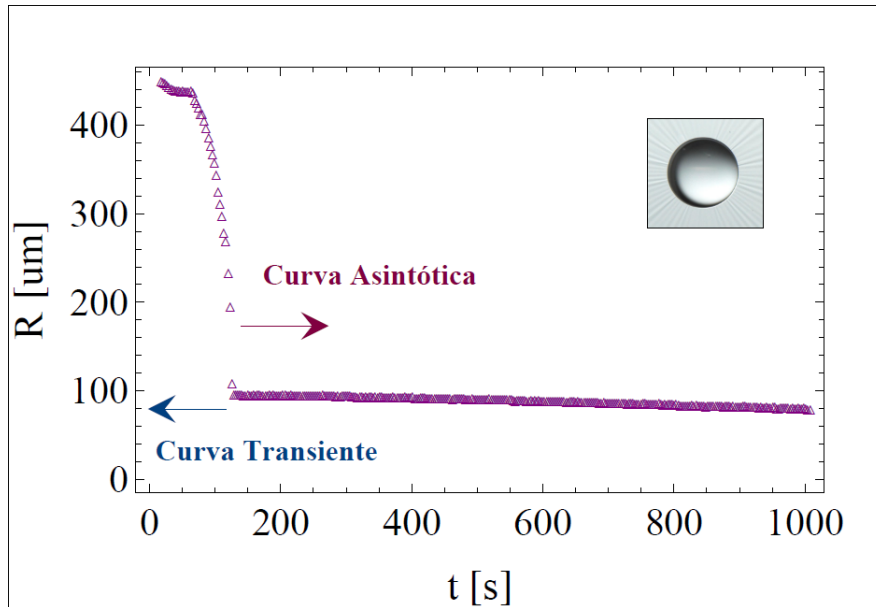


Figura 4.3: Esquema de Curva Transiente y Curva Asintótica.

Donde el sector transiente corresponde a una escala de tiempo muy corta en comparación al sector asintótico, describiendo cada cascada un patrón de raíz cuadrada consistente con la ecuación (2.7), como se verá más adelante. Estas cascadas se pueden estar produciendo porque el aire posee muchos gases, los cuales permean a través de la película a diferentes velocidades.

4.2. Burbujas de Dióxido de Carbono, Oxígeno y Nitrógeno

Como ya se dio a conocer el perfil correspondiente a la evolución de una burbuja de Aire, se procede a evaluar qué sucede con burbujas de CO_2 , O_2 y N_2 . Se analizan estos gases porque son los más influyentes al momento de proteger los alimentos, es decir los que afectan a la industria del envasado de alimentos.

Para mantener condiciones similares entre cada gas, se analiza primero

una película que posee un espesor de $h = 118[\text{nm}]$. Donde se utilizaron inicialmente 16 burbujas de Dióxido de Carbono, 17 de Oxígeno y 16 de Nitrógeno. La gráficas obtenidas fueron las siguientes:

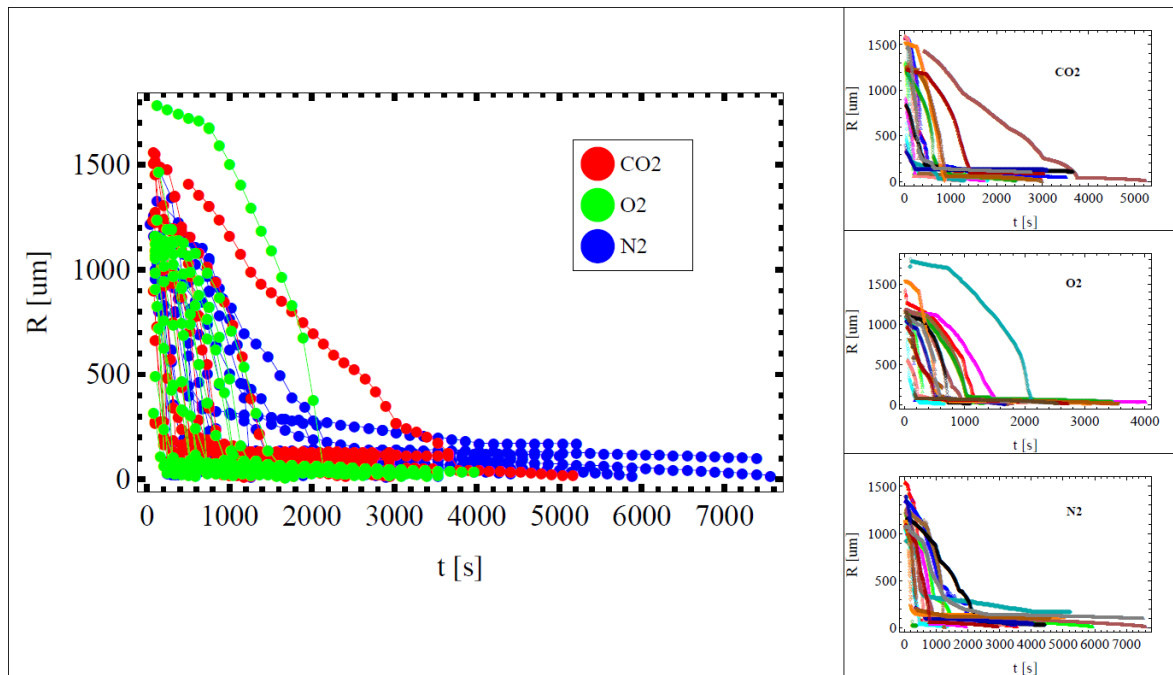


Figura 4.4: Evolución de burbujas de dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno con respecto al tiempo, realizados sobre una lámina de espesor $h = 118[\text{nm}]$. En el gráfico central se encuentran las curvas de los tres tipos de gases y en el sector derecho un gráfico por cada gas.

Se observa en los tres gráficos del sector derecho, que las curvas de cada burbuja son diferentes entre sí, independiente de que se hayan analizado en condiciones similares, pudiéndose ver más claramente en el gráfico central, donde todas las curvas se entrelazan y mantienen un comportamiento independiente para cada burbuja sin importar al tipo de gas que ésta corresponda. Además se mantiene el patrón observado con las burbujas de Aire donde se observan dos sectores o cascadas muy marcadas, descartando la idea de que este patrón ocurre por los variados gases presentes en el aire, que permean a diferentes velocidades por la

película. Hay que considerar que el sistema de análisis no está aislado a un cierto gas, sino que lo rodea aire.

Por otro lado, las curvas del gráfico central coinciden en el punto donde termina la primera cascada y empieza la segunda, estando aproximadamente a los 100 [μm]. Entonces se analizará la curva asintótica ya que es ésta la que predomina y le da el tiempo de vida definitivo a la burbuja. Tomando en cuenta que se desconoce el proceso que ocurre en la curva transiente, ya que es muy rápida y si se analiza la permeabilidad a esa escala de tiempo, se obtienen valores muy grandes que no coinciden con valores conocidos en su orden de magnitud.¹

Luego, para que todas las curvas asintóticas coincidan en su segmento inicial y final en sus respectivos gráficos, se realiza un arreglo a la ecuación (2.7) modificándola de la siguiente manera:

$$R^2 = R_0^2 - 2 \frac{r_0 P R_g T}{h} t \longrightarrow \frac{R}{R_0} = \sqrt{1 - P' t'} \quad (4.1)$$

Donde $P' = P/N_0$ y $t' = \frac{2r_0 R_g T N_0}{h R_0^2} t$. Un parámetro presente en P' y t' es $N_0 = 10^{-16}$ el cual es un factor de normalización para el valor de la permeabilidad P . Esta manera de parametrizar permite dejar expuesta a la permeabilidad P en las curvas que describen un patrón de raíz cuadrada, como se verá en el arreglo (4.2).

¹Suponiendo el caso de una burbuja de CO_2 , el tiempo aproximado para su curva transiente es $\tau \sim 300[\text{s}]$, el radio inicial $R_0 \sim 1000[\mu\text{m}]$ y su espesor $h \sim 110[\text{nm}]$, se analiza la permeabilidad para la curva transiente, despejando de la ecuación (2.8) la permeabilidad P obteniendo $P = \frac{1}{2} \frac{R_0^2 h}{r_0 \tau R_g T} \sim 306,6[\text{Barrer}]$, valor muy alto con respecto a los valores conocidos para la permeabilidad del CO_2 .

A partir de lo anterior se obtienen los siguientes gráficos:

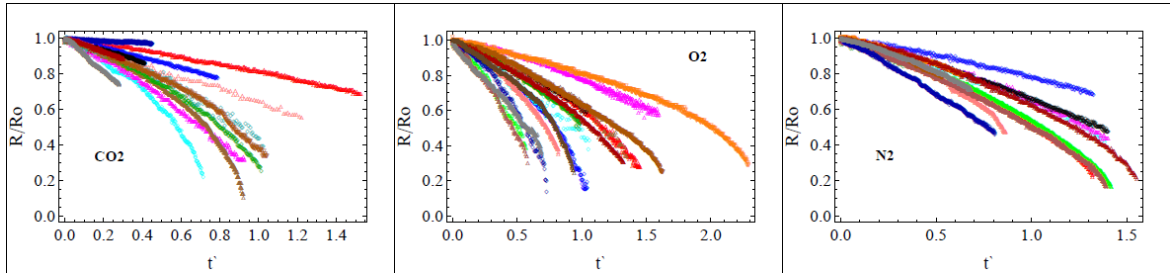


Figura 4.5: Curvas asintóticas para dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno.

Al comparar sólo las curvas asintóticas, en los tres gases se sigue presentando un comportamiento independiente por cada burbuja. El próximo paso a seguir es calcular, a través de las curvas, la permeabilidad de la película de poliestireno para dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno.

Para esto es necesario realizar otro cambio de variables con el fin de que la ecuación sea lineal:

$$\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 = 1 - P't' \quad (4.2)$$

Donde el eje de ordenadas varía de $R \rightarrow (R/R_0)^2$. Al hacer este cambio se obtuvieron las siguientes rectas:

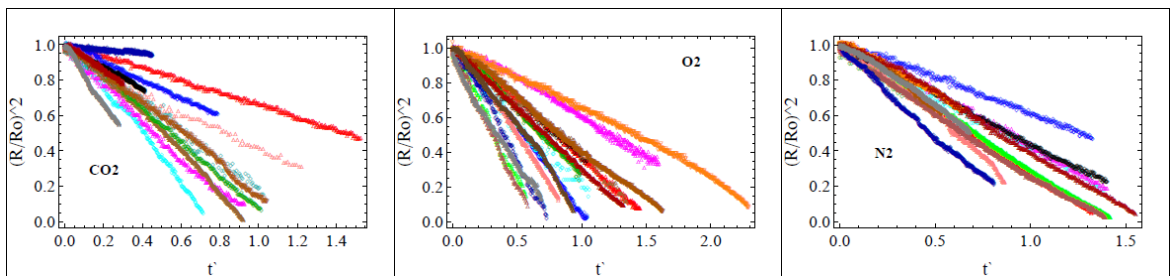


Figura 4.6: Rectas para determinar Permeabilidad Gaseosa de película de PS.

Entonces como en las tres gráficas cada recta posee pendientes diferentes, se realiza un ajuste lineal a cada curva, obteniendo así la permeabilidad de cada burbuja. Tal como lo muestra la siguiente curva representativa.

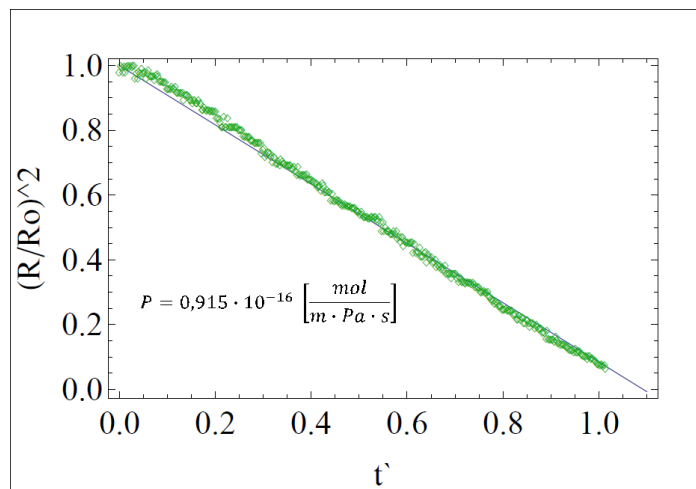


Figura 4.7: Ajuste lineal para determinar la permeabilidad de una lámina delgada de PS para dióxido de carbono.

4.3. Experimentos Finales

Se realiza el procedimiento antes mencionado, pero para todos los experimentos realizados, con el fin de obtener la permeabilidad para cada uno. Se utilizaron 5 láminas delgadas de PS para realizar las burbujas, incluyendo los datos de las gráficas anteriores 4.4, con condiciones experimentales similares.

La siguiente tabla muestra el promedio de los resultados de permeabilidad obtenidos para cada lámina delgada, con sus respectivos errores. Las tablas detalladas con todos sus resultados se encuentran en el Anexo.

N° lámina delgada	Espesor lámina [nm]	Tipo de gas	Promedio P [10^{-16} mol/m·Pa·s]	Promedio P [Barrer]	Error porcentual
1	116,1	Aire	$1,2 \pm 0,3$	$0,37 \pm 0,09$	26
2	105,4	Aire	$1,5 \pm 0,4$	$0,5 \pm 0,1$	27
3	97,2	Aire	$1,4 \pm 0,3$	$0,43 \pm 0,08$	20
		O ₂	$1,4 \pm 0,9$	$0,4 \pm 0,3$	64
4	86,3	Aire	$0,3 \pm 0,1$	$0,09 \pm 0,03$	37
		N ₂	$0,7 \pm 0,7$	$0,2 \pm 0,2$	92
5	118	CO ₂	$0,8 \pm 0,4$	$0,2 \pm 0,1$	50
		O ₂	$0,9 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,1$	43
		N ₂	$0,7 \pm 0,2$	$0,20 \pm 0,05$	23

Cuadro 4.1: Promedios de permeabilidad obtenida experimentalmente para cada lámina delgada.

Los valores promedios de la Permeabilidad de cada gas son muy similares entre si y sus respectivos errores son demasiados altos, entonces como este factor puede variar dependiendo de la cantidad de datos, se unirán todos los valores de Permeabilidad correspondientes a cada gas.

Tipo de gas	Promedio P [10^{-16} mol/m·Pa·s]	Error típico	Promedio P [Barrer]	Error típico	Error porcentual
CO ₂	0,8	0,4	0,2	0,1	50
O ₂	1,0	0,6	0,3	0,2	58
N ₂	0,7	0,4	0,2	0,1	55
Aire	1,3	0,5	0,4	0,1	38

Cuadro 4.2: Promedios de permeabilidad obtenida experimentalmente para todas las láminas delgadas.

Si se comparan las permeabilidades obtenidas por cada gas, con las que se encuentran en la literatura, como lo muestra la tabla 4.3, se observa que sus valores no coinciden salvo el que corresponde al nitrógeno, gas que abarca casi el 80 % del aire. Tampoco muestran algún patrón de que uno sea más permeable que otro.

Tipo de Gas	P literatura [Barrer]	P experimental [Barrer]	Error %
CO ₂	10,5[4]	0,24	50
O ₂	1,5 – 2,7[4]	0,31	58
N ₂	0,78[4]	0,20	55
Aire	–	0,38	38

Cuadro 4.3: Tabla comparativa entre Permeabilidad obtenida de literatura y experimentalmente.

4.4. Análisis final

Recapitulando, los valores correspondientes a la Permeabilidad del poliestireno para diferentes gases son similares y oscilan alrededor de 0,3 Barrer, con un error considerablemente alto. Tal como lo muestra el gráfico 4.8.

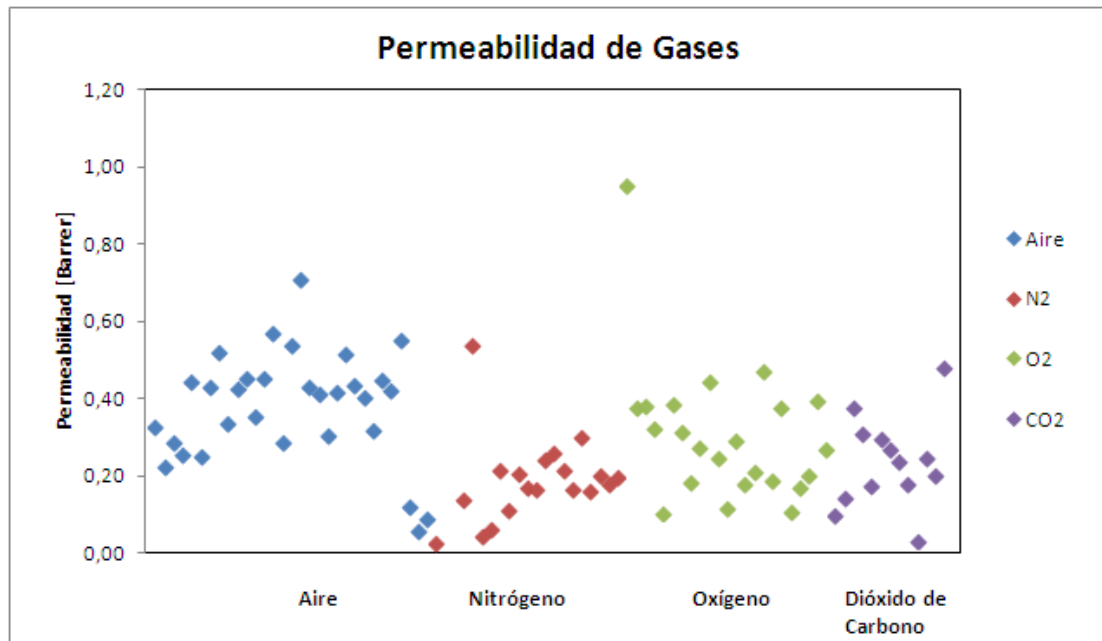
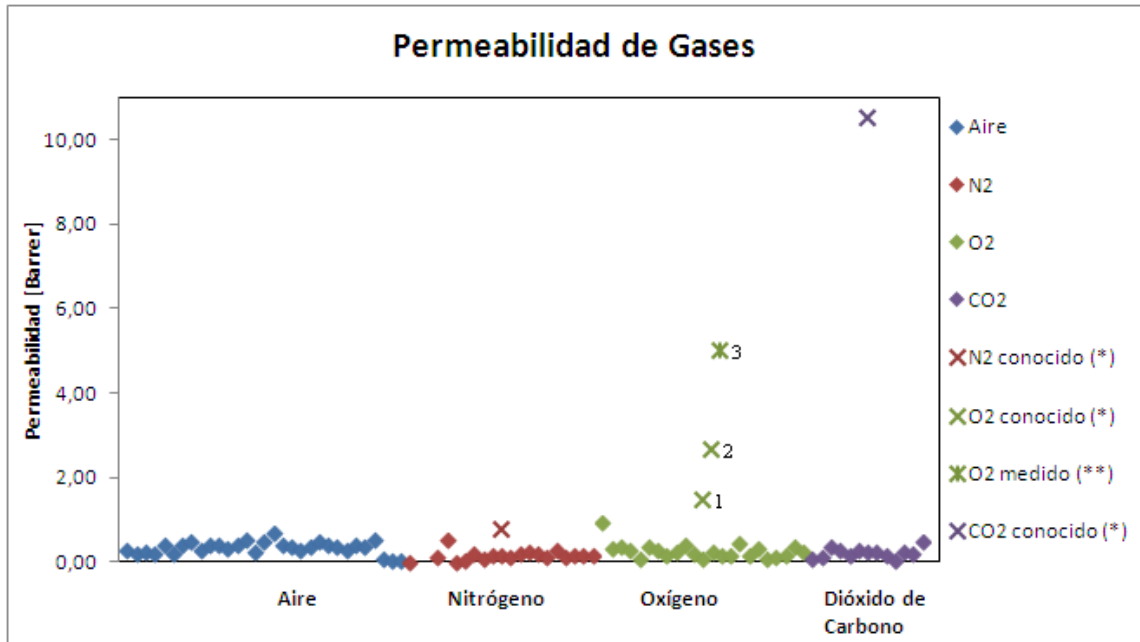


Figura 4.8: Permeabilidad gaseosa para distintos gases.

Luego, al incluir los valores conocidos de Permeabilidad para estos tres gases 4.3 y un valor medido con el método convencional para una película de

espesor micrométrico (sección 1.4), se obtiene la siguiente gráfica.



(*): Food Packaging, Principles and Practic. Gordon L. Robertson.

(**): Cortesía de Dr. Humberto Palza Cordero, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

Figura 4.9: Permeabilidad gaseosa para dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno. Valores obtenidos a través de la literatura, medidos externamente y a partir de esta experiencia.

Donde la diferencia que hay entre el valor de literatura del nitrógeno con respecto al experimental son muy cercanos. Luego para el oxígeno hay presentes dos valores de literatura y un tercero medido por el método convencional, para una película micrométrica fabricada con el mismo poliestireno con que se fabricaron las películas delgadas, siendo estos alejados del valor experimental. Por último la diferencia de los valores de literatura y experimental del dióxido de carbono son muy lejanos entre si.

Un fenómeno que puede estar sucediendo, es que el gas que queda en la burbuja en el sector de la curva asintótica sea el aire exterior al sistema, que

contamina el interior de la burbuja, por lo que todos los valores de Permeabilidad obtenidos corresponderían a aire, ya que el sistema no se encuentra aislado con algún otro gas.

Conclusión

A partir de este trabajo de titulación se puede concluir lo siguiente:

El método utilizado para medir la permeabilidad de películas delgadas de poliestireno no daña a las membranas, ya que la presión que ejerce sobre ésta (~ 1 [KPa]) es mucho menor que la presión ejercida por un método tradicional, la cual está en el orden de $0,1$ [MPa].

El método principal que se utilizó para medir todas las películas analizadas fue el método de las arrugas, el cual posee un parámetro libre correspondiente al módulo de Young, valor que se obtiene de la literatura. Los resultados de espesores que se obtuvieron a través de este método fueron concluyentes, y al compararlos con el método de reflectancia espectral se obtuvo un módulo de Young muy cercano al de la literatura.

En cada una de las películas analizadas, el patrón de curvas que muestra la evolución de las burbujas está conformado por dos cascadas muy marcadas. Una denominada transiente, ocurre en un periodo de tiempo corto y la otra denominada asintótica corresponde a un tiempo mucho mas largo. Además cada curva es independiente a las otras, es decir, se analizó un grupo de burbujas que se localizaron en una sola película (igual espesor) y cada curva correspondiente a una burbuja se desarrolla de manera diferente a las otras pero manteniendo el

patrón de las cascadas marcadas. Todo esto independiente del tipo de gas que conforma la burbuja.

Cabe destacar que las curvas que describen las burbujas de diferentes gases, obedecen a un patrón de raíz cuadrada del tiempo tal como lo muestra el gráfico 4.5 y el arreglo lineal que se realiza para obtener el gráfico 4.6, independiente del tipo de curva que se evalúe ya sea transiente o asintótica.

La cascada que se considera para calcular la permeabilidad gaseosa es la curva asintótica, ya que es la que más predomina en toda la curva general y le da el tiempo de vida definitivo a la burbuja. Tomando en cuenta que la curva transiente es muy rápida y si se calcula la permeabilidad a esa escala de tiempo, se obtienen valores muy grandes que no coinciden con valores conocidos.

Por último las permeabilidades obtenidas para diferentes gases se mantuvieron dentro del mismo rango, tal como lo muestra el gráfico 4.8, encontrando una permeabilidad efectiva que oscila en los 0,3 [Barrer]. El valor de permeabilidad gaseosa de literatura más cercano es la del nitrógeno, gas que conforma el 78 % del aire, ya que la permeabilidad del resto de los gases está muy por encima de esta permeabilidad efectiva.

Por lo tanto el objetivo principal de este trabajo no se pudo conseguir completamente, ya que si se logró medir la permeabilidad gaseosa para diversos gases en láminas ultradelgadas de polímeros con espesor en escala nanométrica, no se encontró una permeabilidad específica para cada gas, quedando planteada la pregunta de qué procesos podrían estar ocurriendo para que se produzca este comportamiento. Una de las hipótesis que se barajan es que esto puede ser debido a que el aire del ambiente podría estar contaminando el interior de la burbuja,

provocando que todos los valores de permeabilidad obtenidos correspondan a aire, considerando que el sistema no se encuentra aislado con un gas en específico.

Anexo

Segundo modelo: Dos gases

El modelo que se explica a continuación, corresponde al modelo mencionado en la sección 2.1 que describe el proceso que ocurre con una burbuja de cierto gas, estando presente dos gases en su exterior. Se consideran dos gases en el sistema.

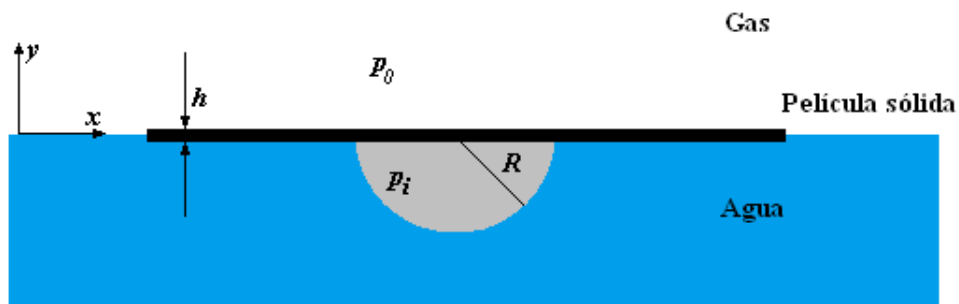


Figura 10: Burbuja bajo película sólida, con dos gases presentes en el sistema

La presión total que inside en la burbuja es

$$p = p_1 + p_2$$

Cada gas en el sistema satisface la ley de los gases $pV = nR_gT$

$$n_1 = \frac{p_1 V}{R_g T} \quad n_2 = \frac{p_2 V}{R_g T}$$

Fuera de estos gases, está la contribución de la presión atmosférica p_0 , entonces se tiene:

$$p_1^0 = a_1 p_0 \quad p_2^0 = a_2 p_0$$

Donde $a_1 + a_2 = 1$ y corresponde a la contribución de cada gas, por ejemplo la contribución del nitrógeno es $a_1 = 0,78$ ya que corresponde al 78 % del aire, por lo que la contribución del gas restante sería $a_2 = 0,22$.

La dinámica es dictada por

$$J = P \frac{(p - p_0)}{h} \hat{y} = j \hat{y} \longrightarrow \frac{dn}{dt} = -\pi R^2 j \quad (1)$$

Para cada gas se obtiene

$$\frac{dn_1}{dt} = -\pi R^2 \frac{P_1}{h} (p_1 - a_1 p_0) \quad (2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -\pi R^2 \frac{P_2}{h} (p_2 - a_2 p_0) \quad (3)$$

Donde P_1 y P_2 son las permeabilidades correspondientes a los dos gases. Por último la ecuación de Laplace da la condición de equilibrio estático que inside en la burbuja

$$p - p_0 = \frac{2\gamma}{R}$$

Luego, considerando una nueva variable artificial

$$\bar{n} \equiv \frac{P_2 n_1 + P_1 n_2}{P_1 + P_2}$$

Las ecuaciones (2) y (3) dan la dinámica para \bar{n} . Entonces:

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{1}{P_1 + P_2} \left(P_2 \frac{dn_1}{dt} + P_1 \frac{dn_2}{dt} \right) = -\pi R^2 \frac{\bar{P}}{h} (p - p_0) \quad (4)$$

Donde $\bar{P} \equiv \frac{P_1 P_2}{P_1 + P_2}$.

La ecuación de Laplace implica que $p - p_0 > 0$ y $\frac{d\bar{n}}{dt} < 0$, de modo que \bar{n} es siempre decreciente. Utilizando la variable $n = n_1 + n_2$, se obtiene que n_1 y n_2 pueden ser expresadas a partir de \bar{n} y n .

$$n_1 = -\frac{P_1 + P_2}{P_1 - P_2}\bar{n} + \frac{P_1}{P_1 - P_2}n$$

$$n_2 = \frac{P_1 + P_2}{P_1 - P_2}\bar{n} - \frac{P_2}{P_1 - P_2}n$$

Para obtener la dinámica de n , se suman las ecuaciones (2) y (3), obteniendo

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -\pi R^2 \frac{1}{h} [P_1 p_1 + P_2 p_2 - (P_1 a_1 + P_2 a_2) p_0] \\ &= -\pi R^2 \frac{1}{h} \frac{R_g T}{V} \left[P_1 n_1 + P_2 n_2 - (P_1 a_1 + P_2 a_2) \frac{V p_0}{R_g T} \right] \end{aligned}$$

Donde en el último paso se utiliza la ley de los gases para cada componente. Luego se escriben los valores de n_1 y n_2 en términos de n y \bar{n}

$$\frac{dn}{dt} = -\pi R^2 \frac{1}{h} \frac{R_g T}{V} \left[(P_1 + P_2)n - (P_1 + P_2)\bar{n} - (P_1 a_1 + P_2 a_2) \frac{V p_0}{R_g T} \right]$$

Definiendo

$$\eta \equiv \frac{P_1 a_1 + P_2 a_2}{P_1 + P_2} \quad P_m \equiv \frac{P_1 + P_2}{2}$$

Se puede escribir la ecuación como

$$\frac{dn}{dt} = -2\pi R^2 \frac{1}{h} \frac{R_g T}{V} P_m \left[n - \bar{n} - \eta \frac{V p_0}{R_g T} \right]$$

Donde $0 < \eta < 1$. Usando la ley de los gases para cada componente y la ecuación de Laplace, se puede relacionar el número de partículas dentro de la burbuja a R .

$$n_1 = \frac{p_1 V}{R_g T} \quad n_2 = \frac{p_2 V}{R_g T} \longrightarrow n = \frac{p V}{R_g T} \longrightarrow n = \frac{p_0 V}{R_g T} + \frac{2\gamma V}{R_g T R}$$

Por lo tanto el sistema de ecuaciones se resume como:

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = -2\pi R \frac{\bar{P}}{h} \gamma \quad (5)$$

$$\frac{dn}{dt} = -2\pi R^2 \frac{1}{h} \frac{R_g T}{V} P_m \left[n - \bar{n} - \eta \frac{V p_0}{R_g T} \right] \quad (6)$$

$$n = \frac{p_0 V}{R_g T} + \frac{2\gamma V}{R_g T R} \quad (7)$$

Donde $V = 2\pi R^3/3$. Se tienen 3 variables, $\{n, \bar{n}, R\}$ y 3 ecuaciones, por lo tanto el problema esta bien planteado. Este puede ser simplificado derivando la ecuación (7) e igualándola a la ecuación (6), obteniendo

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = -2\pi R \frac{\bar{P}}{h} \gamma \quad (8)$$

$$\left(1 + \frac{4r_0}{3R}\right) \frac{dR}{dt} = -\frac{1}{h} R_g T P_m \left[(1 - \eta) - \frac{R_g T}{p_0 V} \bar{n} + \frac{2r_0}{R} \right] \quad (9)$$

Donde $r_0 = \gamma/p_0$. Para reducir el problema a un análisis de longitudes, se define el volumen de partículas que contiene el número de partículas \bar{n} bajo presión atmosférica, $\bar{V} \equiv R_g T \bar{n}/p_0$, y el radio de la burbuja correspondiente $\bar{R} \equiv 2\pi \bar{R}^3/3$.

Luego se reemplaza \bar{n} por la nueva variable \bar{R} , derivando $\bar{V} \equiv R_g T \bar{n}/p_0$ e igualándolo con la ecuación (8). Esto da

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = -R_g T \frac{\bar{P} r_0 R}{h \bar{R}^2} \quad (10)$$

$$\left(1 + \frac{4r_0}{3R}\right) \frac{dR}{dt} = -\frac{1}{h} R_g T P_m \left[(1 - \eta) - \frac{\bar{V}}{V} + \frac{2r_0}{R} \right] \quad (11)$$

El conjunto final de ecuaciones en términos de R y \bar{R} son:

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = -R_g T \frac{\bar{P} r_0 R}{h \bar{R}^2} \quad (12)$$

$$\frac{dR}{dt} = -R_g T \frac{P_m}{h} \frac{\left[(1 - \eta) - \frac{\bar{R}^3}{R^3} + \frac{2r_0}{R} \right]}{1 + \frac{4r_0}{3R}} \quad (13)$$

Luego, para resolver las ecuaciones (12) y (13), se necesitan establecer condiciones iniciales $\{\bar{R}_0, R_0\}$. R_0 se obtiene a partir de los experimentos, pero \bar{R}_0 requiere un poco de álgebra. Conociendo el radio inicial de la burbuja, se obtiene su volumen y luego el número de partículas en el interior

$$R_0 \longrightarrow V_0 = \frac{2\pi}{3} R_0^3 \longrightarrow n_i = \frac{p_i V_0}{R_g T}$$

Aquí, la presión interna está dada por Laplace $p_i = p_0 + \gamma/R_0$. Suponiendo que el gas dentro de la burbuja tiene una fracción inicial b_1 de partículas 1 y b_2 de partículas 2 de tal manera que $b_1 + b_2 = 1$, se obtiene

$$n_{1i} = b_1 n_i \quad n_{2i} = b_2 n_i$$

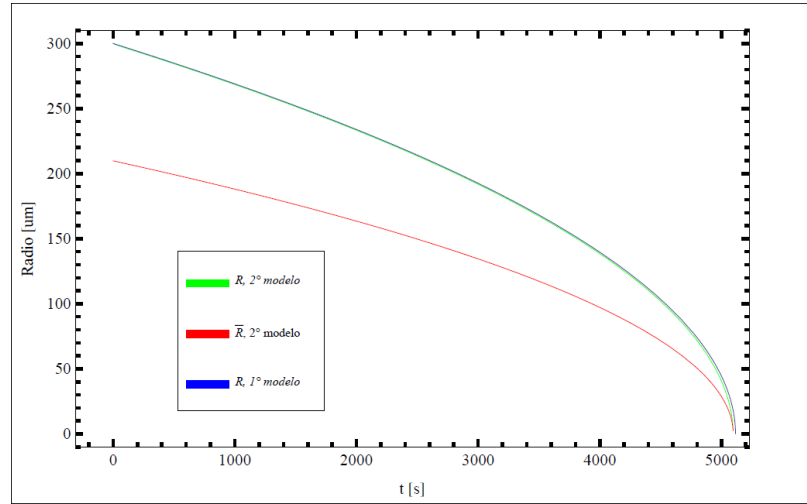
Por ejemplo, si se inyecta O_2 en la burbuja $b_1 = 1$ y $b_2 = 0$, del mismo modo, si se inyecta aire se tiene que $b_1 = a_1$ y $b_2 = a_2$. Los valores iniciales del número de partículas 1 y 2 permite obtener el valor inicial de \bar{n} .

$$\bar{n}_i = \frac{P_2 n_{1i} + P_1 n_{2i}}{P_1 + P_2}$$

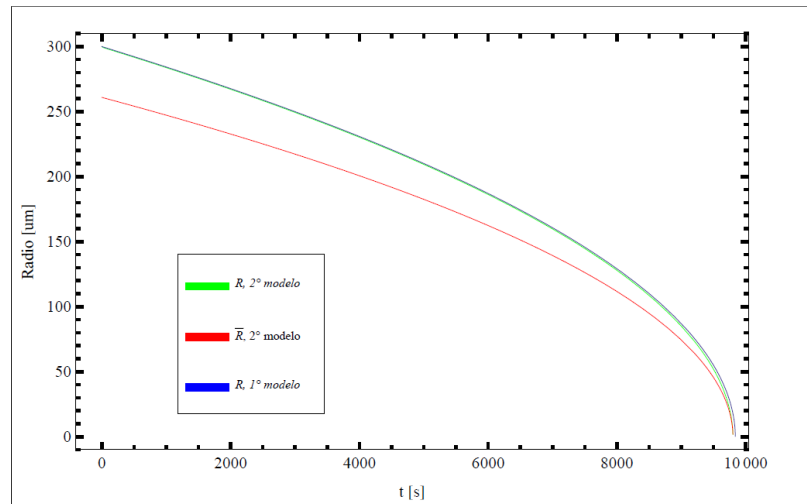
Finalmente, la siguiente fórmula da el radio inicial:

$$\bar{R}_0 = \left[\frac{3}{2\pi} \frac{R_g T \bar{n}_i}{p_0} \right]^{1/3}$$

A continuación se realizan simulaciones para burbujas de O_2 y N_2 , comparando las curvas de las ecuaciones (12) y (13) del modelo antes mencionado con la curva de la ecuación (2.6) del 1° modelo (sección 1.6).



(a)



(b)

Figura 11: Simulación correspondiente a la evolución de burbujas de O_2 y N_2 . La simulación se realiza con un radio inicial $R_0 = 300[\mu m]$, temperatura $T = 298,15[K]$, $\gamma = 0,072[N/m]$, $p_0 = 1[atm]$, $h = 100[nm]$, el componente 1 y 2 son O_2 y N_2 respectivamente y $P_1 = 1,5 [Barrer]$ y $P_2 = 0,78 [Barrer]$. La curva azul corresponde a R del 1° modelo y las curvas verde y roja corresponden R y \bar{R} respectivamente del 2° modelo. (a) Burbuja de O_2 , $a_1 = 1$ y $a_2 = 0$ lo que señala que el aire se considera totalmente como oxígeno, $b_1 = 1$ y $b_2 = 0$ indica que la burbuja es de oxígeno. (b) Burbuja de N_2 , $a_1 = 0$ y $a_2 = 1$ lo que señala que el aire se considera totalmente como nitrógeno, $b_1 = 0$ y $b_2 = 1$ indica que la burbuja es de nitrógeno.

Se observa en ambos gráficos que las curvas correspondientes a R del 1° y 2° modelo coinciden completamente, no así la curva \bar{R} , pero todas poseen un tiempo final similar, por lo que se determina que prevalece el primer modelo, con solo un gas dentro de la burbuja.

Resultados de permeabilidad gaseosa para cada lámina delgada

A continuación se muestran las tablas que describen los resultados de permeabilidad obtenidos para cada lámina delgada, con sus respectivos errores (sección 4.3):

Lámina delgada 1 $h = 116,11$ [nm]		
Aire		
N° Exp.	P [10 ⁻¹⁶ mol/(m Pa s)]	P [Barrer]
1	1,10	0,33
2	0,76	0,23
3	0,96	0,29
4	0,86	0,26
5	1,49	0,44
6	0,84	0,25
7	1,44	0,43
8	1,75	0,52
9	1,13	0,34
10	1,43	0,43
11	1,52	0,45
12	1,19	0,36
13	1,52	0,45
Promedio	1,23	0,37
Error Típico	0,32	0,09
Error %	26%	26%

Cuadro 4: Tabla de datos de permeabilidad de lámina delgada 1 para aire.

Lámina delgada 2 h = 105,39 [nm]		
Aire		
Nº Exp.	P [10 ⁻¹⁶ mol/(m Pa s)]	P [Barrer]
14	1,92	0,57
15	0,96	0,29
16	1,80	0,54
17	2,38	0,71
18	1,44	0,43
19	1,38	0,41
20	1,03	0,31
21	1,39	0,42
22	1,73	0,52
23	1,46	0,43
Promedio	1,55	0,46
Error Típico	0,42	0,13
Error %	27%	27%

Cuadro 5: Tabla de datos de permeabilidad de lámina delgada 2 para aire.

Lámina delgada 3 h = 97,16 [nm]			O2		
Aire			O2		
Nº Exp.	P [10 ⁻¹⁶ mol/(m Pa s)]	P [Barrer]	Nº Exp.	P [10 ⁻¹⁶ mol/(m Pa s)]	P [Barrer]
24	1,35	0,40	1	3,21	0,96
25	1,07	0,32	2	1,27	0,38
26	1,50	0,45	3	1,29	0,38
27	1,42	0,42	4	1,09	0,33
28	1,85	0,55	5	0,36	0,11
			6	1,31	0,39
			7	1,06	0,32
Promedio	1,44	0,43	Promedio	1,37	0,41
Error Típico	0,28	0,08	Error Típico	0,88	0,26
Error %	20%	20%	Error %	64%	64%

Cuadro 6: Tabla de datos de permeabilidad de lámina delgada 3 para aire y oxígeno.

Lámina delgada 4			h = 86,31 [nm]		
Aire			N2		
N° Exp.	P [10 ⁻¹⁶ mol/(m Pa s)]	P [Barrer]	N° Exp.	P [10 ⁻¹⁶ mol/(m Pa s)]	P [Barrer]
29	0,41	0,12	1	0,09	0,03
30	0,19	0,06	2	1,12	0,34
31	0,30	0,09	3	1,12	0,33
			4	0,46	0,14
			5	1,82	0,54
			6	0,16	0,05
			7	0,21	0,06
Promedio	0,30	0,09	Promedio	0,71	0,21
Error Típico	0,11	0,03	Error Típico	0,65	0,20
Error %	37%	37%	Error %	92%	92%

Cuadro 7: Tabla de datos de permeabilidad de lámina delgada 4 para aire y nitrógeno.

Lámina delgada 5			h = 117,97 [nm]					
CO2			O2			N2		
N° Exp.	P [10 ⁻¹⁶ mol/(m Pa s)]	P [Barrer]	N° Exp.	P [10 ⁻¹⁶ mol/(m Pa s)]	P [Barrer]	N° Exp.	P [10 ⁻¹⁶ mol/(m Pa s)]	P [Barrer]
1	0,34	0,10	8	0,63	0,19	8	0,73	0,22
2	0,50	0,15	9	0,93	0,28	9	0,38	0,11
3	1,27	0,38	10	1,50	0,45	10	0,70	0,21
4	1,05	0,31	11	0,83	0,25	11	0,58	0,17
5	0,60	0,18	12	0,40	0,12	12	0,57	0,17
6	1,01	0,30	13	1,00	0,30	13	0,82	0,24
7	0,92	0,27	14	0,61	0,18	14	0,87	0,26
8	0,81	0,24	15	0,71	0,21	15	0,73	0,22
9	0,62	0,18	16	1,59	0,47	16	0,55	0,17
10	0,12	0,04	17	0,64	0,19	17	1,01	0,30
11	0,84	0,25	18	1,28	0,38	18	0,54	0,16
12	0,69	0,21	19	0,36	0,11	19	0,68	0,20
13	1,63	0,49	20	0,58	0,17	20	0,60	0,18
			21	0,69	0,21	21	0,67	0,20
			22	1,33	0,40			
			23	0,91	0,27			
Promedio	0,80	0,24	Promedio	0,87	0,26	Promedio	0,67	0,20
Error Típico	0,40	0,12	Error Típico	0,38	0,11	Error Típico	0,16	0,05
Error %	50%	50%	Error %	43%	43%	Error %	23%	23%

Cuadro 8: Tabla de datos de permeabilidad de lámina delgada 5 para dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno.

Todos								
CO2			O2			N2		
N° Exp.	P [10 ⁻¹⁶ mol/(m Pa s)]	P [Barrer]	N° Exp.	P [10 ⁻¹⁶ mol/(m Pa s)]	P [Barrer]	N° Exp.	P [10 ⁻¹⁶ mol/(m Pa s)]	P [Barrer]
1	0,34	0,10	1	3,21	0,96	1	0,09	0,03
2	0,50	0,15	2	1,27	0,38	2	1,12	0,34
3	1,27	0,38	3	1,29	0,38	3	1,12	0,33
4	1,05	0,31	4	1,09	0,33	4	0,46	0,14
5	0,60	0,18	5	0,36	0,11	5	1,82	0,54
6	1,01	0,30	6	1,31	0,39	6	0,16	0,05
7	0,92	0,27	7	1,06	0,32	7	0,21	0,06
8	0,81	0,24	8	0,63	0,19	8	0,73	0,22
9	0,62	0,18	9	0,93	0,28	9	0,38	0,11
10	0,12	0,04	10	1,50	0,45	10	0,70	0,21
11	0,84	0,25	11	0,83	0,25	11	0,58	0,17
12	0,69	0,21	12	0,40	0,12	12	0,57	0,17
13	1,63	0,49	13	1,00	0,30	13	0,82	0,24
			14	0,61	0,18	14	0,87	0,26
			15	0,71	0,21	15	0,73	0,22
			16	1,59	0,47	16	0,55	0,17
			17	0,64	0,19	17	1,01	0,30
			18	1,28	0,38	18	0,54	0,16
			19	0,36	0,11	19	0,68	0,20
			20	0,58	0,17	20	0,60	0,18
			21	0,69	0,21	21	0,67	0,20
			22	1,33	0,40			
			23	0,91	0,27			
Promedio	0,80	0,24	Promedio	1,03	0,31	Promedio	0,69	0,20
Error Típico	0,40	0,12	Error Típico	0,60	0,18	Error Típico	0,38	0,11
Error %	50%	50%	Error %	58%	58%	Error %	55%	55%

Cuadro 9: Tabla de datos de permeabilidad de todas las láminas para dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno.

Todos: Aire		
N° Exp.	P [10 ⁻¹⁶ mol/(m Pa s)]	P [Barrer]
1	1,10	0,33
2	0,76	0,23
3	0,96	0,29
4	0,86	0,26
5	1,49	0,44
6	0,84	0,25
7	1,44	0,43
8	1,75	0,52
9	1,13	0,34
10	1,43	0,43
11	1,52	0,45
12	1,19	0,36
13	1,52	0,45
14	1,92	0,57
15	0,96	0,29
16	1,80	0,54
17	2,38	0,71
18	1,44	0,43
19	1,38	0,41
20	1,03	0,31
21	1,39	0,42
22	1,73	0,52
23	1,46	0,43
24	1,35	0,40
25	1,07	0,32
26	1,50	0,45
27	1,42	0,42
28	1,85	0,55
29	0,41	0,12
30	0,19	0,06
31	0,30	0,09
Promedio	1,28	0,38
Error Típico	0,48	0,14
Error %	38%	38%

Cuadro 10: Tabla de datos de permeabilidad de todas las láminas para aire.

Bibliografía

- [1] "ENVASE Y EMBALAJE La venta silenciosa", Angel Luis Cervera Fantoni, Vol. 1, 1998.
- [2] "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", William D. Callister, Jr, Vol. 2, Pág. A-11, 1998.
- [3] <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/> (*último acceso, Marzo 2013*)
- [4] "Food Packaging, Principles and Practic", Gordon L. Robertson, Vol. 2, Pág. 60, 61, 63, 2006.
- [5] <http://www.henrys-law.org/henry.pdf> (*último acceso, Marzo 2013*)
- [6] "Theory of hydrogen permeability in nonporous silica membranes", S.T. Oyama, D. Lee, P. Hacıoğlu, R.F. Saraf, Science (2004).
- [7] "Caracterización de flujos gaseosos en membranas asimétricas de alúmina", Claudio H. González R, Comisión Chilena de Energía Nuclear.
- [8] "Supporting Online Material for Capillary Wrinkling of Floating Thin Polymer Films"<http://www.sciencemag.org/content/317/5838/650/rel-suppl/7ccd5d27ba1b7757/suppl/DC1> (*último acceso, Marzo 2013*)

- [9] "Preparation of Ultra Thin Polystyrene, Polypropylene and Polyethylene Films on Si Substrate Using Spin Coating Technology", Evgeniya Lock, Scott Walton and Richard Fernsler, Naval Research Laboratory 6750-08-9092 (2008).
- [10] "Propriétés mécaniques de films polymères ultraminces", Hugues Bodiguel, THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6, 2006.
- [11] "Capillary Wrinkling of Floating Thin Polymer Films", Jiangshui Huang, Megan Juszkievicz, Wim H. de Jeu, Enrique Cerda, Todd Emrick, Narayanan Menon, Thomas P. Russell, Science 317, 650 (2007)
- [12] "Smooth Cascade of Wrinkles at the Edge of a Floating Elastic Film", Jiangshui Huang, Benny Davidovitch, Christian D. Santangelo, Thomas P. Russell and Narayanan Menon, Physical Review Letters 105, 038302 (2010).
- [13] http://www.metrologia.cl/medios/noticias/GRAVEDAD_EN_CHILE.pdf (*último acceso, Marzo 2013*)
- [14] "Fundamentals of Materials Science and Engineering", William D. Callister, Jr, Vol. 5, 2001.
- [15] <http://www.docstoc.com/docs/57199516/Nail-Varnish---Patent-7455831#viewer-area> (*último acceso, Marzo 2013*)
- [16] "Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España" <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0078.pdf> (*último acceso, Marzo 2013*)
- [17] <http://www.resopal.com/IT/ES/PT/Silicona.htm> (*último acceso, Marzo 2013*)

[18] "Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves", Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, David Quere, Vol. 1, 2004.