



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Estudio de la influencia de partículas de diferente tamaño de la dispersión polimérica en el proceso de secado y formación de película.

Diana Katherine Guzmán Silva

Universidad Nacional de Colombia
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia
Bogotá, Colombia

2022

Estudio de la influencia de partículas de diferente tamaño de la dispersión polimérica en el proceso de secado y formación de película.

Diana Katherine Guzmán Silva

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director:

IQ. Jairo Ernesto Perilla Perilla M.Sc. Ph.D.

Codirector:

IQ. Daniel Humberto Builes Martínez M.Sc. Ph.D.

Línea de Investigación:

Polímeros y Materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos.

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2022

Según vamos adquiriendo conocimiento, las cosas no se hacen más comprensibles, sino más misteriosas.

Albert Schweitzer

Declaración de obra original

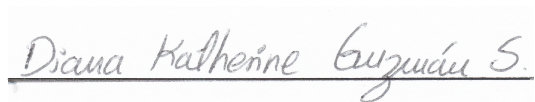
Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



IQ. Diana Katherine Guzmán Silva

Fecha 18/03/2022

Agradecimientos

- Agradezco al director de la tesis el profesor Jairo Ernesto Perilla Perilla por su guía en la dirección de este trabajo, gracias por enseñarme y fomentar mi formación científica.
- Al codirector de la tesis el Ingeniero Daniel Humberto Builes Martínez, quien con su conocimiento en recubrimientos y pinturas complemento el trabajo de investigación.
- Agradezco a la Universidad Nacional de Colombia, al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, por brindarme los espacios físicos para cumplir con el desarrollo de la maestría.
- A Andercol S.A.S. y su financiamiento, por medio de convenio específico N°001 entre la Universidad Nacional de Colombia y Andercol S.A.S. Sin ellos no hubiera sido posible desarrollar este proyecto.
- Agradecimientos a Ricardo Cortez Segura, Oscar Camelo, Alexander Nieves, Jaime Pineda y Edgar Martínez, trabajadores del laboratorio, por su gran colaboración en la asesoría en el uso de equipos del laboratorio y conocimientos técnicos en diversos temas.
- A mis padres, abuela, hermano y mis gatos: Perla, Iris y Jean Pierre quienes siempre estuvieron en los momentos buenos y difíciles durante la maestría. Infinitas gracias por su apoyo y comprensión.
- A mi novio Luis López quien me brindo su apoyo, comprensión, amor y conocimiento. Gracias por estar siempre conmigo.
- A mis compañeros, amigos de la maestría en especial a Liliana Ávila, Elma Naranjo, Miguel Flórez, Victor Roa, Sandra Arroyave, Alejandro Serrano, Jhosué Hernández, Fabian, Luis Romero, Diana Duran por todos los momentos vividos y todas las personas que contribuyeron en este proyecto.

Resumen

Estudio de la influencia de partículas de diferente tamaño de la dispersión polimérica en el proceso de secado y formación de película.

El objetivo general de esta tesis fue estudiar la influencia del tamaño de partícula en las etapas de formación de una película de dispersiones poliméricas acuosas. Para esto, se emplearon dos dispersiones monodispersas provenientes de Andercol (TME y TMA), diferentes solo en tamaño. El diseño metodológico consideró la caracterización de estas dispersiones y sus mezclas, curvas de secado, obtención de microscopías y digitalizaciones, con las cuales se calcularon las velocidades de evaporación de agua, tiempos de finalización de etapa y se cuantificaron las áreas intermedias, secas y húmedas relativas durante diferentes tiempos de secado. Se caracterizaron las películas del polímero, determinando el mecanismo de deformación de las partículas y relacionándolo con observaciones experimentales. Además, se realizaron pruebas de permeación de vapor de agua, inmersión en agua y tensión en películas de las diferentes dispersiones y mezclas, secadas bajo condiciones diferentes de temperatura y humedad relativa.

Como resultado, se encontraron diferencias apreciables en el cambio de masa con respecto al tiempo, exclusivamente cuando las velocidades de evaporación son bajas (20°C-60%RH), sin afectación por efecto del menisco entre la dispersión y sustrato. También, se evidenció acumulación de partículas en la interfase agua-aire y se predijo una piel parcial por el mecanismo de deformación capilar para la distribución no homogénea de partículas ($Pe > 1$). En las otras etapas de formación de película, la influencia del tamaño de partícula es notoria en los tiempos de apertura, deformación de las partículas y en las propiedades mecánicas y de barrera. En cuanto a las mezclas, el comportamiento de las propiedades mecánicas y de barrera fue similar a la dispersión con mayor contenido (25% m/m). Se obtuvieron películas con poca porosidad, microgrietas y poca presencia de

X Estudio de la influencia de partículas de diferente tamaño de la dispersión polimérica en el proceso de secado y formación de película seca

burbujas bajo condiciones de 20°C-60%RH. Los mejores módulos de Young se obtuvieron al disminuir el tamaño de partícula, en detrimento de la impermeabilización al agua.

Palabras clave: Dispersiones acuosas, formación de película, tiempos de apertura, perfiles de secado, deformación de partículas.

Abstract

Study of the influence of different particle sizes of the polymer dispersion on the drying process and film formation.

The general objective of this thesis was to study the influence of particle size on the film formation stages of aqueous polymeric dispersions. For this purpose, two monodisperse dispersions from Andercol (TME and TMA), different only in size, were used. The methodological design considered the characterization of these dispersions and their mixtures, drying curves, obtaining of microscopies and digitalization. The water evaporation rates and stage completion times were calculated, and the relative intermediate, dry and wet areas during different drying times were quantified. The polymer films were characterized by determining the mechanism of particle deformation in relation to experimental observations. In addition, water vapor permeation, water immersion, and tension tests were performed on films of the different dispersions and blends, dried under different temperature and relative humidity conditions.

As a result, appreciable differences were found in the change of mass with respect to time, exclusively when evaporation rates were low (20°C-60%RH), without any meniscus effect between the dispersion and the substrate. Particle accumulation was evidenced at the water-air interface, and a partial skin was predicted by the capillary deformation mechanism for inhomogeneous particle distribution ($Pe > 1$). On the other stages of film formation, the influence of particle size is notorious on opening times, particle deformation and mechanical and barrier properties. Regarding mixtures, the behaviour of the mechanical and barrier properties was similar to the dispersion with the highest content (25% m/m). Films with low porosity, microcracks and low presence of bubbles were obtained at 20°C-60%RH. The best Young's moduli were obtained by decreasing the particle size, with detriment of water impermeability.

XII Estudio de la influencia de partículas de diferente tamaño de la dispersión polimérica en el proceso de secado y formación de película seca

Keywords: Aqueous dispersions, film formation, open time, drying profiles, particle deformation.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras.....	XV
Lista de tablas	XXII
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XXIV
Introducción	1
Objetivos.....	5
1. Capítulo 1: Evaporación lineal de agua: Perfil vertical de secado.....	7
1.1 Materiales	9
1.2 Metodología	10
1.2.1 Caracterización de las dispersiones TME y TMA	10
1.2.2 Curvas de secado.....	12
1.2.3 Velocidad de evaporación de agua	14
1.2.4 Número de Péclét y estratificación.....	16
1.3 Resultados y discusión.....	17
1.3.1 Caracterización de las dispersiones.....	17
1.3.2 Curvas de secado: Zona evaporación de agua constante y velocidades de evaporación.....	18
1.3.3 Número de Péclét y estratificación.....	26
1.3.4 Modelos de secado: Primera Etapa	27
1.4 Conclusiones.....	35
2. Capítulo 2 Evaporación lineal de agua: Perfil Horizontal de secado.....	37
2.1 Materiales	39
2.2 Metodología	39
2.2.1 Análisis de imagen.....	39
2.2.2 Microscopía óptica.....	40
2.2.3 Análisis de color.....	40
2.2.4 Viscosidad de corte cero.....	41
2.2.5 Cálculo del número de presión capilar adimensional	42
2.2.6 Análisis estadístico	43
2.3 Resultados y discusión.....	43
2.3.1 Frentes de secado horizontal.....	43
2.3.2 Disminución de área húmeda e intermedia	44
2.3.3 Microscopías y frente de secado en películas pequeñas	46

2.3.4	Viscosidad de corte cero	49
2.3.5	Número de presión capilar adimensional.....	50
2.4	Conclusiones	52
3.	Capítulo 3 Segunda fase de secado: compactación, deformación de partículas y formación de grietas.....	55
3.1	Materiales	57
3.2	Metodología.....	58
3.2.1	Mecanismos de deformación.....	58
3.2.2	Diferencias en la segunda fase del secado	59
3.2.3	Formación de grietas.....	60
3.3	Resultados y discusión	61
3.3.1	Viscosidad a bajas frecuencias	61
3.3.2	Mecanismos de deformación.....	62
3.3.3	Segunda fase de secado.....	63
3.3.4	Formación de grietas.....	69
3.4	Conclusiones	75
4.	Capítulo 4. Propiedades mecánicas y de barrera	77
4.1	Materiales	78
4.2	Metodología.....	79
4.2.1	Elaboración de película seca.....	79
4.2.2	Pruebas de tensión ASTM D882-18	80
4.2.3	Pruebas de permeación de vapor ASTM D1653-13	80
4.2.4	Pruebas de impermeabilidad ASTM D870-15.....	81
4.2.5	Microscopía SEM	83
4.3	Resultados y discusión	83
4.3.1	Tensión de las películas.....	83
4.3.2	Permeación de vapor de agua.....	85
4.3.3	Impermeabilidad al agua	86
4.3.4	Adhesión al sustrato en inmersión.....	92
4.4	Conclusiones	94
5.	Conclusiones y recomendaciones	97
5.1	Conclusiones	97
5.2	Recomendaciones	100
A.	Anexo A: Curvas de secado a diferentes condiciones	103
B.	Anexo B: Modelo de las curvas de secado	105
	Bibliografía	127

Lista de figuras

	Pág.
Capítulo 1:	
Figura1- 1: Etapas de formación de película.	7
Figura1- 2: Distribución de las partículas: (a) Fenómeno de acumulación de partículas y (b) Estratificación.....	8
Figura1- 3: Aplicación para hacer película de dispersión polimérica o de pintura: (A) al agregar la dispersión y (B) al esparcirla sobre el sustrato.	12
Figura1- 4: Gráficas del proceso de secado para TME a 20°C y 60%RH: (A) Peso vs. Tiempo, (B) cambio de peso respecto al tiempo vs. Tiempo y (C) Cambio del contenido de humedad respecto al tiempo vs. Contenido de humedad.	14
Figura1- 5: Imágenes de las áreas superficiales iniciales bajo las condiciones de 20°C-40%RH para las dispersiones: (A) TME y (B) TMA.	15
Figura1- 6: Modelo conceptual de estratificación realizado por Zhou et al., (2017).....	17
Figura1- 7: Fases de la curva de secado para las dispersiones poliméricas: Dispersión TME a Condiciones de 20°C y 60%RH.	18
Figura1- 8: Datos de TME a condiciones de 20°C-60%RH, 20°C-40%RH, 30°C-60%RH y 30°C-40%RH: (A) Zona I de la curva de secado y (B) Velocidades de evaporación de agua TME vs. Humedad relativa: a 20°C y 30°C.	19
Figura1- 9: Datos de TMA a condiciones de 20°C-60%RH, 20°C-40%RH, 30°C-60%RH y 30°C-40%RH: (A) Zona I de la curva de secado y (B) Velocidades de evaporación de agua TMA vs. Temperatura: a 40%RH y 60%RH.	19
Figura1- 10: Primera etapa del proceso de secado. (A) 20°C-60%RH: TME y TMA. 20°C-40%RH: TME y TMA. (B) Datos de Carter (2016) a 22°C y 43%RH: Dispersión 395nm y Dispersión 59nm.	20
Figura1- 11: Presión de vapor en superficies: (A) Curvas de menisco cóncavo (interfase agua-aire- polímero) y (B) interfase plana (Agua-Aire).	21
Figura1- 12: Velocidades de evaporación de agua para las dispersiones TME y TMA a las condiciones de: 20°C-60%RH, 20°C-40%RH, 30°C-60%RH y 30°C-40%RH.....	22
Figura1- 13: Primera etapa del proceso de secado: (A) 20°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA y TMA. 30°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA y TMA.	23
Figura1- 14: Velocidades de evaporación de agua: (A) 20°C-40%RH, 30°C-40%RH; (B) 20°C-60%RH, 30°C-60%RH.....	24

Figura1- 15: Primera etapa del proceso de secado en películas pequeñas (10 cm ²): (A) 20°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA y TMA. 30°C-40%RH: TME y TMA.....	25
Figura1- 16: Primera etapa del proceso de secado en: (A) Velocidades de evaporación de agua a: 20°C-40%RH películas pequeñas, películas medianas y 20°C-60%RH películas pequeñas, películas medianas. (B) formación del menisco dispersión-sustrato a diferentes ángulos de contacto.	25
Figura1- 17: Modelo conceptual de estratificación Zou et al.,(2017). Bajo las condiciones de: 20°C-40%RH, 20°C-60%RH, 30°C-40%RH y 30°C-60%RH.....	27
Figura1- 18. Resultados de los modelos en la primera etapa del proceso de secado : Modelo Velaga, Modelo Kiil, Modelo Kiil modificado, Modelo Kiil modificado 2, Modelo Imke, Modelo Imke modificado. Bajo las condiciones de (A,D) 20°C-40%RH, (B,E) 20°C-60%RH y (C,F) 30°C-40%RH	31
Figura1- 19. Caso I del fenómeno en la primera etapa de secado. (A) Primeros minutos del secado, evaporación de agua libre lineal, (B) Acumulación de partículas en la interfase agua-aire, avanzado en el tiempo de secado y (C) deformación de partículas que se encuentran en la interfase agua-aire.	32
Figura1- 20. Resultados de los modelos con las velocidades de evaporación de agua : Modelo Velaga, Modelo Kiil, Modelo Kiil modificado, Modelo Kiil modificado 2, Modelo Imke, Modelo Imke modificación. Bajo las condiciones de (A) 20°C-40%RH, (B) 20°C-60%RH y (C) 30°C-40%RH.....	33
Figura1- 21. Resultados de los modelos con los tiempos de finalización de etapa : Modelo Velaga, Modelo Kiil, Modelo Kiil modificado, Modelo Kiil modificado 2, Modelo Imke, Modelo Imke modificación, valor experimental a 20°C y 30°C. Bajo las condiciones de (A) 20°C-60%RH y (B) 30°C-40%RH.....	34

Capítulo 2:

Figura 2- 1. Meniscos y frentes de evaporación de agua: (A) Menisco convexo y (B) Menisco cóncavo.	37
Figura 2- 2. Zonas de secado en el perfil horizontal. (A) película de TME (10cm ²) a los 20 minutos, bajo las condiciones de 20°C-60%RH. (B) zonas de compactación: (01) Zona seca, (02) Zona de compactación y (03) Zona húmeda.	38
Figura 2- 3. Representación del modelo CIE Lab en las coordenadas a*,b* y L*	41
Figura 2- 4. Perfil horizontal de secado en las películas: (a) grandes Emuvinil VA 3511, (b) mediana TMA y (c) pequeña TMA. La zona húmeda va desde el centro hasta la línea amarilla y la zona intermedia entre las líneas roja y amarilla.....	43
Figura 2- 5. Presencia de grietas y su frente de secado para la dispersión TMA: (A) 20°C-60%RH a los 50 minutos, (B) 20°C-40%RH a los 40 minutos , (C) 30°C-40%RH a los 20 minutos y (D) 30°C-60%RH a los 30 minutos	44
Figura 2- 6. Áreas trasversales durante varios tiempos de secado para la dispersión TME (a) áreas húmedas bajo las condiciones de: 30°C-40%RH, 30°C-60%RH,	

20°C-40%RH, 20°C-60%RH y (b) áreas intermedias bajo las condiciones de: 30°C-40%RH, 30°C-60%RH, 20°C-40%RH, 20°C-60%RH.....	45
Figura 2- 7. Áreas transversales durante varios tiempos de secado: (A) dispersión TME: área húmeda relativa, área intermedia relativa y dispersión TMA: área húmeda relativa, área intermedia relativa. (B) dispersión 25TMA: área húmeda relativa, área intermedia relativa; dispersión 50TMA: área húmeda relativa, área intermedia relativa y ; dispersión 75TMA: área húmeda relativa, área intermedia relativa.....	47
Figura 2- 8. (A) Áreas transversales secas relativas durante varios tiempos de secado: dispersión TME, TMA, 25TMA, 50TMA y 75TMA. (B) Distanciade película seca desde el borde: dispersión TME, TMA, 25TMA, 50TMA y 75TMA ..	48
Figura 2- 9. Modelo de CIE Lab (A) posición de color en las coordenadas a^* y b^* , (B) eje de luminosidad para el color y (C) saturación del color en el centro de las dispersiones: TME a tiempos de 10 minutos, 30 minutos y 60 minutos. TMA a tiempos de 10 minutos, 30 minutos y 60 minutos. (D) distribución de las partículas en el tiempo inicial de secado y (E) distribución de las partículas con frente horizontal-vertical a tiempos avanzados del secado.	49
Figura 2- 10. (A) Número adimensional de presión capilar para todas las dispersiones bajo las condiciones de: 20°C-60%RH, 20°C-40%RH, 30°C-60%RH, 30°C-40%RH. (B) Modelo de frente de secado durante tiempos avanzados de secado de acuerdo con la presión capilar adimensional.	50

Capítulo 3:

Figura 3- 1. Modelo de mapeo R&R para los mecanismos de deformación en dispersiones poliméricas.	58
Figura 3- 2. Barrido de frecuencia con superposición tiempo temperatura para la película de las dispersiones a 20°C, modulo elástico (G'), modulo viscoso (G'') y viscosidad compleja.	61
Figura 3- 3. (A) Mecanismos de deformación para las dispersiones poliméricas bajo las condiciones ambientales de: 20°C-40%RH, 20°C-60%RH, 30°C-60%RH y 30°C-40%RH. (B) Mapa R&R λ vs. Pe bajo las condiciones ambientales de: 20°C-40%RH, 20°C-60%RH, 30°C-60%RH y 30°C-40%RH.....	63
Figura 3- 4: Fases de la curva de secado para las dispersiones poliméricas: Dispersión TME a Condiciones de 20°C y 60%RH.	64
Figura 3- 5: Contenido de agua en las películas para la dispersión TMA a los tiempos de finalización bajo las condiciones ambientales: 20°C-40%RH TF1:40 min TF2: 110 min TF3: 240 min, 20°C-60%RH TF1:70 min TF2: 130 min TF3: 240 min, 30°C-40%RH TF1:40 min TF2: 100 min TF3: 240 min y 30°C-60%RH TF1:40 min TF2: 110 min TF3: 240 min.	64
Figura 3- 6: Contenido de agua en las películas para las dispersiones bajo las condiciones de: (a) 20°C-40%RH TMA y TME, (b) 20°C-60%RH TMA y TME, (c) 30°C-40%RH TMA y TME y (d) 30°C-60%RH TMA y TME.....	65
Figura 3- 7: Contenido de agua en las películas para las dispersiones bajo las condiciones de: (a) 20°C-40%RH TMA, TME, 25TMA, 50TMA y 75TMA (b)	

20°C-60%RH TMA, TME, 25TMA, 50TMA y 75TMA (c) 30°C-40%RH TMA, TME, 25TMA, 50TMA y 75TMA, (d) 30°C-60%RH TMA, TME, 25TMA, 50TMA y 75TMA.....	67
Figura 3- 8: Resultados de los modelos en la primera etapa del proceso de secado : Modelo Velaga, Modelo Kiil, Modelo Kiil modificado, Modelo Kiil modificado 2, Modelo Imke, Modelo Imke modificación. Bajo las condiciones de (A,D) 20°C-40%RH, (B,E) 20°C-60%RH y (C,F) 30°C-40%RH	68
Figura 3- 9: Longitud de grietas para la dispersión TMA bajo diferentes condiciones ambientales: 20°C-60%RH, 30°C-60%RH, 30°C-40%RH y 20°C-40%RH	69
Figura 3- 10: Diagramas de las películas: (a) de las tensiones que se presentan durante el proceso de secado y (b) formación de grieta en la película por las tensiones.	70
Figura 3- 11: (a) longitud de las grietas a diferentes tiempos de secado bajo las condiciones ambientales de: 20°C-60%RH para las dispersiones : 50TMA, 75TMA y TMA, 20°C-40%RH para las dispersiones : 50TMA, 75TMA y TMA. (b) Números de presión capilar adimensional para las dispersiones a condiciones ambientales de: 20°C-40%RH, 20°C-60%RH, 30°C-40%RH y 30°C-60%RH.	71
Figura 3- 12: (a) curva de secado de la dispersión TMA bajo la condición ambiental de 20°C-60%RH con los sustratos de: Acrílico y vidrio . (b) velocidad de evaporación de agua para la dispersión TMA a 20°C-60%RH con los sustratos: Acrílico y vidrio.	73
Figura 3- 13: Películas de la dispersión TMA con espesor húmedo de 40 mils bajo las condiciones ambientales 20°C-60%RH a 120 minutos. Sustrato (a) Acrílico y (b) Vidrio.	73
Figura 3- 14: Imperfecciones que se pueden presentar en dispersiones poliméricas acuosas	74
Figura 3- 15: Imperfecciones de las películas para la dispersión TMA en el sustrato de: vidrio (a) 40 mils, (b) 25mils, acrílico (c) 40 mils y (d) 25 mils.....	75

Capítulo 4:

Figura 4- 1: Proceso de interdifusión después de la deformación de partículas poliméricas.....	78
Figura 4- 2: Copa de vidrio para el método húmedo de permeación de vapor de agua..	80
Figura 4- 3: Montaje para la prueba de impermeabilización de las película.....	81
Figura 4- 4: Resultados de las pruebas mecánicas: (A) Máxima tensión, (B) Modulo elástico y (C) Elongación máxima de la película seca elaboradas bajo las condiciones de: 20°C 60%RH y 30°C 60%RH.....	83
Figura 4- 5: Microfotografías de la película TME después de 10 días de elaboración a 4x de magnificación: (A) películas realizadas a 20°C-60%RH y (B) 30°C-60%RH.....	84
Figura 4- 6: Esquema de las dispersiones: (A) polidispersa y (B) mezcla binaria de tamaños de partícula.....	85
Figura 4- 7: Permeación de vapor de agua en las películas seca bajo las condiciones de: 20°C 60%RH y 30°C 60%RH.....	86
Figura 4- 8: (A) porcentaje de agua absorbida en las películas después de 24h de inmersión bajo las condiciones de formación de película de: 20°C-60%RH y 30°C y	

60%RH. Microfotografía SEM de la dispersión TMA con magnificación de 100x y 15kv película elaborada a: (B) 30°C-60%RH y (C) 20°C-60%RH.	86
Figura 4- 9: Absorción de agua en las películas seca bajo las condiciones de: (A) 20°C 60%RH TME y TMA; (b) 30°C 60%RH TME y TMA: Con absorción y desorción.....	87
Figura 4- 10: Absorción de agua en las películas seca bajo las condiciones de: (A) 20°C 60%RH 25TMA, 50TMA y 75TMA; (b) 30°C 60%RH 25TMA, 50TMA y 75TMA: Con absorción y desorción.....	88
Figura 4- 11: (A) porcentaje de agua absorbida en las películas ,(B)Aumento de área en la película por hinchamiento de inmersión en agua en 24h : bajo las condiciones de formación de película de 20°C- 60%RH y 30°C -60%RH.....	88
Figura 4- 12: Microscopía SEM de la película TMA con magnificación 2000x. Condiciones de secado (A) 20°C-60%RH y (B)30°C-60%RH.....	89
Figura 4- 13: Microscopía SEM con magnificación 2000x, para la dispersión 75TMA bajo las condiciones de secado (A) 20°C-60%RH y (B)30°C-60%RH. Dispersión EVA bajo las condiciones de secado de (C) 20°C-60%RH y (D)30°C-60%RH.	90
Figura 4- 14: Pérdida de peso de la película para las muestras hechas bajo las condiciones de secado:	91
Figura 4- 15: Microscopías de las películas a 4X: (a) película TME sin inmersión, (d) película TMA sin inmersión, películas formadas bajo las condiciones de 30°C-60%RH después de 24 h de inmersión: (b) TME, (e) TMA y películas formadas bajo las condiciones de 20°C-60%RH después de 24 h de inmersión: (c) TME, (f) TMA.....	91
Figura 4- 16: Angulo de contacto del agua en las películas elaboradas a: 20°C-60%RH y 30°C-60%RH.....	92
Figura 4- 17: Imágenes de las películas a diferentes tiempos de inmersión en agua, de las dispersiones EVA, TME y TMA: (a) 1h , (b) 3h, (c) 5h y (d) 24h.....	92
Figura 4- 18: Brillo de la película después de 24 horas de inmersión a: 20°C-60%RH y 30°C-60%RH.....	94

Anexo A:

Figura A- 1: Primera etapa del proceso de secado: (A) 20°C-60%RH: TME y TMA. 20°C-40%RH: TME y TMA. (B) 30°C-60%RH: TME y TMA. 30°C-40%RH: TME y TMA.....	103
Figura A- 2: Primera etapa del proceso de secado: (A) 20°C-60%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA y TMA. (B) 30°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA y TMA.	104

Anexo B:

Figura B- 1: Primera etapa del proceso de secado: (A) 20°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (B) 20°C-60%RH: TME, 25TMA, 50TMA,	
---	--

75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.	107
Figura B- 2: Primera etapa del proceso de secado: (C) 30°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (D) 20°C-60%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.	107
Figura B- 3: Resultados de los modelos con las velocidades de evaporación de agua Modelo Velaga: (A) 20°C-40%RH, (B) 20°C-60%RH, (C) 30°C-40%RH y (D) 30°C-60%RH.	108
Figura B- 4: Esquema de las tres zonas analizadas en la segunda etapa de secado. .	112
Figura B- 5: Resultado del modelo de la curva secado. (A) 20°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (B) 20°C-60%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.	115
Figura B- 6. Primera etapa del proceso de secado. (C) 30°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (D) 30°C-60%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.	115
Figura B- 6: Resultados de los modelos con las velocidades de evaporación de agua Modelo Kiil: (A) 20°C-40%RH, (B) 20°C-60%RH, (C) 30°C-40%RH y (D) 30°C-60%RH.	116
Figura B- 8: Resultado del modelo de la curva secado. (A) 20°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (B) 20°C-60%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.	118
Figura B- 9: Primera etapa del proceso de secado. (C) 30°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (D) 30°C-60%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.	118
Figura B- 10: Resultados de los modelos con las velocidades de evaporación de agua Modelo Kiil modificado: (A) 20°C-40%RH, (B) 20°C-60%RH, (C) 30°C-40%RH y (D) 30°C-60%RH.	119
Figura B- 11: Resultado del modelo de la curva secado. (A) 20°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (B) 20°C-60%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.	120

Figura B- 12: Primera etapa del proceso de secado. (C) 30°C-60%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.	120
Figura B- 13: Resultado del modelo de la curva secado. (A) 20°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (B) 20°C-60%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.	125
Figura B- 14: Primera etapa del proceso de secado. (C) 30°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (D) 30°C-60%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.	125
Figura B- 15: Resultado del modelo de la curva secado. (A) 20°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (B) 20°C-60%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.	126
Figura B- 14: Primera etapa del proceso de secado. (C) 30°C-40%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (D) 30°C-60%RH: TME, 25TMA, 50TMA, 75TMA, TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.	126

Lista de tablas

	Pág.
Capítulo 1:	
Tabla 1- 1: Factores y niveles del diseño de experimentos.....	13
Tabla 1- 2: Caracterización de las dispersiones TME y TMA.....	17
Tabla 1- 3: Caracterización de las mezclas entre las dispersiones TME y TMA.	17
Tabla 1- 4: Tiempos de culminación de primera etapa y pérdidas de peso en TME y TMA a diferentes condiciones ambientales.	21
Tabla 1- 5: Áreas, ángulo de contacto y velocidad de evaporación de agua de las dispersiones TME y TMA a 20°C.	22
Tabla 1- 6: Tiempos de finalización primera etapa para las dispersiones TME, TMA y sus mezclas.....	24
Tabla 1- 7: Números de Péclét bajo las condiciones experimentales propuestas.	26
Tabla 1- 8: Números de Péclét con otras dispersiones.....	26
Tabla 1- 9: Ecuaciones principales de los 5 modelos empleados.	28
Tabla 1- 10: Parámetros de entrada de los modelos empleados.	28
Tabla 1- 11: datos para el funcionamiento de los modelos de secado para dispersiones poliméricas acuosas.....	29
Tabla 1- 12: Errores relativos en el peso relativo de las películas bajo diferentes condiciones de secado con la dispersión TMA.....	30
Tabla 1- 13: Errores relativos en el peso relativo de las películas para las dispersiones TME, TMA y 25TMA bajo las condiciones de 20°C-60%RH	32
Tabla 1- 14: Desempeño de los modelos en el ajuste de la primera etapa de secado para cada una de las condiciones ambientales.....	35
Capítulo 2:	
Tabla 2- 1. Parámetros utilizados en el reómetro.....	41
Tabla 2- 2. Tiempos y áreas relativas de intercepción, áreas relativas húmedas, intermedias y secas para los tiempos de finalización de la primera etapa	45
Tabla 2- 3. Tiempos y áreas relativas de intercepción, áreas relativas húmedas, intermedias y secas para los tiempos de finalización de la primera etapa.....	46
Tabla 2- 4. Tiempos y áreas relativas de intercepción, áreas relativas húmedas, intermedias y secas para los tiempos de finalización de la primera etapa.....	49

Tabla 2- 5. Presión máxima capilar, presión en el lecho para las dispersiones y áreas secas relativas para las dispersiones TME y TMA.....	51
Tabla 2- 6. Presión capilar adimensional y áreas secas relativas para las mezclas 25TMA, 50TMA y 75TMA.	52

Capítulo 3:

Tabla 3- 1. Mecanismos de deformación de partícula	56
Tabla 3- 2. Valor de λ y sus mecanismos de deformación de partícula.	58
Tabla 3- 3. Tiempos de finalización de la fase 1 y 2 para las dispersiones bajo las condiciones ambientales estudiadas.	65
Tabla 3- 4. Temperaturas de transición vítrea de las películas para las dispersiones poliméricas.	72
Tabla 3- 5. Temperaturas de transición vítrea de las películas para las dispersiones poliméricas.	74

Capítulo 4:

Tabla 4- 1. Porosidad, grietas y longitud de poro para las microfotografías de las muestras realizadas bajo las condiciones de 20°C-60%RH y 30°C-60%RH.....	89
Tabla 4- 2. Películas inmersas en agua: \checkmark sin desprendimiento y \times con desprendimiento total del sustrato de las muestras realizadas bajo las condiciones de 20°C-60%RH y 30°C-60%RH.....	93

Anexo B:

Tabla B- 1: Tabla de símbolos y su significado.....	105
Tabla B- 2: Valores para W_{max} , τ y n para las dispersiones a diferentes condiciones ambientales.....	106
Tabla B- 3: Tabla de símbolos y su significado.....	110
Tabla B- 4: Tabla de símbolos y su significado.....	117
Tabla B- 5: Coefficientes de difusividad y porosidad ajustados para el modelo modificado Kiil	121
Tabla B- 6: Errores relativos de los modelos de Kiil y sus modificaciones	122
Tabla B- 6: unidades y símbolos del modelo	123

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
A	Área transversal de secado inicial de la película húmeda	[cm ²]
a^*	Coordenada de color rojo o verde	[adimensional]
a_T	Factor de corrección de frecuencia	[adimensional]
a_w	Coefficiente de actividad del agua	[adimensional]
b^*	Coordenada de color amarillo azul	[adimensional]
C	Término pre-exponencial de la expresión de Arrhenius	[adimensional]
C^*	Croma o saturación del color	[adimensional]
C_p	Capacidad calorífica	[J/Kg K]
C_{pl}	Capacidad calorífica del látex	[J/Kg K]
C_R	Constante de Stefan-Boltzmann	[W/m ² K ⁴]
C_V	Concentración de agua	[mol/m ³]
C_V^*	Concentración de vapor de agua saturado	[mol/m ³]
C_W	Concentración de agua	[kg/m ³]
C_W^{ph}	Concentración de vapor de agua en la interfase agua-aire	[kg/m ³]
C_1	Constante 1 para la superposición tiempo-temperatura	[adimensional]
C_2	Constante 2 para la superposición tiempo-temperatura	[adimensional]
$D_{e,v}$	Difusividad efectiva del vapor de agua	[m ² /s]
$\frac{dm}{dt}$	Cambio del peso de la película respecto al tiempo	[g/s]
$\frac{dX}{dt}$	Cambio de la humedad de la película respecto al tiempo	[g/g película]
E	Velocidad de evaporación de agua	[cm/s], [m/s]
G'	Módulo elástico	[Pa]
G''	Módulo viscoso	[Pa]
h	Altura de la capa	[m]
h_c	Coefficiente de transferencia de calor por convección	[W/m ² .K]
H	Espesor inicial de la película	[m]
k_{sub}	Constante de conductividad térmica	[W/m.K]
K	Constante de conductividad térmica del aire	[W/m.K]
$K_{g,v}$	Coefficiente de transferencia de masa convectiva	[m/s]
k	Tiempos de relajación	[adimensional]
l_{sub}	Espesor del sustrato	[m]

Símbolo	Término	Unidad SI
L	Longitud característica	[m]
L^*	Coordenada de luminosidad	[adimensional]
M_W	Peso molecular del agua	[kg/mol]
\tilde{M}_{agua}	Peso molecular del agua	[kg/mol]
n	Coefficiente de Hill	[adimensional]
P	Presión	[bar]
P_{actual}	Caída de presión característica del lecho	[Pa]
P_0	Peso inicial de la película	[g]
P_1	Peso del papel aluminio	[g]
P_2	Peso inicial de la dispersión	[g]
P_3	Peso del papel aluminio después de 30 minutos a 105°C	[g]
P_4	Peso del picnómetro vacío	[g]
P_5	Peso del picnómetro con dispersión	[g]
P^∞	Presión de vapor	[Pa]
P_{cap}	Número de presión adimensional capilar	[adimensional]
Pe	Número de Péclet	[adimensional]
Pe_1	Numero de Péclet de las partículas pequeñas	[adimensional]
Pe_2	Numero de Péclet de las partículas grandes	[adimensional]
P_{max}	Presión capilar máxima del lecho	[Pa]
$P(t)$	Peso de la película en el tiempo t	[g]
P_t	Presión total	[Pa]
P_V^*	Presión de saturación del vapor de agua	[Pa]
P_{VB}	Presión del vapor de agua en el Bulk	[Pa]
P_{vc}	Presión de vapor disminuida	[adimensional]
P^*	Presión de saturación del vapor de agua	[Pa]
R	Radio de la partícula	[m]
R_c	Constante de los gases	[Pa m ³ /mol.K]
t	Tiempo	[min]
T	Temperatura de medio (aire)	[K]
T_B	Temperatura en el bulk del aire	[K]
T_F	Temperatura en la película	[K]
T_g	Temperatura de transición vítrea	[°C]
T_s	Temperatura de referencia	[K]
V	Volumen del picnómetro	[mL]
V_l	Volumen molar líquido	[mL/mol]
W_w	Cantidad de agua evaporada en todo el proceso	[kg]
W_{loss}	Pérdida de peso en el tiempo t	[%]
W_{max}	Perdida máxima de agua	[%]
x_{wi}	Fracción másica de agua inicial	[adimensional]
X	Masa de agua sobre masa de polímero (gw/gp)	[adimensional]
Z	Constante de activación/Rc	[K]

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
α	Probabilidad estadística	[adimensional]
$\beta_{w,g}$	Coefficiente de transferencia de masa del agua en aire	[m/s]

Símbolo	Término	Unidad SI
γ_{wa}	Tensión superficial del agua	[N.m]
ΔH_{vap}	Entalpía de evaporación del agua	[J/kg]
Δm	Cambio de masa	[g]
ΔP	Cambio de presión	[Pa]
Δt	Cambio de tiempo	[min], [s]
δ	Coeficiente de difusión de agua-polímero	[m ² /s]
δ_{wg}	Coeficiente de difusión del agua en aire	[m ² /s]
ε	Emisividad de la película de látex	[adimensional]
$\dot{\gamma}$	Velocidad de corte	[s ⁻¹]
γ	Tensión superficial del agua	[N/m]
η	Viscosidad de la dispersión	[Pa.s]
η_{∞}	Viscosidad a velocidades de corte altas	[Pa.s]
η_0	Viscosidad de corte cero	[Pa.s]
K_B	Constante de Boltzmann	[gm ² /s ² .K]
λ	Tipo de formación de las partículas	[adimensional]
μ	Viscosidad del agua	[g/s.m], [Pa.s]
μ_s	Viscosidad a temperatura de referencia	[g/s.m], [Pa.s]
ρ	Densidad del solvente	[g/mL]
ρ_p	Densidad del polímero	[kg/m ³]
$\tilde{\rho}_{aire}$	Densidad molar del aire	[mol/ m ³]
ρ_w	Densidad del agua	[kg/m ³]
σ	Desviación estándar	[adimensional]
τ	Tiempo donde se pierde la mitad del peso máximo	[min]
φ_{RH}	Humedad relativa del aire	[adimensional]
ϕ	Fracción volumétrica	[adimensional]
ϕm	Fracción volumétrica de partículas empaquetadas	[adimensional]
ϕ_p	Fracción volumétrica del polímero	[adimensional]
$\Phi_{polímero\ inicial}$	Fracción volumétrica del polímero inicial	[adimensional]
ϕ_s	Fracción volumétrica del polímero (=0.74)	[adimensional]
ϕ_w	Fracción volumétrica del agua	[adimensional]
ϕ_0	Fracción volumétrica del polímero en el tiempo 0	[adimensional]
ϕ_1	Fracción volumétrica de partículas pequeñas	[adimensional]
χ_{wp}	Constante de interacción agua-polímero	[adimensional]

Abreviaturas

Abreviatura	Término
ANOVA	Análisis de varianza
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
AFM	Microscopía de fuerza atómica
CA	Condiciones ambientales
CD	Características de la dispersión
CIELAB	Modelo cromático que tiene en cuenta la luminosidad y las tonalidades
COV	Compuestos orgánicos volátiles
CS	Curva de secado
DLS	Luz dinámica
DSC	Calorimetría diferencial de barrido

Abreviatura	Término
<i>EVA</i>	Emuvinil VA WBD 3511
<i>MFFT</i>	Temperatura mínima de formación de película
<i>MT</i>	Modelos termodinámicos poliméricos
<i>PA</i>	Propiedades del agua
<i>PAI</i>	Propiedades del aire
<i>PMMA</i>	Polimetilmetacrilato
<i>POST – HOC</i>	Pruebas para realizar diferencias entre grupos
<i>RPM</i>	Revoluciones por minuto
<i>R&R</i>	Modelo de mapeo de Routh and Russel
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>TC</i>	Parámetros de transferencia de calor
<i>TGA</i>	Análisis termogravimétrico
<i>TM</i>	Parámetros de transferencia de masa
<i>TMA</i>	Dispersión de mayor tamaño de partícula
<i>TME</i>	Dispersión de menor tamaño de partícula
<i>WPV</i>	Permeabilidad al vapor de agua
<i>%RH</i>	Porcentaje de humedad relativa
<i>25TMA</i>	Dispersión con el 25% en peso de la dispersión TMA en base seca
<i>50TMA</i>	Dispersión con el 50% en peso de la dispersión TMA en base seca
<i>75TMA</i>	Dispersión con el 75% en peso de la dispersión TMA en base seca

Introducción

Las dispersiones poliméricas acuosas, también conocidas como látex, son sistemas de partículas de polímero suspendidas en un medio continuo como el agua (Keddie & L. Routh, 2010). Debido a su capacidad filmogénica, estas dispersiones se utilizan ya sea como ligante para pinturas, recubrimientos o en la industria de adhesivos sensibles a la presión (Y. Liu, 2015). Así mismo, tienen importancia industrial puesto que poseen bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV), poco olor y fácil limpieza. Esto se debe a que con los productos de base solvente, compuestos como los COV se emiten a la atmósfera durante el proceso de secado. Los cuales no solo producen contaminación ambiental, sino que también afectan la salud humana, principalmente en las vías respiratorias y la piel, por lo que representan un riesgo para la seguridad de las personas (Mercado Ortega, 2015).

Este impacto negativo sobre el medio ambiente y la salud ha concientizado a la industria de recubrimientos y adhesivos sobre la importancia de cambiar la formulación o generar nuevos productos de base agua (Pintuco, 2020). Por este motivo, el mercado de los recubrimientos en base agua se encuentra en crecimiento, particularmente en Latinoamérica, en donde las ganancias fueron de 9,200 millones de dólares para el año 2016, con una cantidad de compradores de 604 millones de personas (LATINPIN, 2016). Según un estudio de Markets and markets (2019), se proyecta una tasa anual compuesta de 4,4% y ganancias de US\$91,8 billones de dólares en el mundo para el 2024. No obstante, a pesar de su potencial, estas dispersiones tienen desventajas con respecto a las de base solvente en cuanto a los costos, tiempos de secado y de formación de película (Agudelo, 2019). En consecuencia, temas relacionados con la formulación y la fenomenología del proceso de formación de película hacen parte de las investigaciones tanto en el sector académico como en el industrial.

La formación de película es un proceso complejo, pero investigadores como Keddie, L. y Routh (2010) mencionan tres etapas principales en el proceso: (I) evaporación lineal del solvente, (II) compactación y deformación de las partículas e (III) interdifusión de las cadenas poliméricas. A través de estas tres etapas las partículas de polímero se convierten en una película consolidada que protege a una superficie o sustrato. Dependiendo de cómo se realice este proceso, la película puede tener propiedades mecánicas o de barrera suficientes para proteger el sustrato o por el contrario tener imperfecciones como grietas, poros o rugosidades que afecten su función (Nijenhuis & Zohrehvand, 2005).

Es importante resaltar que, durante el proceso de formación de película, las condiciones ambientales (como temperatura y humedad relativa) y las características intrínsecas de la dispersión son cruciales para la determinar la morfología de la película. Tal es el caso de la temperatura de secado, la cual debe superar la temperatura mínima de formación de película (MFFT) o la temperatura de transición vítrea (T_g), para evitar obtener películas cuarteadas o polvorosas que no protegen el sustrato.

Actualmente, los estudios relacionados con dispersiones poliméricas acuosas tienen en cuenta características de la dispersión en cuanto a tipo de polímero empleado, mezclas de partículas de diferente polímero y la presencia de surfactantes en la película. Sin embargo, las investigaciones enfocadas al tamaño de partícula de la dispersión han sido generales y no se conoce cómo afecta a la película consolidada y sus propiedades al cambiar las condiciones ambientales.

Por este motivo, el enfoque de esta investigación va dirigida hacia la influencia del tamaño de partícula de la dispersión polimérica y las condiciones ambientales en el proceso de formación de película y sus propiedades mecánicas y de barrera. De acuerdo con lo anterior, el objetivo general de la presente tesis es: “*Estudiar la influencia de partículas de diferente tamaño de la dispersión polimérica en el proceso de secado y formación de película seca*”. Con respecto al diseño metodológico, se empleó una metodología mixta teórico-práctica, que va desde la experimentación, análisis estadístico y de imagen, hasta la comparación con modelos conceptuales de secado y deformación de partícula. La investigación se realizó con dispersiones acuosas vinil acrílicas monodispersas y sus mezclas.

Para presentar los resultados de este trabajo de investigación, se dividió el documento en cinco capítulos, adicionales a la introducción, objetivos, conclusiones y anexos. Estos capítulos principales tienen en cuenta el estudio de formación de película y se describen a continuación:

En el capítulo 1, “**Evaporación lineal de agua: Perfil vertical de secado**”, se describe el estado del arte y los resultados de la primera etapa de formación de película, así como el uso de modelos conceptuales de perfil vertical como la estratificación en mezclas, el número de Péclét y modelos de secado para las curvas en esta primera etapa.

En el capítulo 2, “**Evaporación lineal de agua: Perfil Horizontal de secado**”, se presentan los resultados de la primera etapa, desde la perspectiva del perfil horizontal de secado, junto con la aplicación de modelos conceptuales como el número de presión adimensional capilar y tiempos de apertura en las dispersiones y mezclas. Además, se verificó y comparó la información teórica con observaciones experimentales, por medio del análisis de imagen y microscopías ópticas.

En el capítulo 3, “**Segunda fase de secado: compactación, deformación de partículas y formación de grietas**”, se reportan los resultados de los mecanismos de deformación de las partículas y su rol en la culminación de la primera etapa. Así mismo, se muestra el uso de los modelos de secado para la segunda fase y sus posibles fallas debido a la fenomenología de la compactación y deformación de las partículas. Finalmente, se trata el tema de la formación de imperfecciones o grietas a causa de las tensiones presentes en la película durante el proceso de secado.

En el capítulo 4, “**Propiedades mecánicas y de barrera**”, se detallan los resultados de las propiedades mecánicas y de barrera de las películas bajo diferentes condiciones de secado. Además de tener en cuenta la morfología de la película y su relación con las deficiencias o fortalezas en las propiedades finales de la película.

Finalmente, el capítulo 5 presenta las conclusiones generales de la investigación y las recomendaciones para las futuras investigaciones. Como anexos, se presentan las curvas de secado a diferentes condiciones y los modelos de las curvas de secado.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar la influencia de partículas de diferente tamaño de la dispersión polimérica en el proceso de secado y formación de película.

Objetivos específicos

- Interpretar el comportamiento de las curvas de secado para las dispersiones de látex a diferentes condiciones de temperatura y humedad relativa.
- Comparar las observaciones experimentales con modelos de secado vertical para dispersiones con diferente tamaño de partícula.
- Analizar las propiedades mecánicas teniendo en cuenta la evolución del secado a las diferentes condiciones de secado y tamaño de partícula.

1. Capítulo 1: Evaporación lineal de agua: Perfil vertical de secado

En la industria de pinturas y recubrimientos, las dispersiones poliméricas acuosas hacen parte de la formulación de sus productos. En el caso de las pinturas, estas cumplen con dos papeles importantes: uno es aglutinar el sistema pigmento-carga sólidas y el otro es formar una película seca consistente y estable sobre una superficie (Calvo Carbonell, 2014). En vista de sus funciones, la película debe tener resistencia mecánica y de barrera, lo cual depende gran parte del proceso de formación de película. Durante décadas, este proceso se ha explicado por medio de 3 etapas principales: (I) evaporación lineal del solvente, (II) compactación de partículas e (III) interdifusión de las cadenas poliméricas, como se indica en la Figura 1-1 (Weerakkody, 2009a). De acuerdo con los estudios gravimétricos bajo condiciones controladas (curvas de secado), realizados por Vanderhoff (1973) y Croll (1984), la primera etapa de secado se caracteriza por tener una velocidad constante de evaporación de agua, la cual causa que las partículas se acerquen e inicien la etapa de compactación. Para comprender las diferentes fenomenologías provocadas por la evaporación de solvente, Keddie, L. y Routh (2010) propusieron dividir esta primera etapa en dos mecanismos: perfil de secado vertical y perfil de secado horizontal.

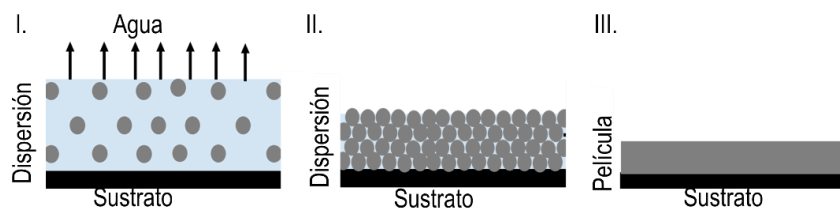


Figura1- 1: Etapas de formación de película.

En el perfil vertical de secado, se estudia principalmente la distribución de la fracción volumétrica del polímero entre la interfase agua-aire y la superficie del sustrato, puesto que

esta resulta ser determinante para explicar la cinética del proceso y la presencia de fenómenos como la acumulación de partículas en la superficie y/o la estratificación (Figura 1-2) (Routh, 2013). Un ejemplo de un estudio de perfil vertical de secado es el fenómeno de formación de “piel” y su papel en la finalización de la primera etapa. En dispersiones cuya temperatura de transición vítrea es menor a la temperatura ambiental, se presenta la formación de “piel” que se atribuye a la acumulación de partículas en la interfase agua-aire (Figura 1-2a). Esto se debe a que la velocidad de evaporación es mayor a la velocidad de difusión de las partículas al sustrato; por lo tanto, estas se acumulan en la superficie durante el secado y con el tiempo, forman una película que dificulta la difusión del agua a la interfase agua-aire. Esto genera que la velocidad de evaporación disminuya y se produzca el inicio de la segunda etapa.

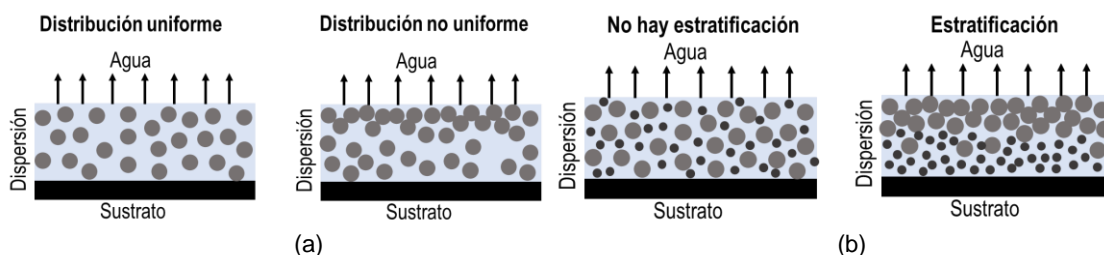


Figura1- 2:Distribución de las partículas: (a) Fenómeno de acumulación de partículas y (b) Estratificación.

Actualmente, se sabe que la distribución de las partículas depende de las condiciones de secado y las características de la dispersión. Teniendo en cuenta lo anterior, investigaciones como las de Carter (2016) y Liu et al. (2018) han explorado el campo del tamaño de partícula y su influencia en la primera etapa.

Carter (2016) encontró que a medida que se reduce el tamaño de partícula de la dispersión, disminuye la velocidad de evaporación de agua. Este efecto en la velocidad es causado por los cambios en la presión de vapor como consecuencia de las interfases curvas, generadas por interacciones de las moléculas y la presión interna de la fase líquida. Tal es el caso, de los meniscos cóncavos de agua que forman las partículas cuando se encuentran en la interfase agua-aire. En estos meniscos se presentará un diferencial de presión causada por dos fenómenos: La fuerza de atracción entre la superficie sólida-agua (presión de separación) y el efecto capilar. Estas diferenciales de presión generan la reducción de la presión de vapor afectando así la velocidad de evaporación (Faghri &

Zhang, 2006). Cabe resaltar que, a medida que disminuye el tamaño de partícula, cambia el radio del menisco y así el efecto de la presión de vapor.

Por otro lado, cuando se utilizan mezclas de diferente tamaño de partícula, se puede presentar el fenómeno de estratificación (Liu et al., 2018). El cual, se caracteriza por la distribución vertical en dos capas de las partículas, donde se agrupan ya sea por su concentración, carga superficial o tamaño de partícula. Un ejemplo de esto se presenta en la figura 1-2b, donde la capa superficial comprende todas las partículas de gran tamaño y en el seno del fluido se encuentran las partículas de menor tamaño. La forma en la que se lleva a cabo la estratificación depende de las condiciones ambientales y las características de dispersión. Liu et al (2018) encontró que al utilizar mezclas de partículas de diferente tamaño (14nm y 75nm) bajo diferentes condiciones de humedad, las partículas de menor tamaño migraban en la superficie, a excepción de cuando se tienen condiciones del 80% de humedad relativa. Por otro lado, Nikiforow et al. (2010) investigó la distribución de partículas cargadas y neutras durante el secado, debido a que las partículas neutras enriquecen la interfaz agua-aire al principio de secado.

No obstante, todos estos estudios se han realizado en áreas de secado de 3 cm^2 , mientras que las películas de mayor área están todavía en estudio. En este capítulo, se presentan los resultados y el estudio de los fenómenos del perfil vertical de secado para dispersiones acuosas vinil acrílicas monodispersas (136nm y 227nm) y sus mezclas, empelando áreas superficiales iniciales de secado aproximadas de 9 cm^2 y 35 cm^2 . Esto se hizo por medio de análisis de curvas, tiempos de secado, velocidades de evaporación de agua y número de Peclet bajo condiciones ambientales de temperatura (20°C y 30°C) y humedad relativa de (40%RH y 60%RH).

1.1 Materiales

En este trabajo, se utilizaron dos dispersiones poliméricas base agua del producto Emuvinil VA 3511 WBD provenientes de la industria colombiana ANDERCOL S.A.S. Estas dispersiones vinil acrílicas tienen la misma química y solo difieren en el tamaño de partícula, siendo TME la dispersión de menor tamaño y TMA la de mayor tamaño. Por otro lado, el agua que se utilizó en las pruebas fue agua destilada desionizada. En cuanto al sustrato, se emplearon dos tipos de materiales: el primero fue un vidrio arquitectónico

comercial traslúcido, que mide 6cm x 8cm con espesor de 3mm, mientras que el segundo fue un portaobjetos de microscopio, el cual se caracteriza por ser un vidrio traslúcido con dimensiones de 25,4 mm x 76,2 mm y espesor de 1mm. Finalmente, para hacer las películas, se emplearon dos aplicadores de aluminio: el primero de dimensiones de 5 cm x 5 cm con apertura de 30 mils y el segundo de 3cm x 3cm con la misma apertura.

1.2 Metodología

1.2.1 Caracterización de las dispersiones TME y TMA

Todas las pruebas relacionadas con la caracterización de las dispersiones poliméricas tienen 3 réplicas y el valor reportado es un promedio aritmético de las mediciones.

▪ Porcentaje de sólidos

Para obtener el porcentaje de sólidos de las dispersiones, se siguió el procedimiento de la NTC 1774. Este consiste en utilizar un trozo de papel aluminio de dimensiones de 30cm x 12cm, el cual debe ser doblado dos veces por la mitad y pesado en una balanza analítica (Sartorius ENTRIS 224 1s). Posteriormente, el trozo de papel se tara y se agregan aproximadamente 0,5gr de dispersión previamente agitada con una espátula acanalada. El papel se dobla nuevamente y se esparce la muestra presionando levemente con las yemas de los dedos. Finalmente, se abre el papel aluminio y se deja en un horno de convección natural (Horno Memmert 30-1060) por 30 min a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Después de 30 minutos, se vuelve a pesar en la balanza analítica y se calcula el porcentaje de sólidos por medio de la ecuación 1.1.

$$\% \text{ de sólidos} = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} \times 100 \quad (1.1)$$

▪ Tamaño de partícula

El tamaño de partícula se determinó mediante la técnica dispersión de luz dinámica (DLS) en un equipo Zetasizer Nano ZS Malvern, con un láser de 4mW y longitud de onda de 633nm. Este equipo es capaz de calcular el diámetro hidrodinámico de las partículas por medio de la velocidad del movimiento Browniano. Para la preparación de la muestra, se diluye 1 gota de la dispersión polimérica en 50 mL de agua destilada desionizada y se agita

en el Vortex durante 1 minuto. De esa cantidad, solo 1 mL se agrega en la celda desechable DTS5001 y se ingresa al equipo que se encuentra a 25°C.

- **pH**

El pH se mide usando un pH-metro (Hanna Instruments HI 2221) y 5 mL de dispersión polimérica. Para comenzar, el electrodo del pH-metro se limpia con agua destilada y posteriormente se sumerge en la muestra. Finalmente, después de un minuto se toma el dato a una temperatura de 20°C.

- **Viscosidad**

La viscosidad de cada dispersión polimérica se obtuvo con el viscosímetro HAAKE Viscotester E modelo R (marca Thermo Fisher Scientific) a 25°C ± 0,5°C. Se utilizó la aguja R2 y se cambió la velocidad de 20 RPM a 135RPM, con el fin de alcanzar un porcentaje de torque del 50%. Cabe resaltar que, al sumergir la aguja en la dispersión, se evitó la formación de burbujas de aire que pueden interferir con la medición de la viscosidad. Finalmente, para tomar el dato de la viscosidad (en cP) se dejó 1 minuto en reposo para que la medición se estabilizara.

- **Densidad**

La densidad de la dispersión se obtuvo a través de un picnómetro de vidrio de 5mL a 20°C. Inicialmente, se pesa el picnómetro vacío, después se agregan 5 mL de la dispersión polimérica y se pesa el picnómetro con la dispersión. A través de la ecuación 1.2, se hace el cálculo de la densidad.

$$\rho = \frac{P_4 - P_5}{V} \quad (1.2)$$

- **Potencial Zeta**

En cuanto al potencial Z, la medición se realizó en el equipo Zetasizer Nano ZS Malvern que utiliza una técnica de láser de electroforesis Doppler. La preparación de la muestra se hace igual que para el tamaño de partícula, se adicionan aproximadamente 2 mL en una celda ZEN1002 y se ingresa al equipo a 25°C.

▪ **Ángulo de contacto**

El ángulo de contacto se midió en un Tensiómetro óptico Kruss DSA 25E, Sessile drop de Andercol S.A, el cual determina el ángulo, depositando una gota de la dispersión sobre un sólido (vidrio). Este a su vez tiene una luz difusa que produce una imagen con bordes nítidos, a la cual se le hace un análisis para encontrar el valor del ángulo. Para esta prueba se midieron 5 gotas de cada una de las muestras sobre vidrio a 20°C.

1.2.2 Curvas de secado

Inicialmente, se pesa la lámina seca de vidrio de 6cm x 8cm, en una balanza analítica (SATORIUS ENTRIS 224 1s). Después, encima del vidrio se ubica el aplicador cuadrado de aluminio con la apertura de 30 mils y cerca de esa apertura se agrega una cucharada de dispersión con una cuchara dosificadora de acero inoxidable (Figura 1-3A). Inmediatamente, se esparce la dispersión sobre el sustrato hasta llegar al final del vidrio, como se indica en la figura 1-3B. Se procede a pesar el vidrio en la balanza analítica para obtener su peso en el tiempo cero. Posteriormente, la película es digitalizada en un escáner Samsung SCX-3405W e ingresa a la cámara de intemperismo (LIC-3101H, marca Labtech). Finalmente, cada 10 minutos se vuelve a tomar el peso y se digitaliza la dispersión hasta llegar a las 4 horas de secado.



Figura1- 3:Aplicación para hacer película de dispersión polimérica o de pintura: (A) al agregar la dispersión y (B) al esparcirla sobre el sustrato.

▪ **Curvas de secado en películas pequeñas**

Para el portaobjetos de microscopio, se realizó el mismo procedimiento que las láminas de vidrio de 6cmx8cm. En este caso se usó un aplicador de aluminio de 3 cm x 3cm bajo las condiciones de 20°C-60%RH y 20°C-40%RH. Estas películas se realizaron con el objetivo

de observar el efecto de los meniscos: polímero-agua-aire y dispersión-vidrio, en la primera etapa de secado.

▪ **Mezclas de las dispersiones poliméricas monodispersas (TME y TMA)**

Con el fin de observar el efecto de la mezcla de dos dispersiones con tamaño de partícula monodispersa, se prepararon 3 dispersiones (25TMA, 50TMA y 75TMA) cumpliendo los numerales I al III:

(I) Las cantidades de TME y TMA empleadas para la preparación de las mezclas deben tener un porcentaje de fracción másica en base seca de TMA correspondiente a 25%, 50% y 75%.

(II) En contenedores de vidrio de 80mL se agregan las cantidades calculadas de TME y TMA. Posteriormente, se agita la dispersión durante 5 minutos hasta que tenga un aspecto homogéneo.

(III) Para hacer uso de la dispersión se debe dejar en reposo un tiempo no menor a un día, debido a la formación de burbujas por la agitación.

▪ **Diseño de experimentos.**

En el trabajo experimental, se planteó un diseño factorial completo con niveles desbalanceados, puesto que con este diseño es posible observar el efecto y la posible interacción entre los factores. En las curvas de secado se tuvieron en cuenta factores como la temperatura, el porcentaje de humedad relativa y las dispersiones poliméricas, donde los dos primeros tienen 2 niveles y el tercero 5 (tabla 1-1).

Tabla 1- 1: Factores y niveles del diseño de experimentos.

Factor	Niveles
Temperatura	20°C
	30°C
Porcentaje humedad relativa	40%RH
	60%RH
Dispersión polimérica	TME
	25TMA
	50TMA
	75TMA
	TMA

Los valores que se escogieron para la temperatura y humedad relativa corresponden a condiciones frecuentes en ambientes cerrados (Ludwig, 2008), donde se usa la dispersión Emuvinil VA 3511WBD.

▪ **Análisis estadístico.**

Con el fin de identificar si hay diferencias significativas entre tratamientos, inicialmente se efectuaron las pruebas de normalidad de los datos usando el test de Shapiro-Wilk y después se aplicó el test de homovarianza de Levene. Si estas dos pruebas arrojan valores mayores a α ($\alpha=0,05$) se procede a realizar el análisis de varianza ANOVA y posteriormente se aplican las pruebas POST-HOC, como Bonferroni o Tuckey, que ayudan a analizar entre qué grupos hay diferencia.

1.2.3 Velocidad de evaporación de agua

Para el cálculo de la velocidad de evaporación de agua en la primera etapa se siguieron los pasos I al IV:

(I) Con los datos obtenidos de las curvas de secado, se realizaron tres gráficas: (A) peso vs. tiempo, (B) Δ peso/ Δ tiempo vs. tiempo y (C) Δ Contenido de humedad / Δ tiempo vs. contenido de humedad (Figura 1-4). En la primera figura (A) se identifican las tres etapas de evaporación de solvente, mientras que las otras dos (B y C) sirven para verificar la finalización de la primera etapa.

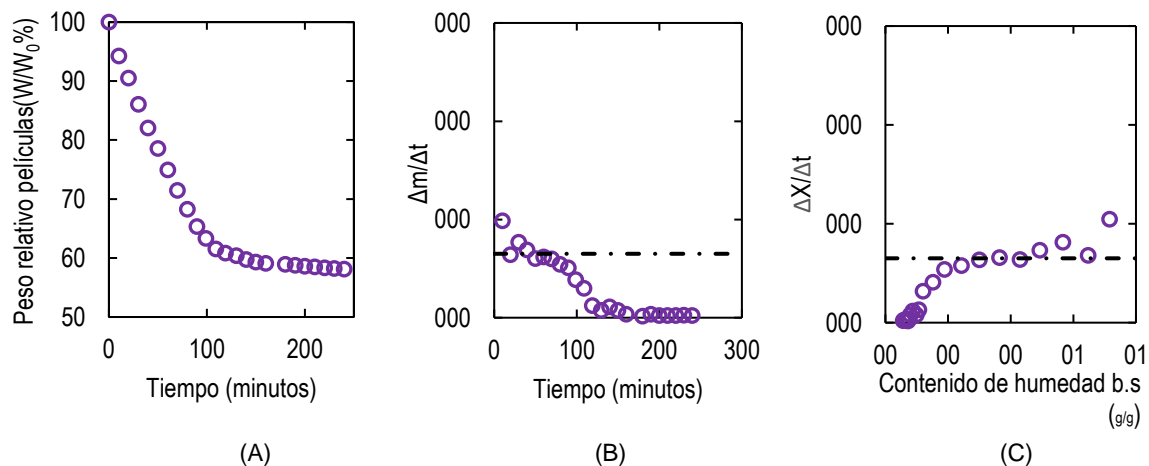


Figura1- 4:Gráficas del proceso de secado para TME a 20°C y 60%RH: (A) Peso vs. Tiempo, (B) cambio de peso respecto al tiempo vs. Tiempo y (C) Cambio del contenido de humedad respecto al tiempo vs. Contenido de humedad.

(II) Los tiempos de finalización de la primera etapa se determinaron usando los datos de la Figura 1-4 (B y C) (Carter, 2016). Esto se logró por medio del cálculo de coeficiente de varianza de los puntos (dm/dt ó dX/dt) de la zona lineal de la curva. Cuando el valor del coeficiente superaba el 20%, se descartaban los últimos datos incluidos hasta tener un valor menor o igual al 20%. El tiempo de finalización es el del último dato que pertenece a la zona de evaporación constante.

(III) Con el tiempo de finalización, se hizo una regresión lineal con los datos de la figura 1-4A, para obtener la pendiente (dm/dt). Por medio de la ecuación 1.3, se calculó la velocidad de evaporación de agua para cada una de las curvas (Gonzalez & Keddie, 2013).

$$E = \frac{1}{\rho A} \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (1.3)$$

(IV) Para obtener el valor del área superficial inicial como se muestra en la Figura 1-5, se usó el programa Digimizer® versión 5.4.3 free trial, el cual es capaz de calcular áreas irregulares de imágenes digitalizadas por medio de la calibración de pixeles. En cuanto a la densidad, se utilizó el valor del agua dependiendo de la temperatura de la curva de secado.

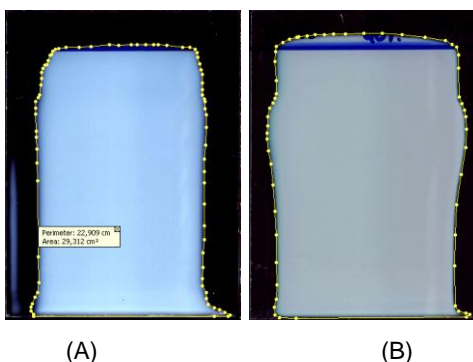


Figura1- 5: Imágenes de las áreas superficiales iniciales bajo las condiciones de 20°C-40%RH para las dispersiones: (A) TME y (B)TMA.

1.2.4 Número de Péclet y estratificación

Durante el proceso de secado, la distribución de las partículas en la primera etapa se puede predecir por medio de números adimensionales como Péclet. Este número relaciona la velocidad de evaporación de agua con la difusión de las partículas hacia el sustrato (Ecuación 1.4). Con esta relación se pueden presentar dos casos de distribución de partículas: En el primero, las partículas son lo suficientemente rápidas en difundirse para vencer la velocidad de evaporación de agua, logrando así una distribución uniforme de partículas durante el secado ($Pe < 1$). En el segundo caso, las partículas se dejan arrastrar por la velocidad de evaporación de agua y se acumulan en la interfase agua-aire ($Pe > 1$).

$$Pe = \frac{6\mu R\pi HE}{k_B T} \quad (1.4)$$

En este capítulo, se calculó el número de Peclet por medio de la ecuación 1.4 para las dispersiones monodispersas; mientras que, en los casos de las mezclas, se determinó un número de Péclet individual para cada tamaño de partícula y después un promedio geométrico (Trueman et al., 2012).

Por otro lado para el fenómeno de estratificación en las mezclas, se usó el modelo conceptual de Zhou e investigadores, el cual predice gráficamente la estratificación de las dispersiones teniendo en cuenta dos factores: números de Péclet y concentración las partículas pequeñas.

El primer paso fue encontrar las condiciones en las cuales se cumpla la ecuación 1.5 (Makepeace et al., 2017). Después de esto, con los datos obtenidos anteriormente, se realiza una gráfica de $(Pe_2/Pe_1)^2 (1+Pe_1)$ vs. la fracción volumétrica de las partículas pequeñas (Figura 1-5). Finalmente, se calcula $(Pe_2/Pe_1)^2 (1+Pe_1)$ con los valores experimentales de Péclet bajo a las diferentes condiciones de secado y se ubican en la figura 1-6. Si los valores están por encima de la condición de frontera (ecuación 1.5), se presenta estratificación, pero si están por debajo, las partículas se distribuirán homogéneamente sin generar capas.

$$\left(\frac{Pe_2}{Pe_1}\right)^2 (1 + Pe_1)\phi_1 = 1 \quad (1.5)$$

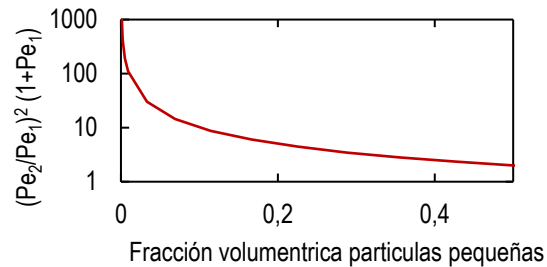


Figura1- 6: Modelo conceptual de estratificación realizado por Zhou et al., (2017)

1.3 Resultados y discusión

1.3.1 Caracterización de las dispersiones

En la tabla 1-2 se encuentran los resultados de la caracterización de las dispersiones poliméricas TME y TMA.

Tabla 1- 2: Caracterización de las dispersiones TME y TMA.

Dispersión Polimérica	Porcentaje de sólidos totales [%]	pH	Diámetro [nm]	Potencial Z [mV]	Densidad 20°C [g/cm ³]	Viscosidad [cP]
TME	54,94±0,6	5,12±0,05	136±0,06	-48,1±1,7	1,083±0,002	996,10±3,8
TMA	54,74±0,2	4,79±0,02	227±0,06	-50,4±0,8	1,087±0,001	151,23±0,25

Se demostró que las dispersiones TME y TMA tienden a tener la misma cantidad de sólidos y densidad, sin embargo, cuando se obtienen los datos de viscosidad, se percibe que, a medida que el tamaño de partícula es menor, la viscosidad de la dispersión tiende a aumentar, como sucede con TME. Al igual que las dispersiones monodispersas, se obtuvieron datos de porcentajes de sólidos y densidad de las mezclas que sirven para el modelamiento (Tabla 1-3).

Tabla 1- 3: Caracterización de las mezclas entre las dispersiones TME y TMA.

Dispersión	Porcentaje de sólidos totales [%]	Densidad 20°C [g/cm ³]	Densidad 30°C [g/cm ³]
25TMA	55,93±0,4	1,083±0,003	1,073±0,001
50TMA	55,93±0,3	1,087±0,002	1,077±0,002
75TMA	56,60±0,5	1,087±0,003	1,077±0,002

1.3.2 Curvas de secado: Zona evaporación de agua constante y velocidades de evaporación

Todas las curvas de secado se caracterizan por tener las tres fases del proceso de secado tal y como se observa en la figura 1-7. La primera fase se caracteriza por tener una velocidad de evaporación de agua constante, la segunda etapa de evaporación por un comportamiento no lineal y la tercera etapa está relacionada con la presencia de agua remanente en la película con una limitada difusión de solvente. A continuación, se analizan los efectos de la humedad relativa y temperatura durante el secado para las dos dispersiones TME y TMA.

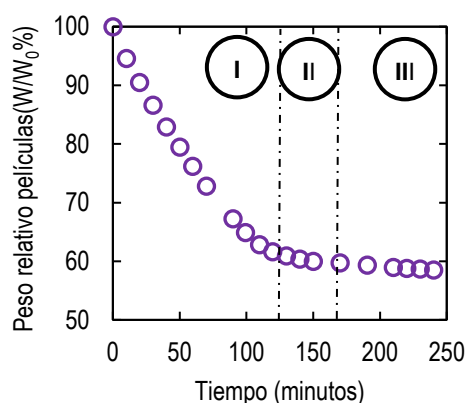


Figura1- 7:Fases de la curva de secado para las dispersiones poliméricas: Dispersión TME a Condiciones de 20°C y 60%RH.

▪ Efecto de la humedad.

Al analizar el factor de porcentaje de la humedad relativa a temperatura constante, se observan cambios en la pérdida de masa y tiempos de finalización de la primera fase. En general, en todas las dispersiones, al aumentar la humedad relativa se observa una disminución de la velocidad de evaporación, que se refleja en una pendiente menos inclinada en la pérdida de masa de las películas (Figura 1-8A y 1-8B). Este es el caso de TME, que a 20°C-60%RH tiene una velocidad de evaporación de $4,03 \pm 0,11 \times 10^{-6}$ cm/s con una pendiente promedio de 0,007 (g/min), mientras que a 20°C-40%RH la misma dispersión tiene una velocidad de $6,72 \pm 0,43 \times 10^{-6}$ cm/s con una pendiente de 0,012 (g/min). Esto sucede debido a que hay un proceso de difusión causado por las diferencias entre la concentración de vapor en la interfase agua-aire y en el aire. Al estar rodeada de aire con menos concentración, se difundirá más rápido y favorecerá la velocidad de evaporación. Así mismo, la disminución la velocidad tiene un efecto en los tiempos de

finalización, donde con velocidades bajas, la zona lineal tiene tiempos más largos que con velocidades altas. Por ejemplo, La dispersión TME a 20°C y 60%RH tiene un tiempo de finalización de 80 minutos, mientras que a 20°C y 40%RH es de 50 minutos.

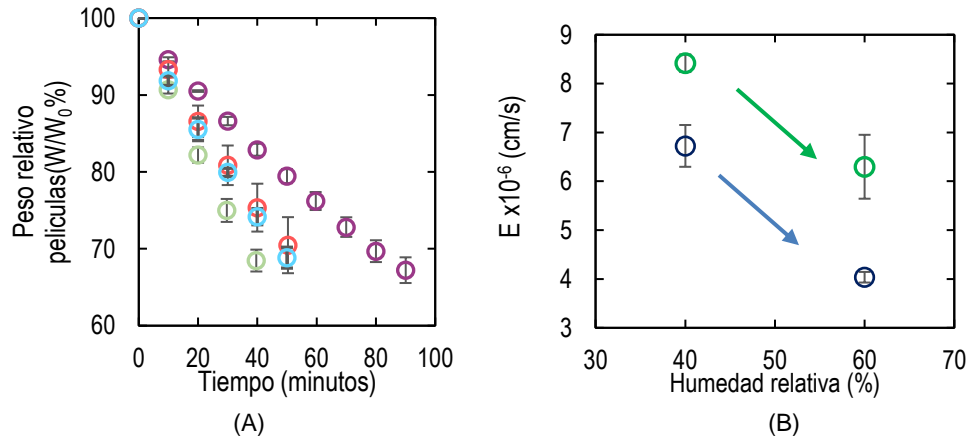


Figura1- 8:Datos de TME a condiciones de \circ 20°C-60%RH, \circ 20°C-40%RH, \circ 30°C-60%RH y \circ 30°C-40%RH: (A) Zona I de la curva de secado y (B) Velocidades de evaporación de agua TME vs. Humedad relativa: a \circ 20°C y \circ 30°C.

▪ **Efecto de la temperatura.**

Por otra parte, al analizar el factor de la temperatura (Figuras 1-9A y 1-9B), se evidencia que también hay diferencias en el porcentaje de humedad. Cuando aumenta la temperatura, la pendiente de la pérdida de peso se hace más pronunciada y así mismo incrementa la velocidad de evaporación. Esto se debe a que la energía cinética de las moléculas aumenta con la temperatura y estas son capaces de vencer las fuerzas intermoleculares que las mantienen en la fase líquida (Benavides, 1992).

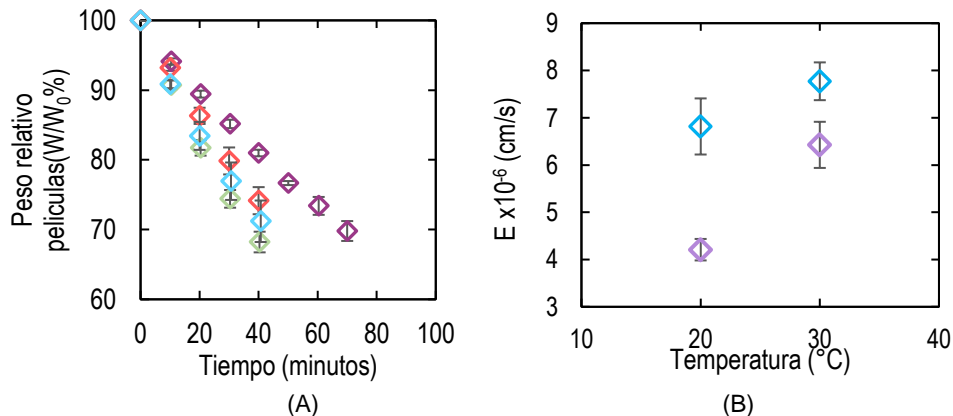


Figura1- 9:Datos de TMA a condiciones de \diamond 20°C-60%RH, \diamond 20°C-40%RH, \diamond 30°C-60%RH y \diamond 30°C-40%RH: (A) Zona I de la curva de secado y (B) Velocidades de evaporación de agua TMA vs. Temperatura: a \diamond 40%RH y \diamond 60%RH.

▪ Efecto del tamaño de partícula

Pérdida de peso de las películas y tiempos de secado

Cuando cambia el tamaño de partícula a condiciones constantes, se observó que únicamente a 20°C y 60%RH hay diferencias significativas en la pendiente de la pérdida de peso y finalización de tiempos de secado. Por ejemplo, en el caso de TME se tienen tiempos de finalización de 80 minutos y pendiente de 0,007 (g/min), mientras que para TMA son 70 minutos con pendiente de 0,009 (g/min) (Figura 1-10A). Este comportamiento de la pendiente también se observa en las investigaciones de Carter (2016) y Huang (2018), donde se obtiene una pendiente más pronunciada en las dispersiones de mayor tamaño (395 nm y 360nm, respectivamente). No obstante, para que sea más evidente este fenómeno, es necesario que aumente la diferencia entre los diámetros de las partículas en las dispersiones, como se observa en la figura 1-10(B).

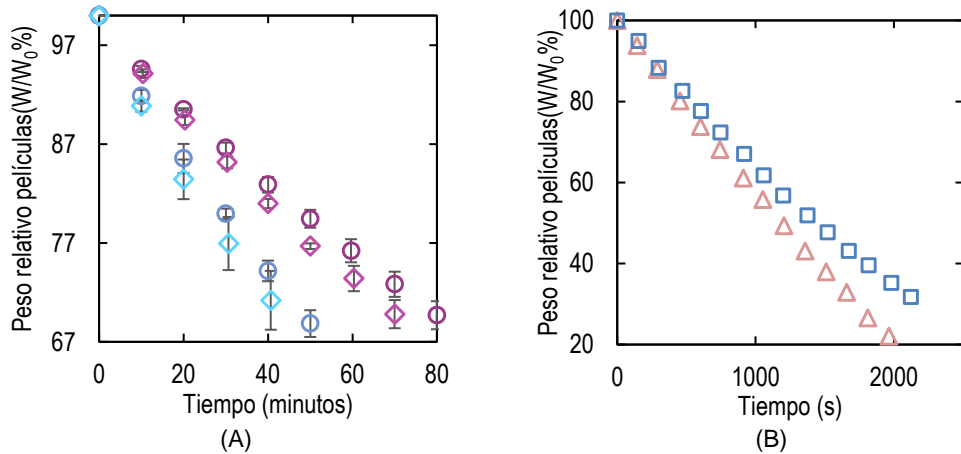


Figura1- 10:Primera etapa del proceso de secado. (A) 20°C-60%RH: ○TME y ◇TMA. 20°C-40%RH: ○ TME y ◇TMA. (B) Datos de Carter (2016) a 22°C y 43%RH: △ Dispersión 395nm y □ Dispersión 59nm.

Carter (2016) deduce que este fenómeno está relacionado con la formación de meniscos en la interfase agua-aire, causados por la presencia de partículas de polímero en la superficie (Figura 1-11A). En un principio, la teoría Young-Laplace afirma que la presión de vapor se ve influenciada por la forma de la superficie del fluido. Sí la superficie es cóncava, la presión de vapor va a disminuir y si es plana, será mayor (Marsh & Rodríguez, 2016).

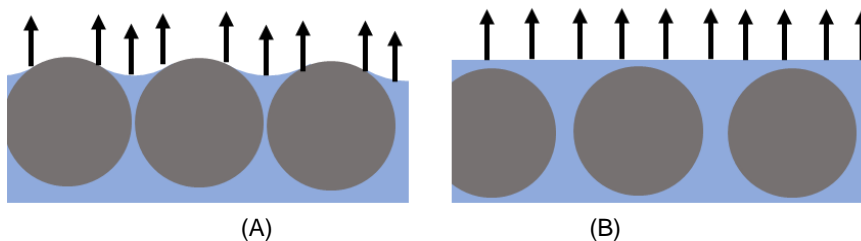


Figura1- 11: Presión de vapor en superficies: (A) Curvas de menisco cóncavo (interfase agua-aire-polímero) y (B) interfase plana (Agua-Aire).

En el caso de las dispersiones poliméricas, Carter (2016) encontró que los meniscos en la interfase agua-aire se forman sin importar el tamaño de partícula y que el radio del menisco está relacionado tanto con el diámetro de las partículas y como con la presión de vapor (Ecuación 1.6). De esta manera, siguiendo la ecuación de Kelvin Laplace, se llegó a la conclusión de que a medida que el tamaño de partícula es menor, el efecto en la disminución de la presión de vapor será mayor. Consecuentemente, al ser menor la presión de vapor, la pérdida de masa de la película será más lenta y así mismo tomará más tiempo para finalizar la primera etapa. Por esta razón, para la dispersión TME la pendiente es menor que la de TMA y sus tiempos de finalización son más largos.

$$P_{vc} = \exp\left(\frac{-\gamma V_l}{R_c T} \frac{12,9}{R}\right) P_{\infty} \tag{1.6}$$

Sin embargo, este fenómeno pierde su influencia en la pendiente al aumentar la temperatura o disminuir la humedad relativa (Tabla 1-4). Esto se observa en los datos obtenidos a 30°C, donde las dos dispersiones (TME y TMA) tienen prácticamente la misma inclinación, pero diferentes tiempos de culminación. No obstante, al disminuir la humedad a 40%RH a 30°C, los tiempos de finalización y las pendientes son los mismos para las dos dispersiones.

Tabla 1- 4: Tiempos de culminación de primera etapa y pérdidas de peso en TME y TMA a diferentes condiciones ambientales.

		Condiciones ambientales			
		20°C-40%RH	20°C-60%RH	30°C-40%RH	30°C-60%RH
Tiempos de culminación	TME	50 min	80 min	40 min	50min
	TMA	40 min	70 min	40 min	40 min
dm/dt (g/s)	TME	0,012±1x10 ⁻³	0,007±3x10 ⁻⁴	0,015±2x10 ⁻⁴	0,011±1x10 ⁻³
	TMA	0,014±1x10 ⁻³	0,009±3x10 ⁻⁴	0,016±6x10 ⁻⁴	0,013±1x10 ⁻³

Nota. Los valores sombreados son aquellos donde hay diferencias estadísticas entre las dispersiones

Velocidades de evaporación de agua

Por otro lado, al calcular las velocidades de evaporación de agua para las dispersiones bajo condiciones ambientales constantes, se encontró que en tres de las cuatro condiciones evaluadas no hay diferencias estadísticas entre las velocidades de las dos dispersiones, ni siquiera a 20°C-60%RH, donde se encontraron cambios en la pendiente en TME y TMA. Esto se debe a la influencia del área superficial inicial en el cálculo de la velocidad (ecuación 1.3), donde una menor área de transferencia produce mayor velocidad de evaporación de agua. Por ejemplo, a 20°C y 60%RH se observa que la dispersión TMA tiene áreas que son 3 o 4 cm² más grandes que TME (Tabla 1-5), lo cual genera que la diferencia que había en el dm/dt no se evidencie en la velocidad de evaporación de agua. Otro ejemplo es a 30°C y 40%RH, donde sí se encuentran diferencias en la velocidad: la de TME es ligeramente mayor que la de TMA, como se indica en la Figura 1-12.

Tabla 1- 5: Áreas, ángulo de contacto y velocidad de evaporación de agua de las dispersiones TME y TMA a 20°C.

Dispersión	Área (cm ²)	Angulo de contacto (°)	\dot{E} (cm/s)
TME	29,62	43,2	4,04±0,1x10 ⁻⁶
TMA	34,37	41,7	4,21±0,2x10 ⁻⁶

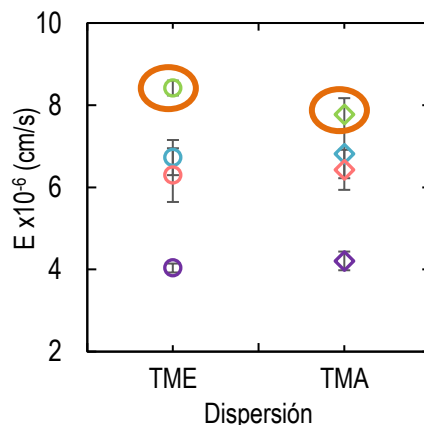


Figura1- 12: Velocidades de evaporación de agua para las dispersiones TME y TMA a las condiciones de: ○ 20°C-60%RH, ○ 20°C-40%RH, ○ 30°C-60%RH y ○ 30°C-40%RH.

La diferencia de las áreas descrita anteriormente se debe al ángulo de contacto de las dispersiones en el vidrio. Este ángulo indica qué tanto llega a humectar un líquido a una superficie sólida. A medida que disminuya el ángulo, mayor será el área cubierta por la dispersión, puesto que las fuerzas adhesivas hacia el sustrato son mayores que las

cohesivas en el líquido: mientras que con un mayor ángulo sucede lo contrario, provocando así áreas menores (Law & Zhao, 2015). Por esta razón, dado que TME tiene ángulos mayores que TMA, este tiende a humectar menos el vidrio y sus áreas de transferencia son menores, como se refleja en la tabla 1-5.

▪ **Efecto de mezclas de las dispersiones TME y TMA.**

Durante la primera etapa de evaporación de agua, al comparar las dispersiones monodispersas con las mezclas (25TMA, 50TMA y 75TMA) bajo condiciones constantes, no hay diferencias entre las dispersiones a 20°C-60%RH y 30°C-60%RH. Por el contrario, cuando se maneja una humedad relativa de 40%RH se observan los siguientes efectos:

(I) La dispersión 25TMA tiene la pendiente más pequeña de las dispersiones, es de 0,011g/min a 20°C, lo que la diferencia de todas las demás (Figura 1-13A). No obstante, con 30°C-40%RH no presenta ninguna diferencia con los pesos, pero sí en los tiempos de finalización (50 minutos).

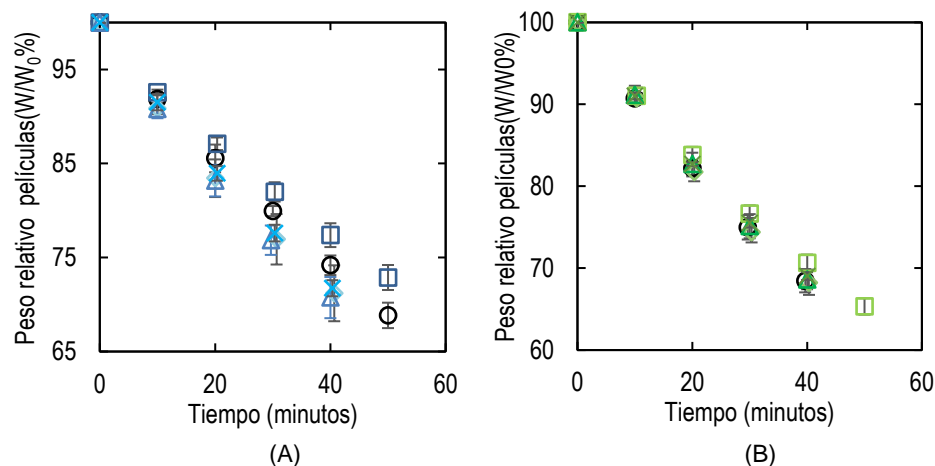


Figura1- 13:Primera etapa del proceso de secado: (A) 20°C-40%RH: ○TME, □25TMA, △ 50TMA, ×75TMA y ◇ TMA. 30°C-40%RH: ○TME, □ 25TMA, △50TMA, ×75TMA y ◇ TMA.

(II) En general, los tiempos de finalización de las mezclas se acercan a los tiempos de la dispersión monodispersa que tienen en mayor concentración. Tal es el caso de las mezclas 25TMA y 50 TMA, cuyos tiempos de finalización son 50min (igual a TME) y 40min (igual a TMA), respectivamente, bajo condiciones constantes de 20°C-40%RH y 30°C-60%RH (Tabla 1-6). No obstante, cuando las velocidades de evaporación son bajas como a 20°C-60%RH, todas las mezclas pasan a tener el tiempo de TME.

Tabla 1- 6: Tiempos de finalización primera etapa para las dispersiones TME, TMA y sus mezclas.

Muestras	Condiciones ambientales			
	20°C-40%RH	20°C-60%RH	30°C-40%RH	30°C-60%RH
TME	50 min	80 min	40 min	50min
25TMA	50 min	80 min	50 min	50 min
50TMA	40 min	80 min	40 min	40 min
75TMA	40 min	80 min	40 min	40min
TMA	40 min	70 min	40 min	40 min

(III) Las velocidades de evaporación de la dispersión 25TMA tienden a ser menores que las demás dispersiones bajo la condición de 40%RH a diferentes temperaturas. Este comportamiento se puede observar en la Figura 1.13A y se corroboró con en análisis estadístico, donde se encontró que hay diferencias de 25TMA con TME a 20°C-40%RH y 30°C-60%RH. Por otro lado, a 20°C-60%RH, se encontraron disimilitudes entre la dispersión 25TMA con 50TMA y 75TMA. En las otras condiciones, no hay diferencias en las velocidades de evaporación como se ve en la Figura 1.14B

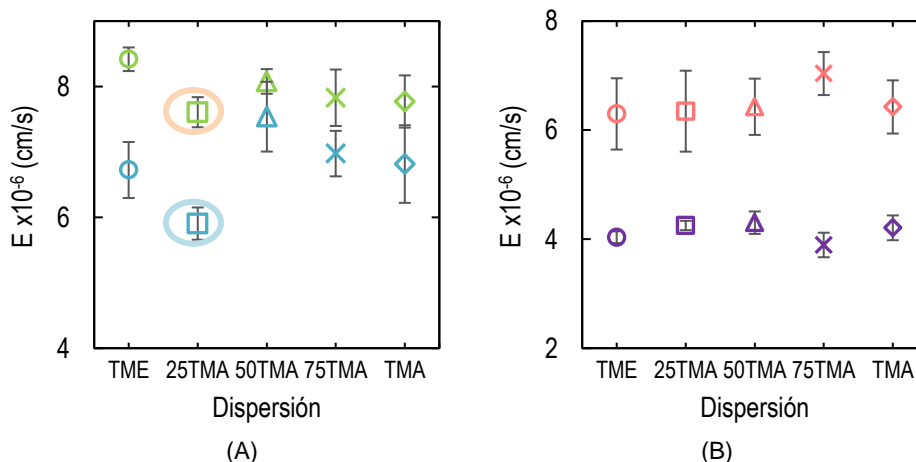


Figura1- 14:Velocidades de evaporación de agua: (A) Δ 20°C-40%RH, \diamond 30°C-40%RH; (B) \circ 20°C-60%RH, \square 30°C-60%RH.

▪ **Efecto del tamaño de la película.**

Pérdida de peso de las películas y tiempos de secado

En las películas de 10cm² bajo las condiciones de 20°C-60%RH, se encuentran las mismas diferencias que en las películas de 32cm² en cuanto a dm/dt (Figura 1-15A y B). Sin embargo, en los tiempos de culminación se observan los mismos 60 minutos para todas las dispersiones. Esto indica que a medida que se aumenta el área de la película, el efecto

de la dispersión en los tiempos de secado es evidente, mientras que el resultado de los meniscos es independiente del tamaño de la película. Por otro lado, a 20°C-40%RH las diferencias son similares a las películas medianas de 30°C-40%RH e inclusive la dispersión 25TMA solo se diferencia por su tiempo de finalización.

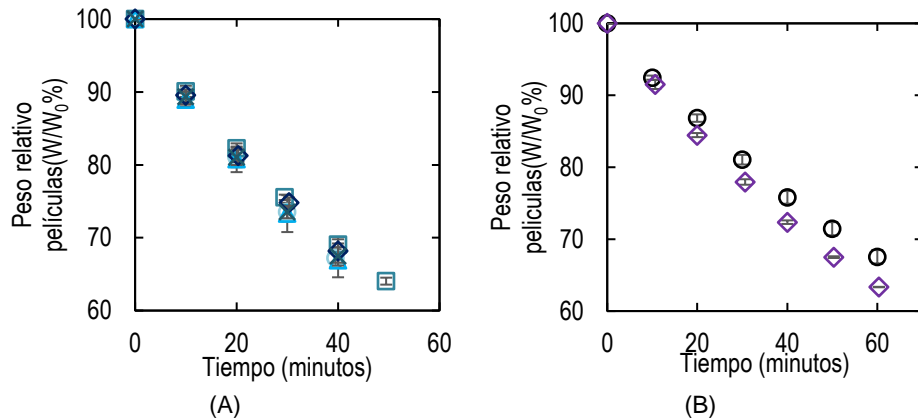


Figura1- 15:Primera etapa del proceso de secado en películas pequeñas (10 cm²): (A) 20°C-40%RH:○ TME,□ 25TMA,△ 50TMA,× 75TMA y ◇ TMA. 30°C-40%RH:○ TME y ◇ TMA.

En cuanto a la velocidad de evaporación de agua, se observan valores parecidos como en las películas de tamaño mediano. No obstante, en las películas pequeñas se empiezan a diferenciar las velocidades de evaporación en las dispersiones monodispersas. Para las dos condiciones de secado, la dispersión de menor tamaño tiene mayor velocidad de evaporación que la dispersión TMA (Figura 1-16A). Se puede concluir que el efecto del menisco sustrato-dispersión es mayor a medida que disminuye el tamaño de película, afectando así el área de transferencia y la velocidad de evaporación de agua (Figura 1-16B).

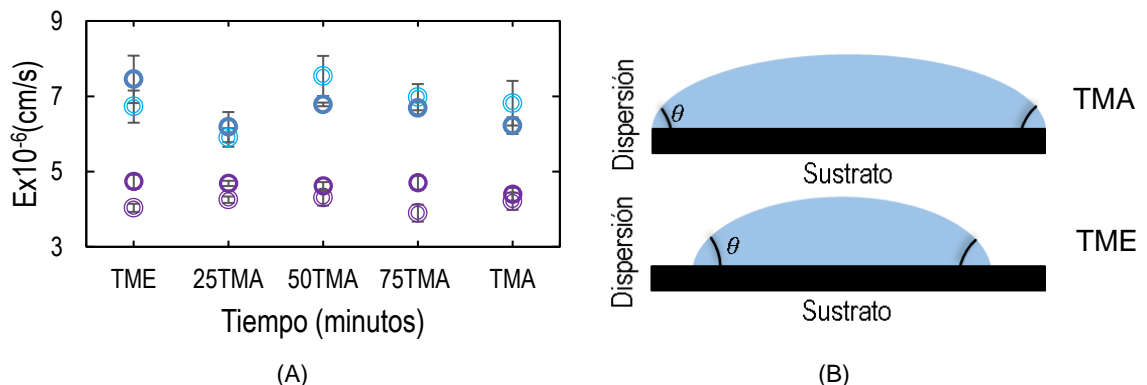


Figura1- 16:Primera etapa del proceso de secado en: (A) Velocidades de evaporación de agua a: 20°C-40%RH ○ películas pequeñas, ● películas medianas y 20°C-60%RH ○ películas pequeñas, ● películas medianas. (B) formación del menisco dispersión-sustrato a diferentes ángulos de contacto.

1.3.3 Número de Péclet y estratificación

Al igual que la velocidad de evaporación, el número de Péclet se ve influenciado por la temperatura, el porcentaje de humedad relativa y el tamaño de partícula. En las condiciones planteadas se encontró que el número Péclet en todos los casos fue mayor a uno, es decir, que las partículas tienden a encontrarse en la superficie agua-aire a medida que sucede el proceso de secado (Tabla 1-7). Esto genera una resistencia adicional a la difusión de agua desde el interior de la película, lo que explica la disminución de la velocidad de evaporación de agua al comenzar la segunda etapa de secado.

Tabla 1- 7: Números de Péclet bajo las condiciones experimentales propuestas.

Dispersión	20°C-40%RH	20°C-60%RH	30°C-40%RH	30°C-60%RH
TME	12,78	7,52	12,03	9,11
25TMA	14,60	10,00	14,58	11,72
50TMA	17,56	10,03	14,44	11,46
75TMA	15,70	8,54	13,75	12,50
TMA	19,12	11,89	17,18	14,32

Péclet cercanos a 1, requieren temperaturas de secado bajas, humedades relativas altas y tamaños de partícula pequeños. Este es el caso de TME, con el menor valor de Péclet a 20°C-60%RH, contrario a TMA que tiene un valor mayor a 10 en las mismas condiciones. En la investigación de Liu et al. (2018) se encontraron números de Péclet cercanos a la unidad cuando el radio de la partícula está entre 25,6nm-88,3nm (Tabla 1-8) .En los experimentos de Baesch (2018), se evidencia cómo al cambiar el tamaño de partícula se logra una dispersión homogénea de partículas o tener una capa de ellas en la interfase agua-aire.

Tabla 1- 8: Números de Péclet con otras dispersiones.

Sistema	Espesor de las películas (m)	Tamaño de partícula (nm)	Pe	Condiciones	Referencia
Sistema PS-Silica	3,5E-4	500	17,81	25°C-80%RH	(Baesch et al., 2018)
		50	1,781		
PS	5E-4	88,3	3,74	23°C-60%RH	(X. Liu et al., 2018)
		76,8	3,25		
		25,6	1,08		

Por otro lado para saber si se presenta estratificación, es necesario saber la relación de los números de Péclet, la concentración inicial de las partículas pequeñas, la diferencia del

tamaño y carga de la partícula (X. Liu et al., 2018). En el caso de las mezclas, cuando se comparan los números de Peclet individuales, se encontró que la relación entre los valores de Pécelet $(Pe_2/Pe_1)^2$ es de 2,78, es decir, los números de las dispersiones TME-TMA son muy parecidos y son congruentes con la diferencia entre el tamaño de partícula de las dos dispersiones, que es de 91 nm. Cabe destacar que en las investigaciones de Makepeace et al. (2017), con relaciones de Pécelet similares a dos se empieza a presentar estratificación en las películas.

Finalmente, cuando se hace uso del modelo conceptual de Zou e investigadores (2017), se observa que las mezclas realizadas en esta investigación pueden presentar estratificación durante el proceso de secado (Figura 1-17). Esto indica que la concentración de la dispersión TMA y la diferencia entre el tamaño de partícula son suficientes para generar este fenómeno teóricamente. Sin embargo, La verificación experimental de este fenómeno queda fuera del alcance de este trabajo.

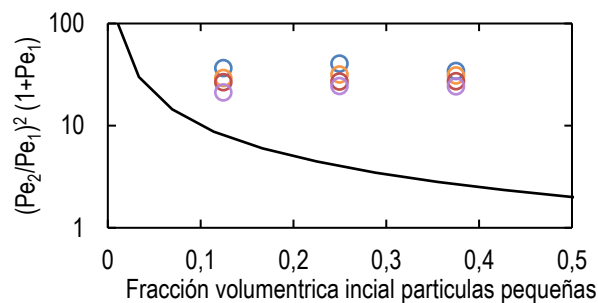


Figura1- 17: Modelo conceptual de estratificación Zou et al.,(2017). Bajo las condiciones de: ○20°C-40%RH, ○20°C-60%RH, ○30°C-40%RH y ○30°C-60%RH.

1.3.4 Modelos de secado: Primera Etapa

Los cinco modelos evaluados en este apartado se caracterizan por ir desde empíricos a semi-empírico, específicos para dispersiones poliméricas acuosas. En la tabla 1-9 se encuentran las ecuaciones principales para cada modelo. Se puede observar que se parte de un modelo sencillo como Velaga, con solo una ecuación de comportamiento sigmoideal, hacia modelos más complejos como Kiil, que considera la transferencia de masa y energía, e Imke que plantea un equilibrio entre el polímero y la fase líquida. Por otro lado, los modelos Kiil e Imke se modificaron con la ecuación de Carter-Kelvin (Ecuación 1.5), con el fin de tener en cuenta la influencia de los meniscos, específicamente a las condiciones de 20°C-60%RH.

Tabla 1- 9:Ecuaciones principales de los 5 modelos empleados.

Modelo	Ecuaciones principales	Descripción
Velaga	(I) $W_{loss} = \frac{W_{max}t^n}{\tau^n + t^n}$	(I) Ec. Pérdida de masa
Kiil	(I) $\frac{dL_{s1}}{dt} = \frac{Kg,v Mw}{\rho_w R_c T} (P_v^* (T_F) - P_{VB})$ (II) $\frac{dT_F}{dt} = \frac{h_c(T_B - T_F) - \Delta H_{vap} \rho_w \left(\frac{dL_{s1}}{dt}\right) + k_{sub} \left(\frac{dT_{sub}}{dt}\right) \Big _{l_0} + \varepsilon C_R [T_B^4 - T_F^4]}{[\rho_w(l_0(1-\phi_0) - l_{s1}) + l_0 \phi_0 \rho_p] C_{pl}}$	(I) Ec. masa (II) Ec. energía
Kiil modificado	(I) $\frac{dL_{s1}}{dt} = \frac{Kg,v Mw}{\rho_w R_c T} (P_v^* (T_F) - P_{VB})$ (II) $P_{vc} = \exp\left(\frac{-\gamma V_l}{R_c T} \frac{12,9}{R}\right) P_\infty$ (III) $\frac{dT_F}{dt} = \frac{h_c(T_B - T_F) - \Delta H_{vap} \rho_w \left(\frac{dL_{s1}}{dt}\right) + k_{sub} \left(\frac{dT_{sub}}{dt}\right) \Big _{l_0} + \varepsilon C_R [T_B^4 - T_F^4]}{[\rho_w(l_0(1-\phi_0) - l_{s1}) + l_0 \phi_0 \rho_p] C_{pl}}$	(I) Ec. masa (II) Ec. mod. presión (III) Ec. energía
Imke	(I) $\dot{M}_w = \beta_{w,g} (C_w^{ph} - C_w^\infty)$ (II) $C_w^{ph} = \frac{a_w P^*(T_F)}{p} \tilde{\rho}_{aire} \tilde{M}_{agua}$	(I) Ec. masa (II) Ec. interfase agua-aire
Imke modificado	(I) $\dot{M}_w = \beta_{w,g} (C_w^{ph} - C_w^\infty)$ (II) $C_w^{ph} = \frac{a_w P^*(T_F)}{p} \tilde{\rho}_{aire} \tilde{M}_{agua}$ (III) $P_{vc} = \exp\left(\frac{-\gamma V_l}{R_c T} \frac{12,9}{R}\right) P_\infty$	(I) Ec. masa (II) Ec. interfase agua-aire (III) Ec. mod. presión

Ahora, como se evidencia en la tabla 1-10, el modelo de Velaga es el que menos datos iniciales necesita para su funcionamiento. Sin embargo, no explica la fenomenología que sucede en las tres etapas de secado como en los otros dos modelos. En la tabla 1-11, se encuentran todos los datos necesarios para usar los modelos semi-empíricos.

Tabla 1- 10:Parámetros de entrada de los modelos empleados.

Modelo	Tipo de modelo	Parámetros de entrada								Referencia
		CS	CA	CD	PA	PAI	TC	TM	MT	
Velaga	Empírico	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(Velaga et al., 2018)
Kiil	Semi empírico	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	(Kiil, 2006)
Kiil* modificado	Semi empírico	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	(Kiil, 2006) (Carter, 2016)
Imke Constant Water Rate	Semi empírico	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	(Ludwig, 2008)
Imke* Constant Water Rate Modificado	Semi empírico	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	(Ludwig, 2008)

Nota. Las siglas están relacionadas con información referente a, CS: Curva de secado, CA: Condiciones ambientales, CD: Características de la dispersión, PA: Propiedades del agua, PAI: Propiedades del aire, TC: Parámetros de transferencia de calor, TM: Parámetros de transferencia de masa y MT: Modelos termodinámicos poliméricos. * Los modelos tienen la modificación de la presión de vapor por los meniscos formados entre las partículas, el agua y el aire.

Tabla 1- 11: datos para el funcionamiento de los modelos de secado para dispersiones poliméricas acuosas.

Parámetros	Condiciones ambientales				Referencia		
	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4			
Temperatura (°C)	20	20	30	30			
Porcentaje de humedad relativa	60	40	60	40			
Velocidad del aire (m/s)	0,8	0,8	0,5	0,5			
Densidad del aire (Kg/m ³)	0,880	0,880	0,851	0,851	(Burgos, 2015)		
Viscosidad del aire (Pa s)	1,83x10 ⁻⁵	1,83x10 ⁻⁵	1,87x10 ⁻⁵	1,87x10 ⁻⁵	(Çengel & Cimbala, 2012)		
Cp [■] (J/Kg K)	1007	1007	1007	1007			
K [■] (W/m K)	0,0251	0,0251	0,0259	0,0259			
Constante de conductividad vidrio [■] (W/m K)	0,8	0,8	0,8	0,8	(Young & Freedman, 2009)		
Presión atmosférica [▲] (Pa)	74660,5	74660,5	74660,5	74660,5	(IDEAM, 2019)		
Contenido de agua en el aire (g _{H2O} /Kg _{aire}) [▲]	12,2	10,9	22,4	14,7			
Propiedades del agua							
Densidad del agua (Kg/m ³)	998,3	998,3	995,7	995,7			
Peso molecular del agua (Kg/mol)	0,0180	0,0180	0,0180	0,0180	(Poling et al., 2008)		
Tensión superficial [°] (N/m)	0,0736	0,0736	0,0718	0,0718			
Propiedades de la dispersión							
Densidad del polímero (Kg/m ³)	1200	1200	1180	1180	(Wypych, 2012)		
Cpl (J/Kg K)		3201					
Radiación de un cuerpo negro (W/m ² K ⁴)		5,72x10 ⁻⁸			(Kiil, 2006)		
Emisividad de un látex húmedo		0,98					
Parámetros	Características de la dispersión						Referencia
	T	TME	TMA	25TMA	50TMA	75TMA	
Φ _{polímero inicial}	20°C	0,496	0,496	0,505	0,505	0,513	Calculados por este estudio.
	30°C	0,500	0,500	0,509	0,509	0,515	

Nota. ■ Datos para uso exclusivo del modelo Kiil y ▲ exclusivo para el modelo imke.

■ Resultados en la pérdida de peso

La información referente a los modelos, ecuaciones, soluciones y resultados detallados se encuentran en el anexo B. Con respecto a los resultados de los modelos, en las dispersiones monodispersas bajo las diferentes condiciones de secado se encontró en esta primera etapa que:

(I) El modelo de Velaga en los primeros minutos (aproximadamente los primeros 30 minutos) tiene errores relativos superiores de 4,3% en el peso relativo de las películas bajo la mayoría de las condiciones ambientales. Estos errores se deben a la forma sigmoideal de la función del modelo empírico y se acentúan a medida que las condiciones ambientales propician pérdidas de masa lentas (20°C-60%RH). El mejor escenario donde se

desempeño de este modelo fue a 30°C-40%RH y puede ser utilizado en las dispersiones acuosas bajo condiciones similares. Sumado a esto, el modelo tiene errores relativos menores (diferencia del 0,6%) en la dispersión TME respecto a la dispersión TMA.

(II) El modelo Kiil reporta errores relativos cercanos al 3% en los pesos de la película para la primera etapa. Sin embargo, a medida que el proceso se acerca a los tiempos de finalización de la primera etapa, los errores relativos empiezan a ser mayores a 3% y superan considerablemente la desviación estándar de los datos experimentales (Tabla 1.12). Esto sucede específicamente bajo condiciones de 20°C-60%RH y 30°C-40%RH, donde la disminución de los pesos puede verse influenciada por la distribución de las partículas y la formación de los meniscos. Cabe resaltar que, en todas las dispersiones, tanto monodispersas como mezclas, se observa este fenómeno.

Tabla 1- 12: Errores relativos en el peso relativo de las películas bajo diferentes condiciones de secado con la dispersión TMA

20°C-40%RH				20°C-60%RH				30°C-40%RH				30°C-60%RH			
Dispersión TMA															
Tiempo (min)	Kiil	Imke	σ	Tiempo (min)	Kiil	Imke	σ	Tiempo (min)	Kiil	Imke	σ	Tiempo (min)	Kiil	Imke	σ
10	1,9	2,2	0,0*	10	0,9	0,3	0,4■	10	0,6	4,7	0,7▲	10	0,1	1,5	0,4▲
20	2,1	2,8	0,6*	20	0,7	1,8	0,5*	20	1,7	10,3	1,1*	20	0,3	3,1	1,2▲
31	0,5	1,6	2,0▲	30	0,0	3,9	0,6▲	30	5,2	19,2	1,3*	30	0,1	5,5	1,9▲
41	1,8	0,1	2,7■	40	0,7	6,2	0,5*	40	7,8	19,5	1,5*	40	1,2	9,3	1,9▲
51	4,3	3,9	3,0*	60	4,1	13,1	0,3*	50	6,0	13,7	1,1*	50	3,7	14,6	2,4*
61	3,6	10,2	3,3*	70	5,8	16,9	1,3*	60	4,2	9,8	0,4*	60	4,1	15,6	2,1*
Dispersión TME															
10	1,7	2,0	0,6*	10	1,0	0,1	0,3■	10	0,2	3,2	0,5▲	10	0,7	1,0	1,0▲
20	1,5	2,1	1,5▲	20	0,6	1,6	0,1*	20	1,3	8,1	1,0*	20	1,6	2,0	2,1
30	0,4	1,4	0,5▲	30	0,0	3,5	0,5▲	30	3,9	15,1	1,5*	30	1,3	4,5	2,6▲
40	0,7	0,7	1,0	40	0,9	5,8	0,8*	40	6,5	19,7	1,4*	40	0,8	7,5	3,1▲
50	2,5	0,7	1,4■	50	2,3	8,6	0,9*	50	5,9	14,6	0,7*	50	1,0	12,3	3,6▲
60	3,0	4,4	1,2*	60	3,8	11,6	1,2*	60	6,1	12,5	0,4*	60	2,9	17,3	3,1▲
70	2,6	10,7	0,6*	70	5,7	15,3	1,3*	70	6,2	11,2	0,3*	70	3,5	15,5	2,3*
80	2,7	10,6	0,3*	80	7,1	18,0	1,4*	80	6,0	10,3	0,3*	80	3,2	13,5	1,2*

Nota. En las celdas se reporta errores relativos mayores al 3%, en se presentan cuando uno de los modelos el error relativo es mayor a la desviación estándar. El error relativo es mayor que la desviación en: * en los dos modelos, ▲ modelo de Imke y ■ modelo de Kiil.

Ahora, si se observa el modelo de Imke, se presenta errores mayores e inclusive en los primeros tiempos se encuentra errores desde 3% al 19%. Posiblemente esto se deba a la forma como se calculan los coeficientes de difusividad del aire y del equilibrio planteado entre agua-polímero antes de evaporarse, que no alcanza a ajustarse a la curva. El modelo más pertinente es el de Kiil, debido a que es el que se ajusta más a los sistemas utilizados en este documento.

(III) En los modelos modificados (Kiil, Kiil 2 e Imke) se puede observar que bajo condiciones de 20°C-40%RH (Figura 1.18A,B, D y E), en la ecuación 1.6 disminuye el dm/dt de manera que desajusta el modelo y se empiezan a presentar errores relativos mayores al 3,5%. Esto se observa para todas las dispersiones tanto monodispersas como en mezclas. Por otro lado, bajo condiciones de 30°C-40%RH no se observa una diferencia significativa entre las modificaciones con el modelo, aunque se encuentran buenos ajustes (<1%) en las dispersiones TME y TMA como, se muestra en la Figura 1.17C y F.

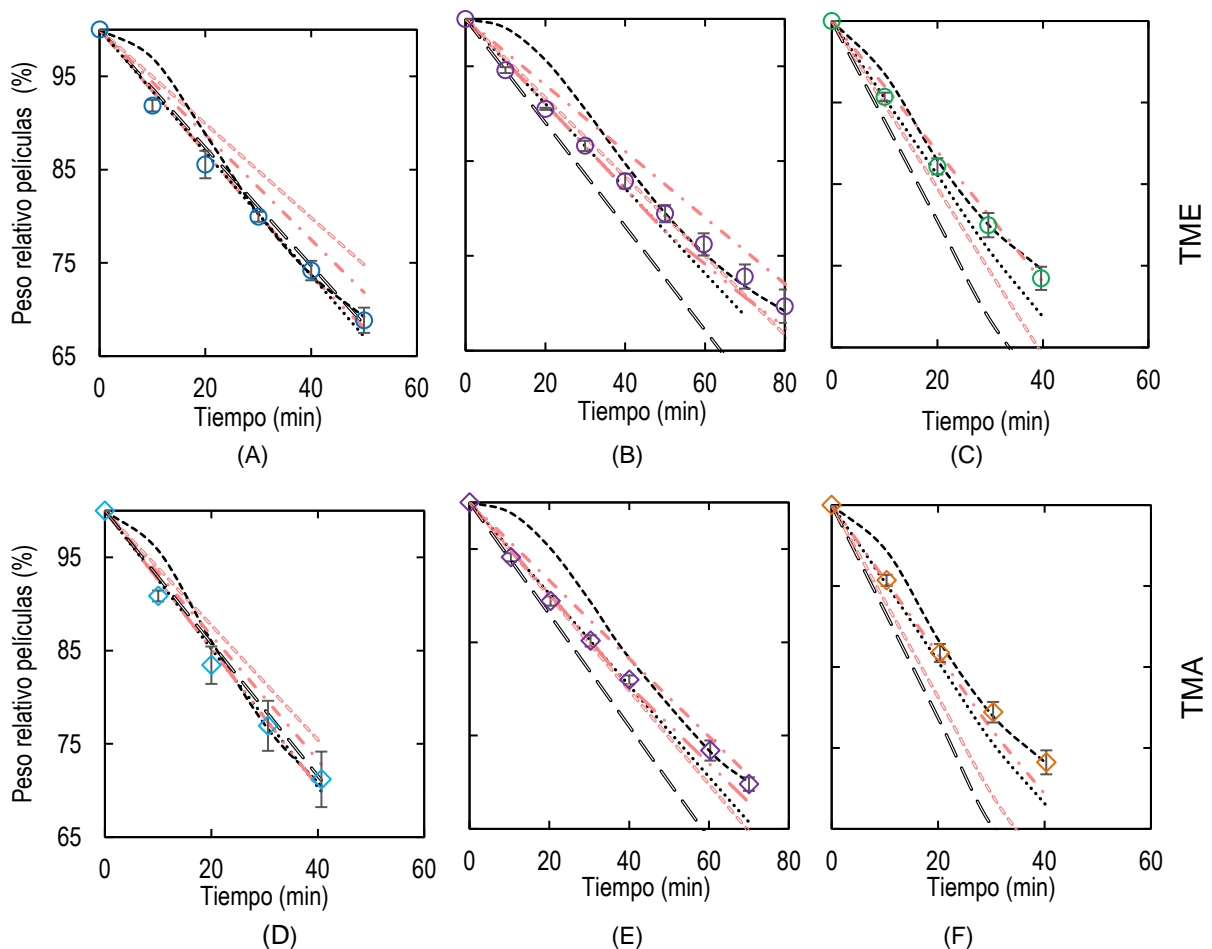


Figura1- 18. Resultados de los modelos en la primera etapa del proceso de secado : -- Modelo Velaga, Modelo Kiil, -.-.- Modelo Kiil modificado, -.-.-.-Modelo Kiil modificado 2, — Modelo Imke, = = = Modelo Imke modificado. Bajo las condiciones de (A,D) 20°C-40%RH, (B,E) 20°C-60%RH y (C,F) 30°C-40%RH

De acuerdo con el ajuste de los modelos a los datos experimentales, se pueden deducir dos tipos de casos para las dispersiones investigadas:

Caso I: La evaporación de agua es lo suficientemente rápida. Aunque las partículas en la interfase agua-aire forman los meniscos, estas se deforman por la presión capilar y no

logran influir en la presión de vapor, por lo que finaliza con la primera etapa de secado (Figura 1-18). Esto sucede específicamente en las condiciones de 20°C-40%RH, 30°C-60%RH y 30°C-40%RH con cualquier tamaño de partícula.

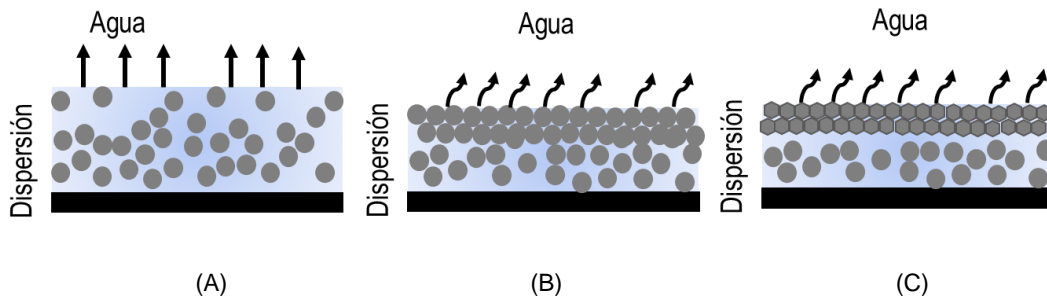


Figura1- 19. Caso I del fenómeno en la primera etapa de secado. (A) Primeros minutos del secado, evaporación de agua libre lineal, (B) Acumulación de partículas en la interfase agua-aire, avanzado en el tiempo de secado y (C) deformación de partículas que se encuentran en la interfase agua-aire.

Caso II: Con velocidades lentas de evaporación de agua, las partículas que migran a la interfase agua-aire tienen la oportunidad de formar los meniscos que influyen significativamente en el cambio de peso para la primera etapa. Después de un tiempo, estos meniscos logran deformar las partículas de polímero y culminan con la etapa. Un ejemplo del caso dos es con la dispersión TME, donde el modelo original de Kiil tiene errores menores del 1% en los primeros 40 minutos. Después de este tiempo, la evaporación de agua no es libre y es influenciada por el tamaño de partícula. Esto hace que al modificar el modelo después de los 40 minutos (kill mod 2) con la ecuación 1.5, el error relativo de 3,8% disminuya a 2,6% a los 60 minutos y de 5,7% a 3% a los 70 minutos (Tabla 1-13). Por último, es necesario mencionar que todas las dispersiones mejoran el error relativo cuando se usa el modelo Kiil modificado 2.

Tabla 1- 13: Errores relativos en el peso relativo de las películas para las dispersiones TME, TMA y 25TMA bajo las condiciones de 20°C-60%RH

Tiempo (min)	TME			Tiempo (min)	TMA			Tiempo (min)	25TMA		
	Kiil	Kill mod	Kill mod 2		Kill	Kill mod	Kill mod 2		Kill	Kill mod	Kill mod 2
10	1,0	2,0	1,0	10	0,9	1,7	0,9	10	1,2	2,2	1,2
20	0,6	2,8	0,6	20	0,7	2,3	0,7	20	1,1	3,2	1,1
30	0,0	3,4	0,0	30	0,0	2,5	0,0	40	0,6	4,1	0,6
40	0,9	3,8	0,9	40	0,7	2,8	0,7	50	1,5	4,6	1,5
50	2,3	3,9	2,3	60	4,1	1,8	1,8	60	2,9	4,8	1,6
60	3,8	3,9	2,6	70	5,8	1,3	1,3	80	4,3	4,5	1,9
70	5,7	3,7	3,0	80	6,3	0,1	3,6	90	3,3	4,1	0,8

Nota. En las celdas se reportan errores relativos mayores al modelo de Kill, en se presenta cuando el error relativo es mayor a la desviación estándar, son los errores relativos iguales o menores al modelo de Kill.

▪ **Velocidad de evaporación de agua**

En la velocidad de evaporación de agua se puede observar las diferencias entre los modelos originales y los modificados. En los modelos originales, todas las dispersiones tienen el mismo valor de evaporación, mientras que en los modificados se evidencia la influencia del tamaño de partícula en la velocidad. Es necesario precisar que cuando se manejan condiciones ambientales con humedades altas, los modelos modificados son los que mejor ajuste dan a las velocidades de evaporación como se observa en la Figura 1-20B y D. Mientras que bajo las condiciones de 20°C-40%RH, los modelos modificados tienden a subestimar las velocidades de evaporación de agua como el modelo de Imke o las modificaciones de Kiil con las mezclas de las dispersiones (Figura 1-20A). Esto hace que los modelos originales, en específico Imke y Kiil son mejores en estos casos.

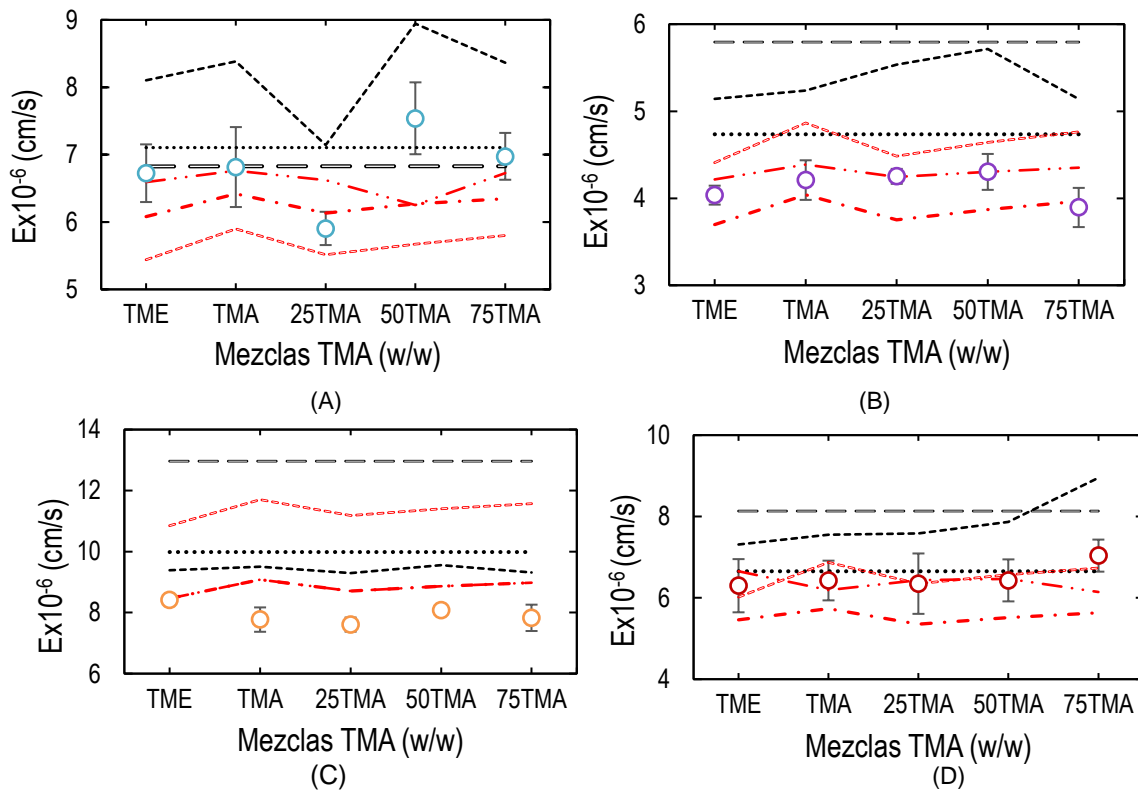


Figura1- 20. Resultados de los modelos con las velocidades de evaporación de agua : -- Modelo Velaga, Modelo Kiil, -.- Modelo Kiil modificado, -.-.- Modelo Kiil modificado 2, = Modelo Imke, =-=- Modelo Imke modificación. Bajo las condiciones de (A) 20°C-40%RH, (B) 20°C-60%RH, (C) 30°C-40%RH y (D) 30°C-60%RH

Finalmente, bajo las condiciones de 30°C-40%RH se puede notar que, tanto los modelos originales como modificados tienden sobrestimar la velocidad de evaporación (Figura 1-20C) . Sin embargo, bajo estas condiciones el modelo de Kiil modificado y Velaga son los

más cercanos al valor experimental. A pesar de que el modelo Kiil modificado se ajusta a lo experimental, se observa que para la dispersión de tamaño sobredimensiona la velocidad de evaporación de agua. Esto se debe a que el modelo prioriza el efecto del menisco de las partículas-agua-aire sobre el menisco dispersión-sustrato, lo cual en estas condiciones de secado no es verídico experimentalmente.

▪ **Tiempos de finalización**

En cuanto a los tiempos de finalización, los modelos originales de Velaga y Kiil calculan tiempos más cortos para la primera etapa en la mayoría de los casos, excepto por la dispersión TMA bajo las condiciones de 20°C-60%RH (Figura 1-20A). Por otro lado, las modificaciones del modelo de Kiil (Kiil mod y Kiil Mod 2) mejoran el ajuste en la finalización, siendo que bajo las condiciones de 20°C-60%RH se obtienen desfases de 5 minutos en el valor real. No obstante, bajo las condiciones de 30°C-40%RH este desfase aumenta a 8 minutos con la mezcla 75TMA (Figura 1-20B). Por último, como se puede observar en la Figura 1-20A, el modelo de Imke modificado obtiene los tiempos más largos en la mayoría de las condiciones, con excepción de 30°C-40%RH.

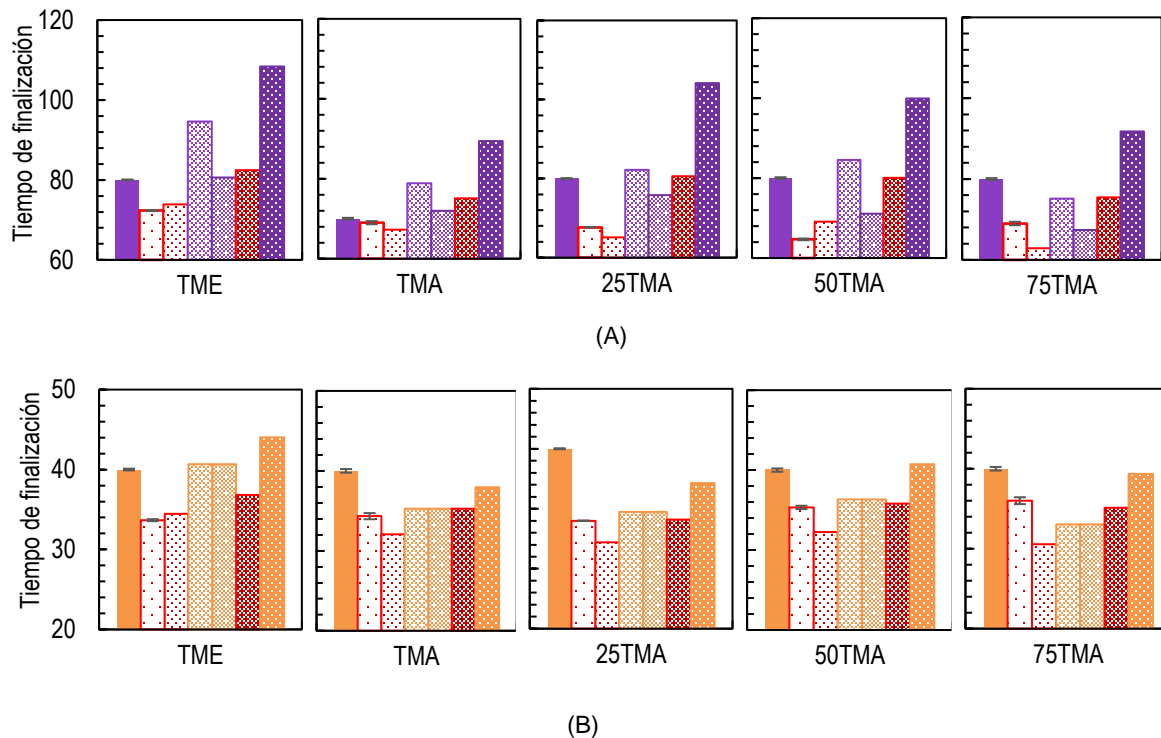


Figura1- 21. Resultados de los modelos con los tiempos de finalización de etapa : ■ Modelo Velaga, □ Modelo Kiil, ■ Modelo Kiil modificado, ■ Modelo Kiil modificado 2, ■ Modelo Imke, ■ Modelo Imke modificación, valor experimental a ■ 20°C y ■ 30°C. Bajo las condiciones de (A) 20°C-60%RH y (B) 30°C-40%RH.

Finalmente, en términos generales, se pueden mejorar los ajustes de los modelos en las mezclas al incluir una expresión capaz de tener en cuenta la polidispersidad de la dispersión en la presión de vapor, puesto que, los comportamientos presentados en las dispersiones 25TMA y 50TMA no se logran ajustar bajo las condiciones de 20°C-40%RH y 30°C-40%RH. Para concluir, el modelo que mejor se ajusta para las dispersiones investigadas en la primera etapa de secado es el modelo Kiil y su segunda modificación, como se indica en la tabla 1-14.

Tabla 1- 14: Desempeño de los modelos en el ajuste de la primera etapa de secado para cada una de las condiciones ambientales.

Modelos	20°C-40%RH		20°C-60%RH		30°C-40%RH		30°C-60%RH	
	dm/dt	E	dm/dt	E	dm/dt	E	dm/dt	E
Velaga	☒	☒	☒	☒	☑	☒	☒	☒
Kiil	☑	☑	☑	☒	☑	☒	☑	☑
Kiil mod	☒	☒	☒	☑	☑	☑	☒	☒
Kiil mod 2	☑	☑	☑	☑	☒	☒	☑	☑
Imke	☒	☑	☒	☒	☒	☒	☒	☒
Imke mod	☒	☒	☑	☒	☒	☒	☒	☑

1.4 Conclusiones

De acuerdo con los resultados y los análisis presentados en este capítulo, se puede concluir que:

- La influencia del tamaño de partícula en el cambio de masa con respecto al tiempo, solo se ve cuando las condiciones propician una velocidad de evaporación lenta (20°C-60%RH). Esto permite que los meniscos que se forman entre las partículas-agua-aire, interfieran en la presión de vapor del agua. Sumado a esto, a medida que el área de las películas disminuye son más notables las diferencias en la pendiente de las dispersiones monodispersas.
- No hay diferencias significativas en las velocidades de evaporación de agua en la mayoría de las condiciones. Esto se debe a la influencia del menisco en la dispersión-sustrato en el área de transferencia, lo que iguala el efecto del menisco partícula-agua-aire. No obstante, a 30°C-40%RH se observan diferencias estadísticas en las dispersiones monodispersas en su velocidad de evaporación.

- Con velocidades de evaporación de agua rápidas, aunque las partículas en la interfase agua-aire forman los meniscos, estas se deforman por la presión capilar y no tienen tiempo para influir en la presión de vapor y finalizan con la primera etapa de secado.
- Todas las dispersiones investigadas tienen número de Péclet mayor a la unidad, lo que indica que las partículas no se distribuirán homogéneamente y durante el proceso de secado, se van a ubicar en la interfase agua-aire; por lo que se generan los meniscos partícula-agua-aire.
- El proceso de estratificación se presenta en las mezclas, debido a la concentración de partículas pequeñas y la relación entre los números de Péclet como lo indica el modelo de Zou e investigadores. Esto podría explicar los cambios en el peso con respecto al tiempo y las velocidades de evaporación de 25TMA y 75TMA, que se parecen a TME y TMA, respectivamente.
- Los modelos que mejor se ajustan a los datos experimentales son Kiil y su segunda modificación para todas las condiciones con las dispersiones, aunque la predicción del tiempo de finalización de la etapa de estos dos modelos no concuerda con los datos experimentales.

2. Capítulo 2 Evaporación lineal de agua: Perfil Horizontal de secado

Durante décadas, el estudio de formación de película en dispersiones poliméricas acuosas se ha dividido en tres etapas: (I) la evaporación lineal del solvente, (II) compactación de partículas y por último (III) interdifusión de las cadenas poliméricas. La primera etapa se caracteriza por tener una velocidad constante de evaporación de agua y en ella ocurren fenómenos como estratificación, distribución de partículas no homogéneas y frentes de secado. Con el fin de entender los fenómenos, autores como Keddie, L. y Routh (2010) propusieron dividirlos en dos perfiles de secado: perfil vertical y perfil horizontal. El perfil vertical fue estudiado en el capítulo 1.

Los primeros estudios del perfil horizontal dieron a conocer la relación del menisco sustrato-dispersión con los frentes de secado, es decir, si el menisco es convexo a la superficie como en los experimentos de Chevalier et al. (1992), la dispersión se secará de bordes a centro (Figura 2-1A). Mientras que, si el menisco es cóncavo el secado será al revés, de centro a bordes (Velev et al., 1993). Esto sucede debido a que en las zonas donde el espesor es menor, la concentración de agua disminuye rápidamente y las partículas se compactan más rápido. (Lovell & El-Aasser, 1997).

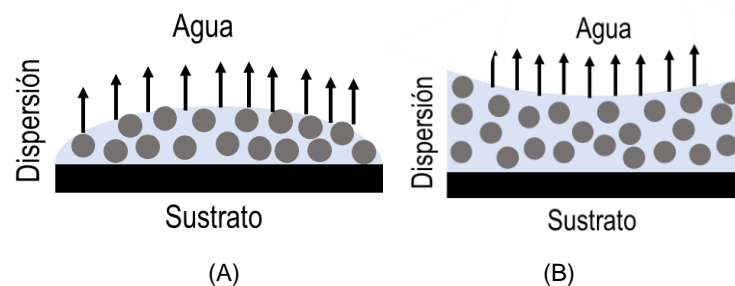


Figura 2- 1. Meniscos y frentes de evaporación de agua: (A) Menisco convexo y (B) Menisco cóncavo.

Actualmente, el menisco más investigado es el convexo presente en sustratos planos como lo indica Chevalier et al. (1992). En este tipo de menisco, se estudian los frentes de secado con base en tres regiones importantes: (I) Zona seca que se caracteriza por ser una película traslúcida, (II) Zona de compactación de partículas o intermedia, que tiene un color blancuzco tenue y (III) Zona húmeda, la cual es totalmente blanca (Figuras 2-2 A y B). Cuando la zona seca aumenta considerablemente a finales del secado, se dice que la dispersión cuenta con tiempos largos de apertura (Routh, 2013). Por otro lado, cuando la zona seca aumenta desde el principio del secado, se afirma que tiene tiempos de *lapping* cortos.

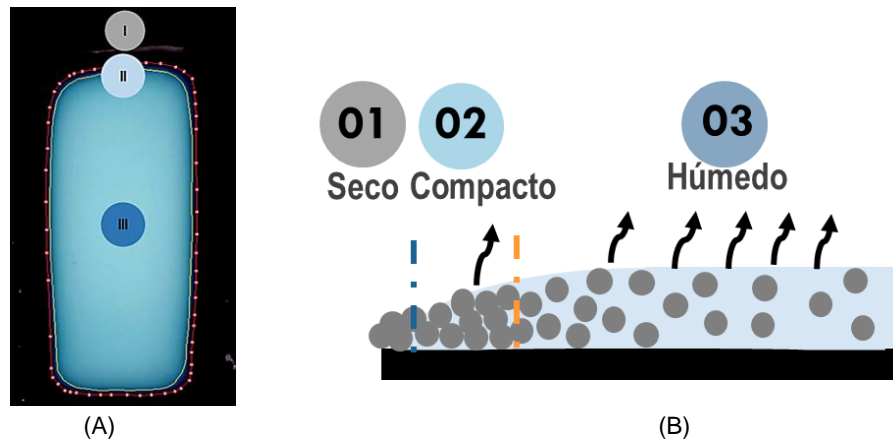


Figura 2- 2. Zonas de secado en el perfil horizontal. (A) película de TME (10cm²) a los 20 minutos, bajo las condiciones de 20°C-60%RH. (B) zonas de compactación: (01) Zona seca, (02) Zona de compactación y (03) Zona húmeda.

Autores como Salamanca et al.(2001) y Routh & Russel.(1998) explican este suceso por medio del modelo de presiones capilares. Este modelo plantea que, debido a que los bordes son más delgados, la concentración de agua será menor durante el secado a causa de la evaporación, lo que genera un diferencial de presión que se trata de nivelar por medio de un flujo de agua que va desde el centro de la película a la zona de compactación. De lo anterior se desprende dos situaciones: Por un lado, si el diferencial de presión logra alcanzar la presión capilar máxima del lecho, el agua retrocede y se tienen zonas secas (tiempos de apertura cortos). Por otro lado, si no se logra alcanzar la presión máxima capilar se obtienen tiempos de apertura largos y bordes húmedos (Salamanca et al., 2001). Este fenómeno depende de la temperatura, tamaño de partícula, tensión superficial del agua y espesor de la película.

Para entender los acontecimientos y la influencia del tamaño de partícula en el perfil horizontal de secado, en este capítulo se presentan los resultados y el estudio de las dispersiones poliméricas acuosas monodispersas (136nm y 227nm) y sus mezclas. Para esto, se usó análisis de imagen, microscopías ópticas, viscosidad de corte cero y cálculo del número de presión adimensional para películas de áreas aproximadas de 32cm² y 10cm², bajo condiciones ambientales de temperatura (20°C y 30°C) y humedad relativa de (40%RH y 60%RH).

2.1 Materiales

Los materiales e insumos empleados en este capítulo son los mismos del capítulo uno (Ver sección 1.1).

2.2 Metodología

Para analizar el perfil horizontal de secado, se tienen en cuenta las condiciones ambientales planteadas en el Capítulo 1, es decir, 20°C-40%RH, 20°C-60%RH, 30°C-40%RH y 30°C-60%RH. Por tal motivo, la metodología planteada en este capítulo tiene en cuenta las condiciones de temperatura y humedad para analizar los fenómenos que se presenten con las dispersiones.

2.2.1 Análisis de imagen

Las imágenes obtenidas en las curvas de secado presentadas en el numeral 1.3.2, se analizaron a través del software Digimizer. Este programa tiene la capacidad de medir áreas irregulares por medio de pixeles y la calibración de cm-píxel. Además de contar con herramientas de contraste, brillo y binarización para el análisis de imagen.

El primer paso para el análisis fue realizar la calibración de un centímetro con los pixeles (118,500px-cm). Después, se corrigieron el brillo y contraste para mejorar la visión de las zonas húmedas e intermedias. Posterior a esto, se identificó la zona húmeda, la zona de compactación o intermedia y la zona seca con ayuda de la herramienta de binarización y se cuantificaron las áreas de cada zona. Finalmente, se calcularon las áreas relativas en cada tiempo, teniendo en cuenta el área superficial inicial de las películas.

Este procedimiento se realizó para películas de diferentes tamaños de sustratos: grandes (20cm x 18cm), medianos (6cm x 8cm) y pequeños (7,6cm x 2,6 cm).

2.2.2 Microscopía óptica

Con el fin, de observar microscópicamente el avance del frente de secado horizontal, se realizó el procedimiento que se describe a continuación: Primero, se hicieron curvas de secado para laminillas de microscopio (7,6 cm x 2,6 cm) con las dispersiones y sus mezclas. Con los datos de las curvas, se obtuvieron los tiempos de finalización de cada etapa para las dispersiones bajo las condiciones de 20°C-40%RH y 20°C-60%RH. No obstante, bajo las condiciones de 20°C-40%RH, el secado es rápido y no fue posible observar en detalle los frentes de secado. Posteriormente, con las películas a diferentes tiempos de secado bajo las condiciones de 20°C-60%RH, se tomaron las microfotografías en el microscopio BX53M Olympus bajo condiciones ambientales.

Se usó el lente de magnificación 4X y con luz reflejada y se tomaron las imágenes de los bordes y el centro de las películas a una longitud aproximada entre los 1,5 cm a 2,1 cm del borde superior de la película.

2.2.3 Análisis de color

Las zonas intermedias y húmedas en las microfotografías se diferenciaron por medio de las tonalidades de blancos, a través de los valores de L^* , a^* y b^* correspondientes al modelo cromático CIELAB. Para definir el color de la imagen, este modelo incorpora parámetros como luminosidad (L), la tendencia entre rojo y verde (a^*) y su predisposición al amarillo o al azul (b^*). Sumado a esto, es posible calcular la saturación o croma del color con los parámetros a^* y b^* (Fairchild, 2013). Por lo general, este modelo se representa en tres dimensiones, pero en algunas ocasiones es posible representarlo como en la figura 2-3 para facilitar la interpretación de los parámetros.

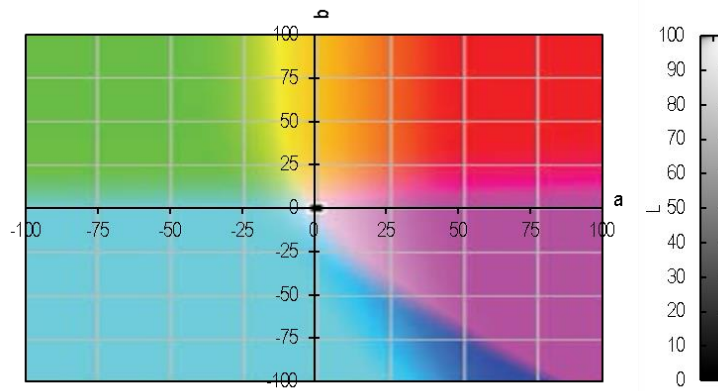


Figura 2- 3. Representación del modelo CIE Lab en las coordenadas a*,b* y L*

Las microfotografías analizadas por el modelo CIE Lab, se obtuvieron usando luz blanca y con la misma intensidad ($L^* \approx 73$), con el fin de evitar cambios de tono por diferencias lumínicas externas. Con las imágenes obtenidas, se procedió a utilizar la herramienta gotero del programa Photoshop ® 21.0.2.57, el cual es capaz de dar el valor de las coordenadas L^* , a^* y b^* CIE Lab D50 de la imagen en cuestión. Por último, se calculó el valor de Croma usando la ecuación 2.1 (Choudhury, 2014).

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \tag{2.1}$$

2.2.4 Viscosidad de corte cero

Para la viscosidad de corte cero se utilizó el reómetro Bohlin C-VOR (Malvern Instruments) con el sistema de control de temperatura Peltier y la geometría de Cono 4°-Plato (40mm). En el plato se agregaron aproximadamente 2 mL de la dispersión y se realizaron pruebas preliminares a temperaturas de 10°C, 20°C y 30°C para definir los parámetros del método. Después, teniendo en cuenta las pruebas, se definieron los parámetros que se encuentran en la Tabla 2-1. Cabe destacar que en la dispersión de menor tamaño (TME), se controlaron los esfuerzos cortantes, debido a que la viscosidad de corte 0 de dispersión se da velocidades de corte bajas fuera del rango del equipo (del orden de 10^{-6} - 10^{-5}).

Tabla 2- 1. Parámetros utilizados en el reómetro

Dispersión	Velocidad de corte (s^{-1})	Esfuerzo cortante (Pa)	Geometría	Tiempos de integración (s)	Temperatura (°C)
TME	-	1×10^{-2} a 10	Cono-plato	90	10 y 20
TMA y mezclas	$1,49 \times 10^{-4}$ a 100	-	4° /40mm		

En algunas ocasiones, la zona de viscosidad de corte cero no se observa con claridad en las curvas de viscosimetría. Por tal motivo, se ajustaron los datos experimentales en el modelo de Carreau-Yasuda para obtener la viscosidad de corte cero (ecuación 2.2) (Boudhani et al., 2009).

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + (k\dot{\gamma})^2)^n \quad (2.2)$$

Como se observa en la tabla 2-1, se usaron temperaturas de 10°C y 20°C, puesto que a 30°C la dispersión forma una película alrededor del cono y los datos que reporta el equipo son erróneos. Con el fin de obtener los datos a 30°C, se realiza la linealización de la ecuación de Arrhenius y se grafica $\ln \eta$ vs. $(1/T)$ para obtener los valores de las constantes C y Z (Ecuación 2.3 y 2.4). Finalmente, con los parámetros definidos, la viscosidad de corte cero a la temperatura de 30°C se calcula por medio de la ecuación 2.2 (Quintana et al., 2015).

$$\eta = C e^{Z/T} \quad (2.3)$$

$$\ln \eta = Z \left(\frac{1}{T} \right) + \ln C \quad (2.4)$$

2.2.5 Cálculo del número de presión capilar adimensional

Este número adimensional relaciona la presión máxima que tiene el lecho con la actual diferencial de presión de este. Al presentarse un valor cercano a la unidad, se dice que el lecho alcanza una diferencial de presión (P_{actual}) cercana a la máxima, lo cual disminuye el flujo de agua proveniente del centro y al evaporándose, el frente de secado avanza. Por otro lado, al encontrarse números mayores a la unidad, el delta de presión es pequeño y el flujo de agua se presentará durante el proceso de secado, haciendo que el frente horizontal avance lentamente. Para calcular el número adimensional de la presión capilar se usó la ecuación 2.5.

$$P_{cap} = \frac{20}{75} \left(\frac{3\gamma\eta_0}{E} \right)^{1/2} \left(\frac{R(1-\phi_m)^2}{\mu\phi_m^2 H} \right) \quad (2.5)$$

En el caso de las dispersiones monodispersas se calculó la presión máxima y la presión actual del lecho, por medio de la ecuación 2.6 y 2.7.

$$P_{max} = \frac{10\gamma}{R} \quad (2.6)$$

$$P_{actual} = \frac{P_{max}}{P_{cap}} \quad (2.7)$$

2.2.6 Análisis estadístico

El diseño experimental siguió los lineamientos presentados en el Capítulo 1 (Sección 1.3.2). Por otro lado, para las diferencias significativas entre tratamientos, inicialmente se efectuaron las pruebas de normalidad de los datos usando el test de Shapiro-Wilk y después se aplicó la prueba de homovarianza de Levene. Si estas dos pruebas arrojan valores mayores a $\alpha=0,05$, se procede a realizar el análisis de varianza ANOVA y posteriormente se aplican pruebas POST-HOC, como Bonferroni o Tuckey, que ayudan a analizar entre qué grupos hay diferencia.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Frentes de secado horizontal

Al analizar los tres tipos de tamaño de las películas, se encontró dos tipos de frente de secado: El primero que está relacionado con el menisco convexo (dispersión-vidrio) que va desde los bordes hacia el centro (Figura 2-4); tal y como lo mencionaron Chevalier et al. (1992). Este frente es el primordial y se presenta en todas las dispersiones sin excepción.

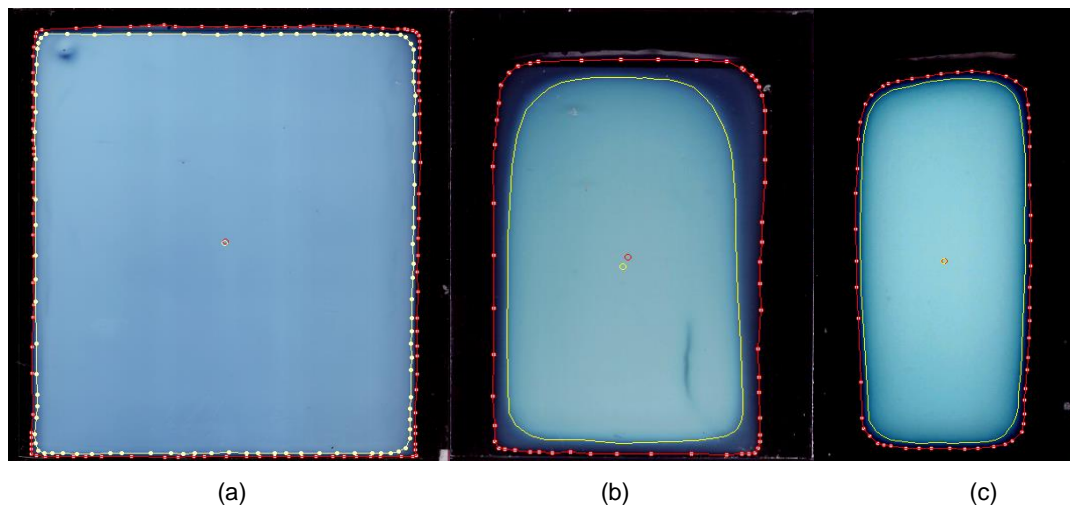


Figura 2- 4. Perfil horizontal de secado en las películas: (a) grandes Emuvinil VA 3511, (b) mediana TMA y (c) pequeña TMA. La zona húmeda va desde el centro hasta la línea amarilla y la zona intermedia entre las líneas roja y amarilla.

El segundo frente, se encontró al analizar las grietas o imperfecciones formadas en las películas de TMA y las mezclas con mayor contenido de esta (Figura 2-5). La presencia de estas imperfecciones provoca un nuevo frente de secado que es del tipo menisco cóncavo de Velev et al. (1993), donde el centro de la grieta presenta área seca y en su alrededor hay área intermedia a húmeda. A diferencia del menisco convexo, este frente es secundario y su avance no tiene influencia en el primer frente.

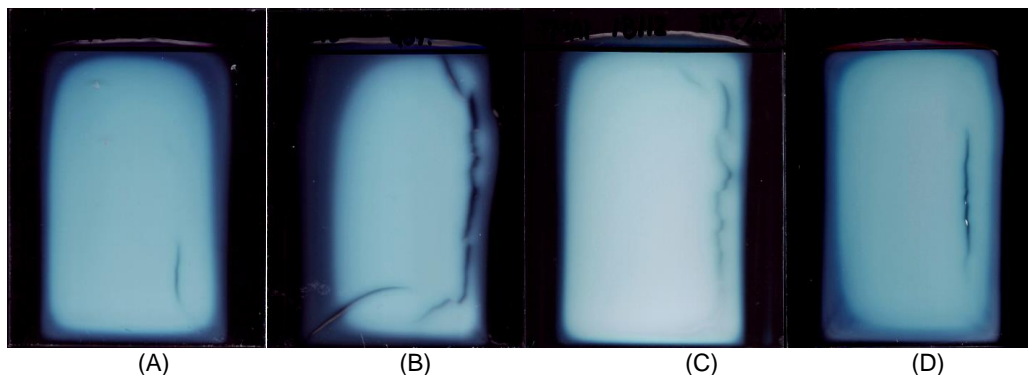


Figura 2- 5. Presencia de grietas y su frente de secado para la dispersión TMA: (A) 20°C-60%RH a los 50 minutos, (B) 20°C-40%RH a los 40 minutos , (C) 30°C-40%RH a los 20 minutos y (D) 30°C-60%RH a los 30 minutos

2.3.2 Disminución de área húmeda e intermedia

▪ Efecto de la temperatura y la humedad

Al igual que en la pérdida de peso y velocidad de evaporación de agua (Sección 1.4.2) , la temperatura y humedad del aire influye en el cambio de las áreas secas, húmedas e intermedias de la película. Por eso, al aumentar la temperatura se observa que el área húmeda disminuye y la intermedia aumenta más rápido (Figura 2-6); mientras que al aumentar la humedad se observa el efecto contrario. Este fenómeno sucede debido a la influencia de la humedad y la temperatura en la difusión de agua.

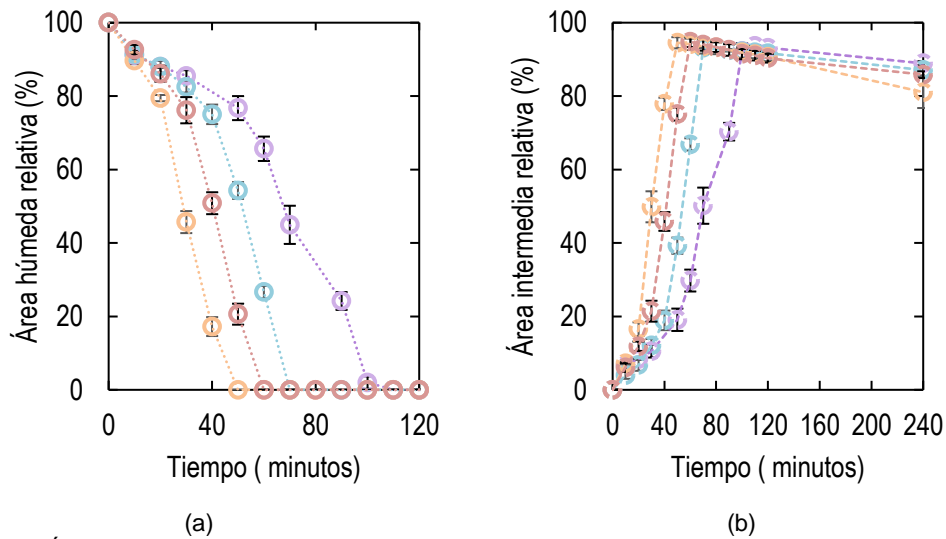


Figura 2- 6. Áreas transversales durante varios tiempos de secado para la dispersión TME (a) áreas húmedas bajo las condiciones de: 30°C-40%RH, 30°C-60%RH, 20°C-40%RH, 20°C-60%RH y (b) áreas intermedias bajo las condiciones de: 30°C-40%RH, 30°C-60%RH, 20°C-40%RH, 20°C-60%RH.

▪ **Efecto de tamaño de partícula**

En las dispersiones se evidencian dos tipos de situaciones durante el curso del secado: la primera está relacionada con los tiempos en que las áreas húmedas e intermedias son iguales (tiempos de intercepción) y la segunda con las dispersiones que son mezclas.

En la primera situación se encontró que en la dispersión de menor tamaño (TME), los tiempos de intercepción suceden 10 o 20 minutos antes de la finalización de la primera etapa; mientras que en la dispersión TMA estos tiempos son mayores a los de la primera etapa (Tabla 2-2). Esto indica que la dispersión TME presenta una mayor área comprendida por zonas intermedias que por zonas húmedas en la finalización de la etapa a diferencia de TMA. No obstante, aunque la dispersión TME es más rápida en la disminución de área húmeda, el área seca es menor que la dispersión TMA en todas las condiciones ambientales, como se observa en la Tabla 2-2. Esto sugiere que el agua presente en la película de TME se encuentra en el lecho de partículas (área intermedia) y posiblemente esta dispersión tenga tiempos de apertura largos. Por último, es preciso mencionar que en este tipo de dispersiones la primera etapa termina, al llegar a un valor de área seca relativa mayor a 4,9% y 8,7% para TME y TMA, respectivamente.

Tabla 2- 2. Tiempos y áreas relativas de intercepción, áreas relativas húmedas, intermedias y secas para los tiempos de finalización de la primera etapa

Condiciones ambientales	Muestra	Tiempo (minutos)	área relativa en la intercepción	área húmeda relativa*	área intermedia relativa*	área seca relativa*	área húmeda e intermedia*
20°C-60%RH	TME	66,7±5,8	47,6±0,4	34,4±4,1	60,4±3,9	5,3±0,5	94,8±0,5
	TMA	78,6±1,9	44,6±1	59,8±1,6	32,4±1,4	8,7±0,1	92,2±1,5
20°C-40%RH	TME	52,1±0,3	46,8±0,1	51,9±0,8	41,7±0,7	6,4±0,2	93,7±0,2
	TMA	54,7±2,6	43,9±1,4	64,0±3,7	25,8±1,3	10,2±2,7	89,9±2,7
30°C-40%RH	TME	29,9±0,5	47,7±0,7	16,3±2	78,8±1,9	4,9±1,5	95,1±1,5
	TMA	39,7±0,7	45,7±0,1	45,0±1,6	46,3±1,5	8,6±0,1	91,4±0,1
30°C-60%RH	TME	40,3±1	48,3±0,5	23,8±1,7	71,9±0,6	4,3±1,2	95,7±1,2
	TMA	52,8±3,9	45,3±0,4	70,17±8,9	21,1±8,8	8,7±0,5	91,3±0,5

Nota. *en los tiempos de finalización de etapa para cada condición ambiental.

La segunda situación es cuando se emplean mezclas de las dispersiones. En esta ocasión, la intercepción de las áreas se da después de la finalización de la primera etapa, tal y como sucede con la dispersión de mayor tamaño. Sin embargo, bajo condiciones de 30°C-40%RH el intercepto se da cuando finaliza la primera etapa para las tres mezclas (Tabla 2-3). Cabe destacar que a medida que las condiciones propicien velocidades de evaporación altas, tanto la dispersión TME como 25TMA tendrán áreas húmedas significativamente menores, pero las áreas secas no avanzan de la misma manera que las otras dispersiones. Es viable que en estos casos se esté lejos de la presión máxima del lecho y las áreas intermedias queden continuamente con agua hasta el final del secado.

Tabla 2- 3. Tiempos y áreas relativas de intercepción, áreas relativas húmedas, intermedias y secas para los tiempos de finalización de la primera etapa

Condición ambiental	Muestra	Tiempo (minutos)	área relativa en la intercepción	área húmeda relativa*	área intermedia relativa*	área seca relativa*	área húmeda e intermedia*
20°C-60%RH	25TMA	82,9±1,6	46,±0,6	50,7±3	41,9±2,7	8,5±1	92,7±1
	50TMA	84,9±2,4	45,8±0,5	50,9±1,5	40,8±2,3	8,2±0,9	91,8±0,9
	75TMA	86,7±1,5	43,9±0,9	53,4±1,9	35,5±0,3	11,1±1,9	88,9±1,9
20°C-40%RH	25TMA	66,8±6	45,1±1,1	63,7±1,1	28,1±1,9	8,2±1,9	91,8±2
	50TMA	61,5±1,4	49±2,1	70,7±4,4	23,3±3,8	6±2,4	94±2,4
	75TMA	56,6±2,3	44,7±0,8	68,6±2,1	23,7±1,8	7,8±1,5	92,3±1,5
30°C-40%RH	25TMA	39,3±1	47±1,7	17,6±2	76,8±1,6	5,7±0,6	94,4±0,6
	50TMA	39,2±1,2	45±0,6	43,2±3	46,6±2,4	10,2±1,3	89,9±1,3
	75TMA	40,5±0,2	45±1	46,2±1,2	44±0,9	9,8±2	90,2±2
30°C-60%RH	25TMA	46,5±3,9	47,6±0,5	40,8±7,1	54,4±8	4,8±0,9	95,2±0,9
	50TMA	47,7±2	46,6±0,7	65,3±6,1	29±5	5,7±1,5	94,3±1,5
	75TMA	47,9±2,3	45,9±0,9	59,4±4,1	32,9±2,4	7,7±1,8	92,3±1,8

2.3.3 Microscopías y frente de secado en películas pequeñas

A diferencia de las películas medianas, las películas pequeñas presentan la intercepción de las áreas húmedas e intermedias aproximadamente a los 50 minutos. No hay diferencias estadísticas notables para las dispersiones monodispersas y sus mezclas. Dado que, para el tiempo de finalización de la primera etapa todas las muestras presentan áreas relativas intermedias, como se observa en la figura 2-7. Posiblemente esto se deba a que son áreas más pequeñas, con una velocidad de evaporación similar a las películas medianas, lo que disminuye el efecto del tamaño de partícula en el cambio de las áreas relativas intermedia y húmeda.

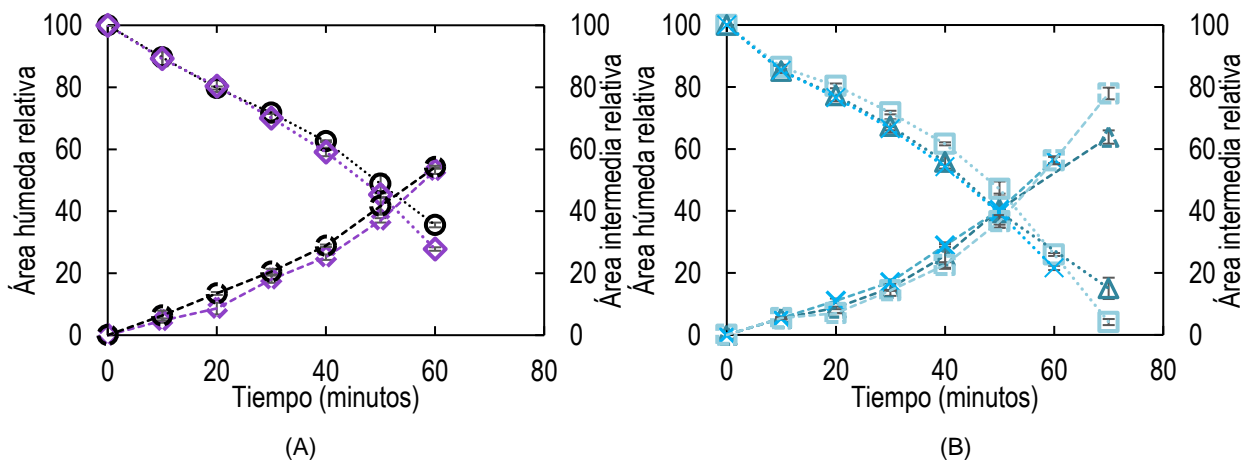


Figura 2- 7. Áreas transversales durante varios tiempos de secado: (A) dispersión TME: ○ área húmeda relativa, ◐ área intermedia relativa y dispersión TMA: ◊ área húmeda relativa, ◑ área intermedia relativa. (B) dispersión 25TMA: □ área húmeda relativa, ◒ área intermedia relativa; dispersión 50TMA: ▲ área húmeda relativa, ◓ área intermedia relativa y ; dispersión 75TMA: × área húmeda relativa, ◔ área intermedia relativa

Si se observan microscópicamente estas áreas y sus cambios durante el secado, se presentan dos tipos de sucesos: uno en los bordes y otro en el centro de la película.

(I) Bordes de la película: De acuerdo con el análisis de imagen, se encontró que progresivamente los bordes se van secándose. La dispersión de mayor tamaño y sus mezclas presentan valores cercanos al 20% en área seca relativa al finalizar la primera etapa de secado (Figura 2-8A). Cabe resaltar que al igual que en las películas medianas, la dispersión TME comprende una menor área seca relativa a los 60 minutos, de 10% y 5,3% en películas pequeñas y medianas, respectivamente. No obstante, en las microfotografías el avance de película seca en estas zonas es de aproximadamente 300 μm a 1200 μm a los 60 minutos, como se observa en la Figura 2-8B. El resto de la imagen presenta áreas más oscuras con respecto a las zonas intermedias ($L^* < 50$), con una saturación de color menor que en las zonas húmedas ($C^* < 25$) que corresponden a

sectores donde hay película con poca agua remanente. De acuerdo con lo anterior, es posible afirmar que el área seca determinada en la observación macro comprende dos zonas: una totalmente seca y otra con poca concentración de agua.

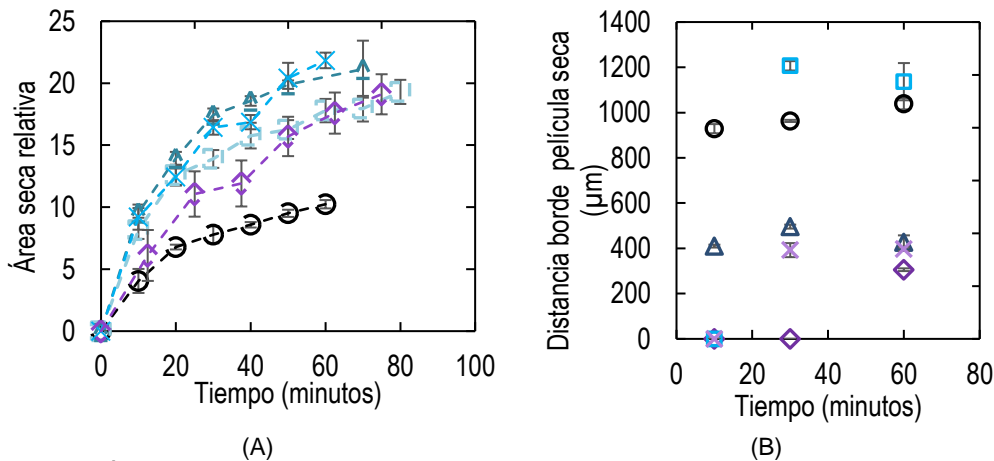


Figura 2- 8. (A) Áreas trasversales secas relativas durante varios tiempos de secado: dispersión TME \circ , TMA \triangle , .25TMA \square , .50TMA \blacktriangle y 75TMA \times (B) Distancia de película seca desde el borde: dispersión TME \circ , TMA \triangle , .25TMA \square , .50TMA \blacktriangle y 75TMA \times .

Por otro lado, al comparar las distancias de película y las áreas secas de todas las dispersiones, se puede evidenciar que los bordes en esta primera etapa tienen agua remanente e indica que los tiempos de apertura pueden ser largos. Esto puede causar que, en su aplicación en pinturas, que al aplicar otra capa no se formen parches o remiendos entre las películas.

(II) Centro: Las zonas húmedas centrales se caracterizan por tener un color blanco azulado inicial que empieza a perder saturación y cambia de color durante el proceso de secado. Esto se puede observar en la Figura 2-9A, donde la dispersión TME pasa de tener al principio una saturación de 30 a aproximadamente 20 y de un color blanco azulado a uno blanco violeta a los 60 minutos. Lo que indica que la zona húmeda también se está secando, aunque no a la misma velocidad de los bordes. Por lo tanto, es posible que se tengan dos frentes de secado horizontal-vertical, donde predomina el horizontal y las partículas dentro de la película se acumulen en los bordes, formando el lecho empacado y en la interfase agua-aire por su número de Peclet (Figura 2-9C). Este comportamiento concuerda con la investigación de Huang (2018), quien por medio de tomografías a diferentes tiempos de secado encontró empaquetamiento vertical y horizontal de las partículas, que retiene agua al interior de la película.

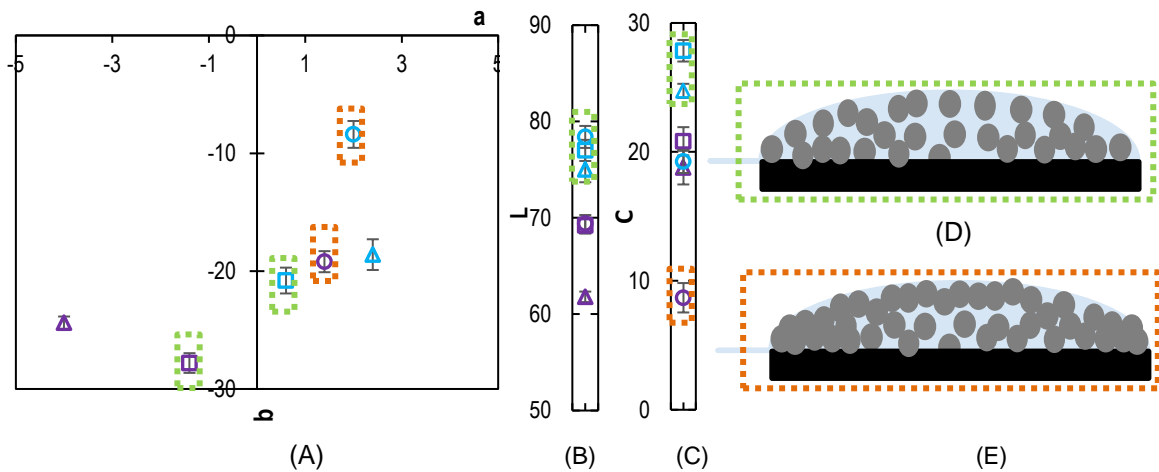


Figura 2- 9. Modelo de CIE Lab (A) posición de color en las coordenadas a^* y b^* , (B) eje de luminosidad para el color y (C) saturación del color en el centro de las dispersiones: TME a tiempos de \square 10 minutos, \triangle 30 minutos y \circ 60 minutos. TMA a tiempos de \square 10 minutos, \triangle 30 minutos y \circ 60 minutos. (D) distribución de las partículas en el tiempo inicial de secado y (E) distribución de las partículas con frente horizontal-vertical a tiempos avanzados del secado.

2.3.4 Viscosidad de corte cero

Los datos de la viscosidad de corte cero de las dispersiones y sus mezclas se encuentran en la Tabla 2-4, donde se evidencian diferencias notorias entre la viscosidad de las dispersiones con cada rango de temperatura empleada.

Tabla 2- 4. Tiempos y áreas relativas de intercepción, áreas relativas húmedas, intermedias y secas para los tiempos de finalización de la primera etapa.

Muestra	Viscosidad (Pa s)		Viscosidad (Pa s)	
	10°C*	20°C*	20°C*	30°C*
TME	2.517	10.274	38.242	
25TMA	52,6	183,8	591,9	
50TMA	3,9	10,5	26,5	
75TMA	2,3	4,5	8,4	
TMA	4,3	7,7	13,2	

Nota. * valores extrapolados con la Ec. de Arrhenius y • valores ajustados a los experimentales.

Las diferencias se pueden explicar debido a la influencia del tamaño de partícula en la viscosidad de dispersiones poliméricas acuosas. Por ejemplo, si se tienen dos dispersiones de diferente tamaño, pero con el mismo porcentaje de sólidos, la dispersión de menor tamaño tendrá más cantidad de partículas, lo que aumenta la probabilidad de la interacción partícula- partícula. Al suceder esto, la resistencia a fluir del material es mayor, puesto que estas partículas al tener la misma carga, tienden a repelerse en sus interacciones cuando las velocidades de corte son bajas (Carrington & Hill, 2006). Por esta razón, la dispersión TME es 1.300 más viscosa que la dispersión TMA a 20°C.

En el caso de las mezclas la presencia de partículas grandes y pequeñas en la dispersión, generan la caída de la viscosidad con respecto a su contraparte monodispersa, como sucede con la dispersión 75TMA con TMA o las mezclas con TME. La razón de este cambio es porque al presentarse variedad de tamaños en las partículas, es más fácil la movilidad de estas, puesto que las más pequeñas pueden desplazarse por los espacios dejados por las partículas de mayor tamaño, haciendo que puedan empaquetarse mejor y fluir sin tanta resistencia como las dispersiones monodispersas (Duffy, 2015).

2.3.5 Número de presión capilar adimensional

El modelo de la presión capilar adimensional explica los resultados obtenidos en los resultados del análisis de imagen y microscopía. Como se presenta en la Figura 2-10, todas las dispersiones tienen un número adimensional mayor a la unidad, indicando que no se alcanza la presión capilar máxima del lecho y, por lo tanto, los tiempos de apertura de las películas son largos. Por este motivo, todos los resultados en la primera etapa muestran que el área seca de las películas no superaba el 10% o el 20% para las películas medianas y pequeñas, respectivamente.

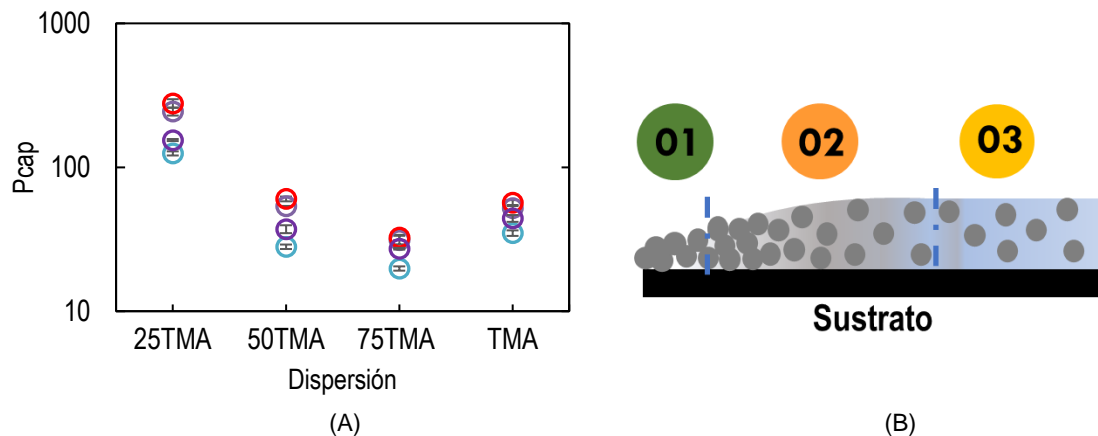


Figura 2- 10. (A) Número adimensional de presión capilar para todas las dispersiones bajo las condiciones de: ● 20°C-60%RH, ○ 20°C-40%RH, ● 30°C-60%RH, ○ 30°C-40%RH. (B) Modelo de frente de secado durante tiempos avanzados de secado de acuerdo con la presión capilar adimensional.

Aunque todas las dispersiones tienen número adimensional mayor a uno, al comparar las dispersiones y el tamaño de las películas se puede concluir que:

(I) En dispersiones monodispersas, a medida que aumenta el tamaño de partícula, es factible que sus tiempos de apertura disminuyan. Esto se comprobó en las áreas secas

relativas que se obtuvieron en la sección 2.4.2 y 2.4.3, donde la dispersión TME a los 60 minutos solo tenía el 10% y 5,3% de área seca; mientras que TMA constaba del 18% y 8,7% a 20°C-60%RH en películas pequeñas y medianas, respectivamente. La razón de esto es que, en un lecho formado con partículas de menor tamaño, se tienen presiones capilares máximas más grandes que las de un lecho con partículas de mayor tamaño, como se presenta en la Tabla 2-5. En el caso de TME y TMA, las presiones alcanzadas en el lecho no son suficientes para frenar el flujo proveniente de la zona húmeda central. No obstante, si se observan los valores de la presión de la zona compactada estos son mayores al tener un mayor tamaño de partícula. Adicionalmente, estas diferencias en la presión del lecho entre las dispersiones generan que para el minuto 240 de secado, la dispersión de mayor tamaño tenga áreas secas relativas mayores que la dispersión TME en todas las condiciones ambientales.

Tabla 2- 5. Presión máxima capilar, presión en el lecho para las dispersiones y áreas secas relativas para las dispersiones TME y TMA.

Condiciones	Dispersión	P_{cap} máxima (Pa)	ΔP característica del lecho (Pa)	Área seca relativa a 240 minutos (%)
20°C-40%RH	TME	$1,07 \times 10^7$	$1,57 \times 10^4$	$12,9 \pm 1,4$
	TMA	$6,41 \times 10^6$	$1,84 \times 10^5$	$37,7 \pm 3,2$
20°C-60%RH	TME	$1,07 \times 10^7$	$1,19 \times 10^4$	$11,1 \pm 0,6$
	TMA	$6,41 \times 10^6$	$1,45 \times 10^5$	$21,1 \pm 2,9$
30°C-40%RH	TME	$1,05 \times 10^7$	$7,01 \times 10^3$	$18,9 \pm 4,3$
	TMA	$6,28 \times 10^6$	$1,20 \times 10^5$	$42 \pm 3,8$
30°C-60%RH	TME	$1,05 \times 10^7$	$6,13 \times 10^3$	$14,2 \pm 0,9$
	TMA	$6,28 \times 10^6$	$1,10 \times 10^5$	$21,8 \pm 4,4$

Finalmente, al comparar las condiciones de secado se encontró que a 20°C-40%RH y 30°C-40%RH se presentan las caídas de presión característica en el lecho de mayor valor en las dos dispersiones y están más cercanas a alcanzar la presión máxima capilar. Además, bajo estas condiciones se encuentran las áreas secas relativas con más tamaño, por lo que la dispersión TMA presenta un mayor avance de la zona seca, pero este valor no supera el 50%. Lo cual es congruente con los tiempos largos de apertura predichos por el modelo de la presión capilar adimensional.

(II) En mezclas se evidencia números adimensionales capilares lejanos a la unidad. No obstante, las mezclas 50TMA y 75TMA presentan una disminución en el número adimensional capilar con respecto a la dispersión TMA, como se observa en la Tabla 2-6.

Esto hace notable la influencia de la viscosidad en el modelo de presión capilar adimensional.

Tabla 2- 6. Presión capilar adimensional y áreas secas relativas para las mezclas 25TMA, 50TMA y 75TMA.

Condiciones	Dispersión	P_{cap} adimensional	Área seca relativa a 240 minutos (%)
20°C-40%RH	25TMA	124,9±4,1	13,80±0,37
	50TMA	28,05±1	21,98±6,16
	75TMA	19,81±0,68	25,7±1,97
20°C-60%RH	25TMA	154,64±2,55	13,73±1,53
	50TMA	37,2±2,34	15,47±1,59
	75TMA	27,19±0,39	17,97±1,16
30°C-40%RH	25TMA	244,4±1,56	17,74±2,8
	50TMA	53,61±0,27	36,47±2,21
	75TMA	31,28±2,14	44,79±3,73
30°C-60%RH	25TMA	278,06±1,9	11,38±0,25
	50TMA	60,31±2,32	17,65±1,37
	75TMA	32,54±1,40	20,76±2,48

Al igual que en las dispersiones monodispersas, las áreas secas relativas de las mezclas concuerdan con su número adimensional de presión capilar. Por ejemplo, la dispersión 25TMA, cuyo número es el mayor de las mezclas, tiene la menor área seca al finalizar los 240 minutos bajo cualquier condición de secado; mientras que la dispersión 75TMA tiene mayor área seca y menor número adimensional. Sin embargo, aunque 75TMA tiene menor número adimensional que TMA, sus áreas secas relativas son significativamente menores bajo la mayoría de las condiciones ambientales.

2.4 Conclusiones

De acuerdo con los resultados y los análisis presentados en este capítulo, se puede concluir que:

- Las películas realizadas en el vidrio cuentan con un perfil de secado horizontal de bordes a centro, debido a la formación del menisco convexo entre el sustrato y la dispersión, como lo mencionó Chevalier et al. (1992). No obstante, si se presenta la formación de grietas en la película, el perfil horizontal partirá de centro a bordes, cumpliendo con lo observado en el menisco cóncavo de Velev et al. (1993).
- La viscosidad de dispersiones poliméricas acuosas monodispersas se ve influenciada por el tamaño de partícula. En el caso de la dispersión TME, al tener un tamaño de partícula

menor, presenta una mayor probabilidad de la interacción partícula- partícula, aumentando así su viscosidad con velocidades de corte bajas. Esto causa que la viscosidad de corte cero sea 1.300 veces más viscosa que la dispersión TMA a 20°C.

- Las mezclas de partículas afectan la viscosidad disminuyendo la de sus contrapartes monodispersas. La razón es que, al presentarse variedad de tamaños en las partículas, es más fácil su ordenamiento y movilidad, provocando que pueda fluir sin tanta resistencia como en las dispersiones monodispersas.
- Todas las dispersiones empleadas en el estudio presentan tiempos de apertura largos ($P_{cap} \gg 1$), lo que concuerda con el área seca relativa de las películas. No obstante, a medida que disminuye el tamaño de partícula, se encuentran menores caídas de presión característica en el lecho que en la dispersión de mayor tamaño. Esto genera que las áreas relativas secas sean mayores en TMA que en TME en todos los tiempos de secado.
- En el secado se presentan dos tipos de perfiles: Horizontal y vertical en las dispersiones poliméricas acuosas de acuerdo con el análisis de Imagen. Por tal motivo, la acumulación de partículas se presenta en la interfase agua-aire y en la zona de compactación de los bordes, por lo que retiene el agua dentro de la película. No obstante, debido a su extensión longitudinal, el perfil predominante es el horizontal.

3. Capítulo 3 Segunda fase de secado: compactación, deformación de partículas y formación de grietas

La formación de película en dispersiones poliméricas acuosas comprende tres etapas: (I) la evaporación lineal del solvente, (II) compactación y deformación partículas e (III) interdifusión de las cadenas poliméricas. La segunda etapa es un proceso complejo que va desde la compactación de partículas hasta su deformación. Investigadores como Weerakkody,(2009), Keddie y L. Routh, (2010) mencionan que esta etapa se puede presentar durante la transición de la primera etapa a la segunda fase de secado. Sin embargo, para comprender esta etapa a cabalidad se mencionan por separado la compactación y la deformación.

Durante la primera etapa de secado, la compactación de las partículas se da a medida que se evapora el agua de la película, formando sectores de lechos empacados tanto en el perfil de secado vertical como en el horizontal (capítulos 1 y 2). Después de esto, las partículas procederán a deformarse en una estructura de panal de abejas, por diversos mecanismos que se presentan en la película (Weerakkody, 2009). Estos mecanismos tienen una fuerza motriz, que debe superar la respuesta viscoelástica de las partículas para deformarlas. Actualmente, se han definido cinco mecanismos de deformación: Sinterizado en húmedo, sinterizado en seco, deformación por presión capilar, frente de agua remanente y deformación de Sheetz (Y. Liu, 2015), que se explican en la Tabla 3-1.

Tabla 3- 1. Mecanismos de deformación de partícula

Mecanismo	Fuerza motriz	Características	Representación
Sinterizado en húmedo	Tensión interfacial polímero-agua	<ul style="list-style-type: none"> Las partículas se deforman en presencia de agua. La deformación se presenta antes de que se evapore el agua. 	
Sinterizado en seco	Tensión superficial Polímero-aire	<ul style="list-style-type: none"> Las partículas se deforman en presencia del aire. La deformación se presenta después de que se evapore el agua. Es característico de polímeros rígidos o con un Tg alto. 	
Deformación capilar	Tensión interfacial agua-aire-polímero: Meniscos de agua	<ul style="list-style-type: none"> Las partículas con el agua y el aire forman meniscos cóncavos en la superficie La presión capilar de los meniscos tiene que superar el módulo de corte. 	
Frente de agua en retroceso	Menisco de agua y Tensión superficial Polímero-aire	<ul style="list-style-type: none"> Empieza con el mecanismo capilar, pero la presión capilar alcanzada no es suficiente para deformarlas totalmente, así que, al evaporarse el agua, el sinterizado en seco termina el proceso. 	
Deformación Sheetz	Difusión de agua	<ul style="list-style-type: none"> Se encuentra una película en la interfase agua-aire. Se presenta una fuerza compresiva normal en la película por el agua que se quiere difundir. Así mismo, la película comprime las partículas por debajo de ella deformándolas. 	

Al igual que los sucesos de la primera etapa, el mecanismo de deformación de una dispersión depende de las condiciones de secado y las características del polímero. La temperatura, el tamaño de partícula y las propiedades del polímero son predominantes para definir si hay deformación y cómo sería. En el caso de la temperatura, esta influye directamente sobre la viscosidad del polímero y en sus módulos elásticos-viscosos. Por tal motivo, al aumentarla, tanto la viscosidad como los módulos disminuyen, lo cual hace más fácil la deformación y pueden presentarse los mecanismos de sinterizado en húmedo o capilar (Keddie & L. Routh, 2010). Debido a su importancia, en el ámbito científico se ha denominado la temperatura crítica en donde las partículas se deforman como MFFT. Si la temperatura de secado está por debajo de la MFFT, se obtendrá una película porosa y mecánicamente débil sin coalescencia de partículas (Islam et al., 2012). Por otro lado, en el caso del tamaño de partícula, la deformación es más sencilla a medida que el tamaño disminuye. Esto se debe a que la presión motriz es inversamente proporcional al tamaño

de la partícula. Un ejemplo de esto es la presión capilar presente en el mecanismo por capilaridad, donde se alcanza una mayor presión máxima en dispersiones de menor tamaño que en las de mayor tamaño (Keddie & L. Routh, 2010). Sumado a esto, en la investigación de Jensen y Morgan (1991) se encontró que la temperatura mínima de formación de película es menor a medida que el tamaño de partícula disminuye, lo cual se relaciona con las fuerzas motoras.

Además de estudiar los mecanismos de deformación, otro de los fenómenos que es de interés industrial es la formación de grietas o imperfecciones en las películas, puesto que, la presencia de estas causa que la película sea débil mecánicamente y las propiedades de barrera también se vean afectadas. En la actualidad, se sabe que las grietas se pueden originar por diferentes factores como las características del sustrato, el espesor de la película, la temperatura del medio y las características del polímero (Routh, 2013).

Con el fin de conocer la influencia del tamaño de partícula y las condiciones ambientales en la deformación y la formación de grietas, en este capítulo se determinaron los mecanismos y las causas de las grietas bajo diferentes condiciones en dispersiones poliméricas acuosas monodispersas (136nm y 227nm) y sus mezclas. Para esto, se obtuvo la viscosidad compleja a bajas frecuencias y se utilizó el modelo de mapeo R&R. En cuanto a las grietas, se realizó un estudio bajo las condiciones de 20°C-60%RH cambiando el sustrato, el espesor de la película y finalmente se hizo un análisis termogravimétrico.

3.1 Materiales

Se emplearon tres tipos de sustratos: dos para evaluar la formación de grietas y uno para la reología del polímero. Los dos primeros son láminas de vidrio y acrílico de 6cm x 8cm con un espesor de 3mm; mientras que para la reología se usó un molde circular de acrílico de 2,5cm de diámetro y 1 mm de altura, con un fondo removible de una película de acetato. El resto de los materiales e insumos empleados en este capítulo son los mismos del capítulo uno (Ver sección 1.1).

3.2 Metodología

3.2.1 Mecanismos de deformación

Los mecanismos de deformación se determinaron por medio del modelo de mapeo R&R. Este modelo se caracteriza por tener en cuenta dos números adimensionales: el número de Pécelet (sección 1.3.3) y el número λ . Este último determina el tipo de deformación en las partículas durante el proceso de secado y relaciona el tiempo de deformación con el tiempo característico de evaporación (Ecuación 3.1). Dependiendo del valor de λ , se definen los mecanismos de deformación, tal como se encuentra en la tabla 3-2.

$$\lambda = \frac{\eta_p RE}{\gamma H} \tag{3.1}$$

Tabla 3- 2. Valor de λ y sus mecanismos de deformación de partícula.

Mecanismo	Valor de λ	Significado
Sinterizado en húmedo	$\lambda < 1$	La deformación de las partículas ocurre antes de que el agua se evapore totalmente.
Deformación capilar	$1 < \lambda < 100$	La presión capilar logra vencer la tensión de cizallamiento.
Frente de retroceso de agua	$100 < \lambda < 10^4$	La deformación de las partículas se da después de que la mayoría de agua se evapora y el agua remanente con aire deforme las partículas.
Sinterizado en seco	$\lambda > 10^4$	Los tiempos de evaporación de agua son cortos con respecto a los tiempos necesarios para deformar las partículas

Lo primero que se realizó fue calcular el número λ teniendo en cuenta la ecuación 3.1. Posteriormente, se graficó λ vs. Pe (Figura 3-1) con los resultados obtenidos en la sección 1.3.3, con el fin de confirmar el mecanismo de deformación y si hay formación de piel o piel parcial.

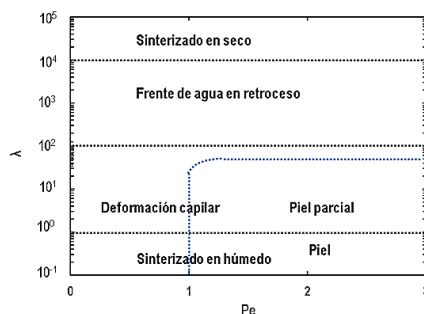


Figura 3- 1. Modelo de mapeo R&R para los mecanismos de deformación en dispersiones poliméricas.

▪ **Viscosidad de corte cero del polímero**

Para obtener la viscosidad de corte cero del polímero, se dejó secar dispersión polimérica en los moldes de acrílico durante 7 días bajo las condiciones ambientales del laboratorio (aproximadamente 23°C-50%RH). Posteriormente, se desprenden las películas del molde y se empezaron a hacer las pruebas oscilatorias en el reómetro Bohlin C-VOR (Malvern Instruments) con el sistema de control de temperatura ETC y la geometría de Plato-Plato (25mm). En estas pruebas, primero se realizó un barrido de amplitud con el objetivo de encontrar el valor de la deformación en el límite de viscoelasticidad lineal y después con esa deformación se hizo un barrido de frecuencia angular de 0,1 a 100 rad/s. Cabe mencionar que estas pruebas se realizaron bajo diferentes condiciones de temperatura que van desde 20°C hasta 180°C y se hizo un análisis termogravimétrico al polímero para asegurarse de que no hay degradación por temperatura en el rango de medición.

Finalmente, con los resultados se realizó una superposición de temperatura-frecuencia con la ecuación de William-Landel-Ferry (WLF) usando el software Bohlin R6.40.5.27, con el objetivo de obtener la viscosidad compleja a frecuencias bajas (Ecuación 3.2). Cabe mencionar que para determinar la viscosidad a frecuencias bajas se utilizó la regla de Cox-Merz.

$$\text{Log} \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right) = \text{Log} a_T = \frac{-C_1 (T-T_s)}{C_2+(T-T_s)} \quad (3.2)$$

▪ **Análisis termogravimétrico**

La temperatura de degradación del polímero se obtuvo por medio de un análisis termogravimétrico en el TGA1 (METTLER TOLEDO). En la prueba se utilizó una muestra de 5,14 mg y se programó una rampa de 10 K/min, empezando con una temperatura de 30°C y culminando en 1000°C, bajo una atmosfera de nitrógeno. Finalmente, con el software STARe V.11 se consiguió la temperatura de degradación del polímero.

3.2.2 Diferencias en la segunda fase del secado

El inicio de la segunda fase de secado y los mecanismos de deformación pueden estar relacionados como se ha mencionado en la literatura. Al conocer los mecanismos, se puede observar el efecto en las dispersiones bajo las condiciones ambientales investigadas. Por esta razón, se determinaron las diferencias de contenido de humedad, por medio del análisis

estadístico de varianza ANOVA y posteriormente se aplicaron las pruebas POST-HOC, como Bonferroni o Tuckey.

3.2.3 Formación de grietas

Con el fin de estudiar la formación de grietas en la dispersión de mayor tamaño, se realizaron diferentes análisis: En el primero, se usaron las imágenes de las películas obtenidas bajo las condiciones ambientales de 20°C-40%RH, 20°C-60%RH, 30°C-40%RH y 30°C-60%RH. En el segundo, se realizaron curvas de secado en diferentes sustratos con diferentes espesores usando la dispersión TMA. El último se hizo una caracterización térmica del polímero y se relacionó la tensión superficial de la dispersión con la energía libre de los dos sustratos.

▪ Análisis de imagen

Este análisis se realizó con las imágenes obtenidas en las curvas del Capítulo 1 para todas las dispersiones, empleando el software Digimizer. En este caso, se analizaron los tiempos iniciales de formación de grieta y longitud de esta al final del secado. Cabe mencionar que al igual que en la sección 2.2.1, se realizó la calibración de un centímetro con los pixeles (118,500px-cm) y después se corrigió el brillo-contraste para mejorar la visión de las grietas en las películas.

▪ Curvas de secado y velocidad de evaporación de agua

Estas curvas tienen como función evaluar el efecto del espesor y el sustrato en la formación de grietas en la dispersión TMA. Para comenzar se hicieron curvas de secado en dos tipos de sustrato (vidrio y acrílico) bajo las condiciones de 20°C-60%RH y con velocidad del viento de 1m/s, siguiendo el mismo procedimiento de la sección 1.2.2. No obstante, se cambia el espesor húmedo de la película a 25 y 40 mils usando solo la dispersión TMA. Por otro lado, se calculan los tiempos de finalización y velocidades de evaporación de agua como en la sección 1.2.3.

▪ Análisis DSC

Una de las características que se debe analizar para las grietas es la temperatura de transición vítrea. Para ello, se realizó un análisis diferencial de calor en un DSC1 (METTLER TOLEDO) de las películas secas obtenidas en las curvas de secado. Se utilizó

una muestra de 5mg y se programó una rampa de 10 K/min, con tres corridas: (I) -50°C hasta 100°C, (II) 100°C a -50°C y (III) -50°C a 100°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Finalmente, con los datos y el software STARe V.11 se obtuvo la temperatura de transición vítrea para cada una de las películas secas de las dispersiones.

▪ Tensión superficial

La tensión superficial se hizo en un Tensiómetro óptico Kruss DSA 25E, Pendant drop de Andercol S.A. El método de gota colgante se caracteriza por usar una gota suspendida de una aguja en el aire y dependiendo de la forma que tenga la gota se deduce la relación entre la tensión superficial y la gravedad. Por tal motivo, la tensión superficial se calcula a partir de la medición del radio de la curvatura de la gota colgante. En esta prueba se midieron 3 gotas de cada una de las dispersiones a 25°C.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Viscosidad a bajas frecuencias

El polímero bajo las condiciones de temperatura de 20°C y 30°C a frecuencias altas (1-100 rad/s), se encuentra en la región de transición, donde el módulo de pérdida G'' es mayor al módulo de almacenamiento G' (Figura 3-2) (Gupta, 2000). Esto provoca que las películas sean flexibles en vez de ser rígidas. A medida que disminuye la frecuencia angular, se puede observar que el material pasa a la zona de *plateau* o cauchosa en las frecuencias de (10^{-2} a 10^{-8}) y experimentalmente no se alcanza la zona terminal.

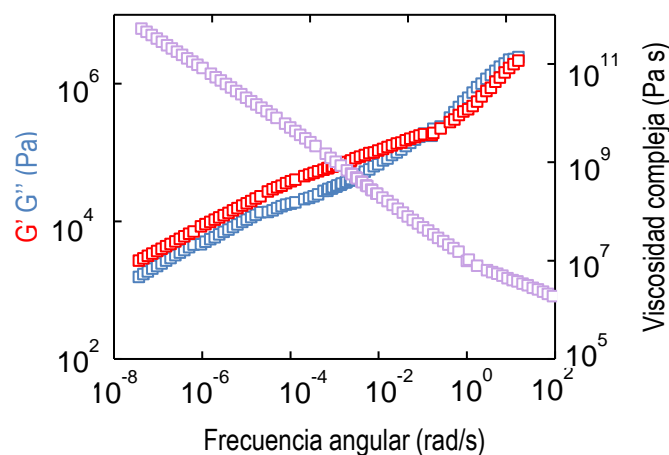


Figura 3- 2. Barrido de frecuencia con superposición tiempo temperatura para la película de las dispersiones a 20°C, ■ modulo elástico (G'), ■ modulo viscoso (G'') y ■ viscosidad compleja.

Los últimos datos obtenidos a frecuencias de 10^{-7} a 10^{-8} se realizaron a una temperatura de 180°C . Después de este valor no se corrieron más pruebas puesto que la muestra presentaba coloración amarilla-café, lo que podía indicar degradación del polímero. Así, la prueba de termogravimetría determinará que la temperatura de degradación es de 338°C . Por otro lado, de acuerdo con la superposición de temperatura-tiempo para el polímero a la frecuencia más baja ($3,71 \times 10^{-8}$ rad/s), se encontraron valores de $5,24 \times 10^{11}$ Pa s y $2,61 \times 10^{11}$ Pa s a las temperaturas de 20°C y 30°C , respectivamente. Esto concuerda con el comportamiento descrito por Keddie y L. Routh (2010), donde al aumentar la temperatura, disminuye la viscosidad del polímero, mientras que a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea, la viscosidad ronda en un valor de 10^{13} Pa s.

3.3.2 Mecanismos de deformación

El mecanismo predominante en las dispersiones poliméricas acuosas estudiadas es el de deformación capilar. Esto significa que la presión capilar presente en los meniscos es la suficiente para vencer la resistencia mecánica de estas partículas. Sumado a esto, es posible que en la interfase agua-aire se encuentre la formación de piel parcial durante el proceso de secado.

Por otro lado, si se comparan las condiciones ambientales entre sí, a medida que disminuye la temperatura es más difícil deformar la partícula. Esto se debe al efecto que tienen en la viscosidad y velocidad de evaporación de agua, debido a que los módulos del polímero y su viscosidad son mayores a temperaturas bajas. Por lo anterior, a 30°C se obtienen valores de λ menores que a 20°C (Figura 3-3a). En contraste, la humedad tiene un efecto explícito en la velocidad de evaporación de agua, puesto que a mayor humedad implica menor velocidad de agua y menor número λ . Esto se observa en la figura 3-3, donde a 20°C -60%RH se obtienen valores entre 30 y 60, mientras que a 20°C -40%RH va de 60 a 110, cambiando de mecanismo en algunas dispersiones.

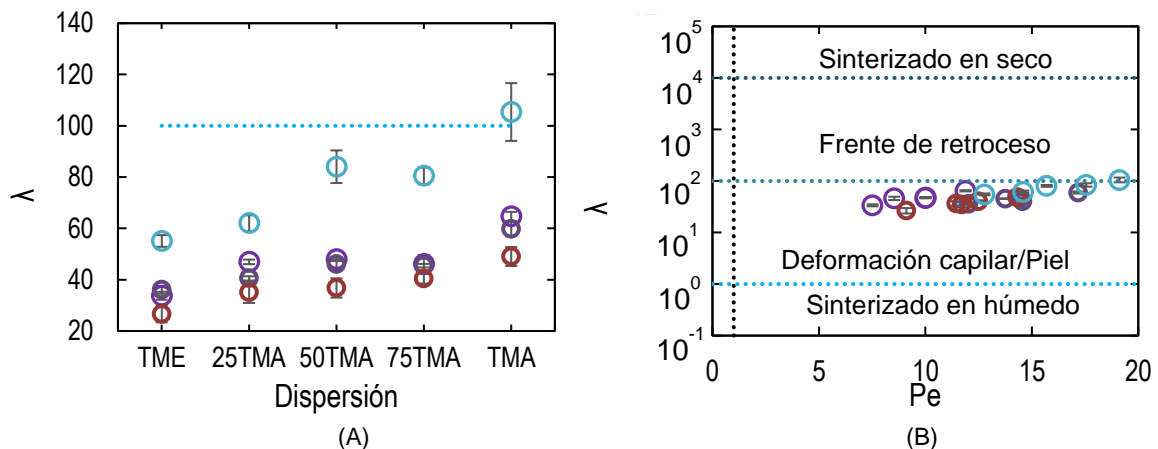


Figura 3- 3. (A) Mecanismos de deformación para las dispersiones poliméricas bajo las condiciones ambientales de: \circ 20°C-40%RH, \circ 20°C-60%RH, \circ 30°C-60%RH y \circ 30°C-40%RH. (B) Mapa R&R λ vs. Pe bajo las condiciones ambientales de: \circ 20°C-40%RH, \circ 20°C-60%RH, \circ 30°C-60%RH y \circ 30°C-40%RH

Ahora, cuando se comparan las dispersiones, la de menor tamaño tiene valores de λ menores que la dispersión TMA y en la condición de 20°C-40%RH se puede observar el cambio de mecanismo en la dispersión de mayor tamaño, la cual pasa de deformación capilar a frente de agua en retroceso (Figura 3-3a). Esto se debe a que la presión motriz es inversamente proporcional al tamaño de la partícula y provoca que la deformación sea más sencilla a medida que el tamaño disminuye (Keddie & L. Routh, 2010). En cuanto a las mezclas, no se presentan diferencias entre ellas en su número adimensional cuando las humedades son altas (60%RH), pero sí con las dispersiones monodispersas. Con humedades bajas, las diferencias generales entre las mezclas se dan en 25TMA con 75TMA y 50TMA con 25TMA. Finalmente, teniendo en cuenta el modelo de mapa R&R se confirma la formación de una piel parcial en la interfase agua aire (Figura 3-3b), lo que ratifica los casos I y II en el apartado 1.3.4, debido a que las partículas se deforman en la interfase agua-aire a causa de la presión capilar e interfieren con la difusión de agua a la fase vapor.

3.3.3 Segunda fase de secado

Al Concluir la primera fase, la velocidad de evaporación de agua disminuye y esto se observa en el peso de película respecto al tiempo (Figura 3-4), donde la zona II comprende una disminución notable de la evaporación y la zona III es de agua remanente presente en la película. De acuerdo con Weerakkody (2009), el inicio de la segunda fase está relacionada con la segunda etapa de formación de película. La cual es causante de la

culminación de la primera etapa por medio de la compactación y deformación de partículas presentes en este caso de estudio.

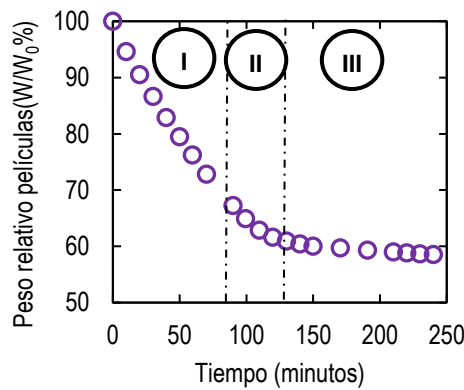


Figura 3- 4:Fases de la curva de secado para las dispersiones poliméricas: Dispersión TME a Condiciones de 20°C y 60%RH.

Al igual que en la primera etapa, las condiciones ambientales afectan el proceso de secado y formación de película. De tal modo que cuando disminuye la humedad relativa (30°C-40%RH y 20°C-40%RH) los tiempos y la humedad de la película en la culminación de cada fase son menores que bajo una humedad mayor (Figura 3-5). Por otro lado, al aumentar la temperatura sucede lo mismo que al disminuir la humedad relativa.

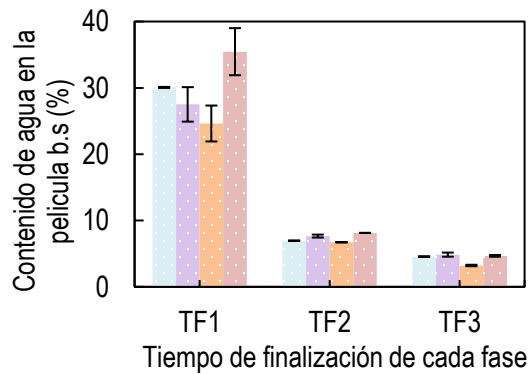


Figura 3- 5:Contenido de agua en las películas para la dispersión TMA a los tiempos de finalización bajo las condiciones ambientales: 20°C-40%RH TF1:40 min TF2: 110 min TF3: 240 min, 20°C-60%RH TF1:70 min TF2: 130 min TF3: 240 min, 30°C-40%RH TF1:40 min TF2: 100 min TF3: 240 min y 30°C-60%RH TF1:40 min TF2: 110 min TF3: 240 min.

▪ **Diferencias entre las dispersiones monodispersas**

Con las dispersiones TME y TMA, se encontró que la duración de la segunda fase es la misma para las dos dispersiones en la mayoría de las condiciones ambientales, a excepción de 20°C-60%RH. En la tabla 3-3, se puede observar que en TME la fase 2 dura

20 minutos más que TMA y que tanto la primera etapa como la segunda fase tienen la misma duración.

Tabla 3- 3. Tiempos de finalización en minutos de la fase 1 y 2 para las dispersiones bajo las condiciones ambientales estudiadas.

	20°C-40%RH			20°C-60%RH			30°C-40%RH			30°C-60%RH		
	TF1	TF2	DTF2	TF1	TF2	DTF2	TF1	TF2	DTF2	TF1	TF2	DTF2
TME	50	120	70	80	150	80	40	100	60	50	120	70
TMA	40	110	70	70	130	60	40	100	60	40	110	70
25TMA	50	110	60	80	140	60	50	100	50	50	120	70
50TMA	40	100	60	80	140	60	40	100	60	40	120	80
75TMA	40	90	50	80	140	60	40	110	60	40	110	70

Nota. TF1: Tiempo de finalización etapa 1, TF2: Tiempo de finalización fase 2 y DTF2: Duración de la fase 2 .

Por otro lado, si se tiene en cuenta la humedad presente en la película durante los tiempos de culminación de cada fase de secado. Las dos dispersiones terminan la primera fase con un porcentaje de humedad menor del 38% sin encontrarse diferencias significativas en todas las condiciones ambientales. No obstante, en la segunda y tercera fase del secado, la dispersión de mayor tamaño presentó una menor concentración de agua en la película de, 8% y el 5%, respectivamente (Figura 3-6).

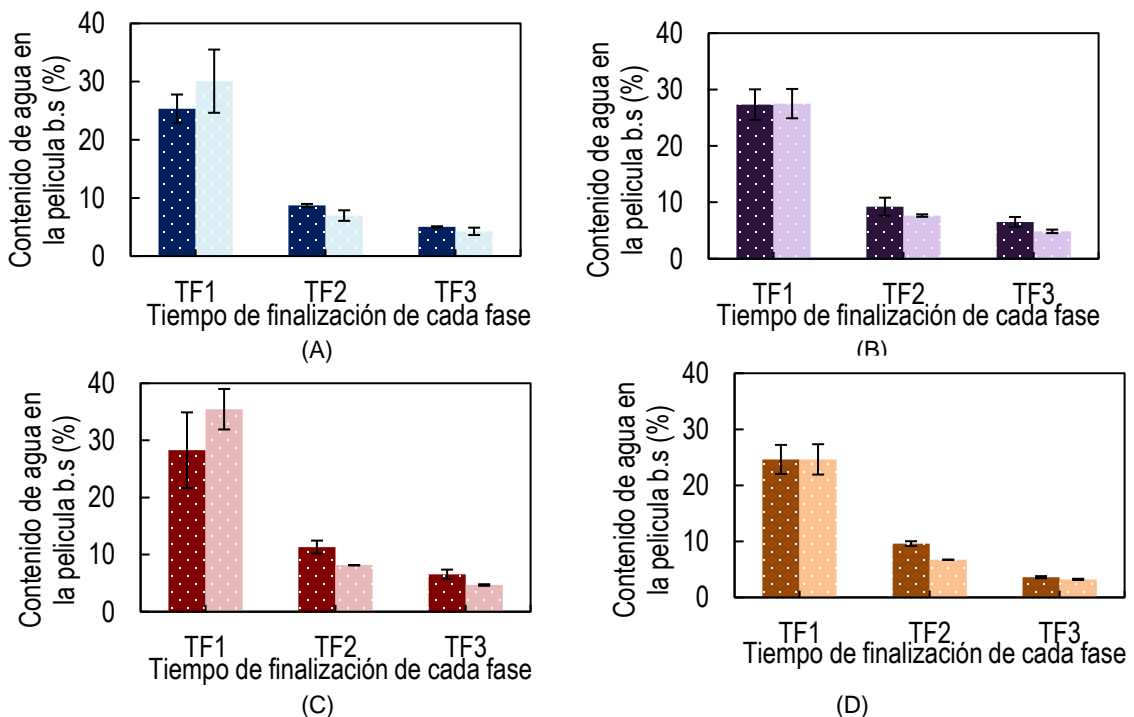


Figura 3- 6:Contenido de agua en las películas para las dispersiones bajo las condiciones de: (a) 20°C-40%RH TMA y TME, (b) 20°C-60%RH TMA y TME, (c) 30°C-40%RH TMA y TME y (d) 30°C-60%RH TMA y TME.

El comportamiento descrito anteriormente se puede explicar por medio de los perfiles horizontales-verticales y la deformación de partículas, a través de la fenomenología general y el caso del tamaño de partícula.

Fenomenología de estas dispersiones: Al principio del secado, el agua se evapora de la dispersión generando perfiles horizontales-verticales con tiempos de apertura largos y números de Péclet mayores a la unidad. A medida que evoluciona el secado, las partículas empiezan a deformarse por el mecanismo de presión capilar ($\lambda > 100$), la cual forma una piel parcial que impide la difusión del agua de la película a la fase vapor.

Caso de TME: Esta dispersión se caracteriza con tiempos de apertura más largos que la dispersión TMA, lo cual se observó en la sección 2.3.2. Al culminar la primera etapa, se encontró que para TME el área seca no superaba el 6% y el área intermedia es mayor que el área húmeda, a diferencia de TMA cuya área seca era mayor (>10%) y el área húmeda era mayor a su área intermedia. Esto es importante debido a que cuando las partículas se empiezan a deformar en las zonas intermedias por la presión capilar, la dispersión de menor tamaño retiene agua en mayor cantidad a causa de tener áreas de mayor tamaño que TMA, como se observa en la figura 3-6. Sumado a esto, las dispersiones de menor tamaño se caracterizan por deformarse más fácil que las de mayor tamaño, pues se encontraron tiempos de deformación menores en TME que en TMA, reflejados en el número λ .

- **Diferencias entre las mezclas de dispersiones**

Con las mezclas y el contenido humedad, se evidencia que un mayor contenido de TMA en la muestra tendrá menos contenido de agua al finalizar las fases 2 y 3. En la figura 3-7, se observa el comportamiento de las dispersiones, donde 25TMA tiene un comportamiento más parecido a TME en las condiciones de 20°C-40%RH. Sin embargo, en las demás condiciones presenta menos contenido de humedad que las dispersiones monodispersas. Por lo general, estas mezclas se caracterizan por tener áreas intermedias menores a la dispersión TME, lo cual permite que estas películas no retengan agua en la misma cantidad que las monodispersas. Por otro lado, aunque las mezclas respecto a TMA no tienen áreas intermedias menores a esta y de acuerdo con λ se deforman con más facilidad que TMA, se encuentra menos contenido de agua en estas películas (50TMA y 75TMA). Esto puede ser debido a que los diferentes tamaños de partícula presentes en estas pueden afectar el tiempo de deformación y permitir que el agua se difunda más fácil el agua durante un

tiempo. Finalmente, cuando ya se han deformado las partículas y se alcanza a formar película, el agua presente en las zonas intermedias se evapora por medio de la porosidad presente en la película, lo cual se observa al culminar la fase 2.

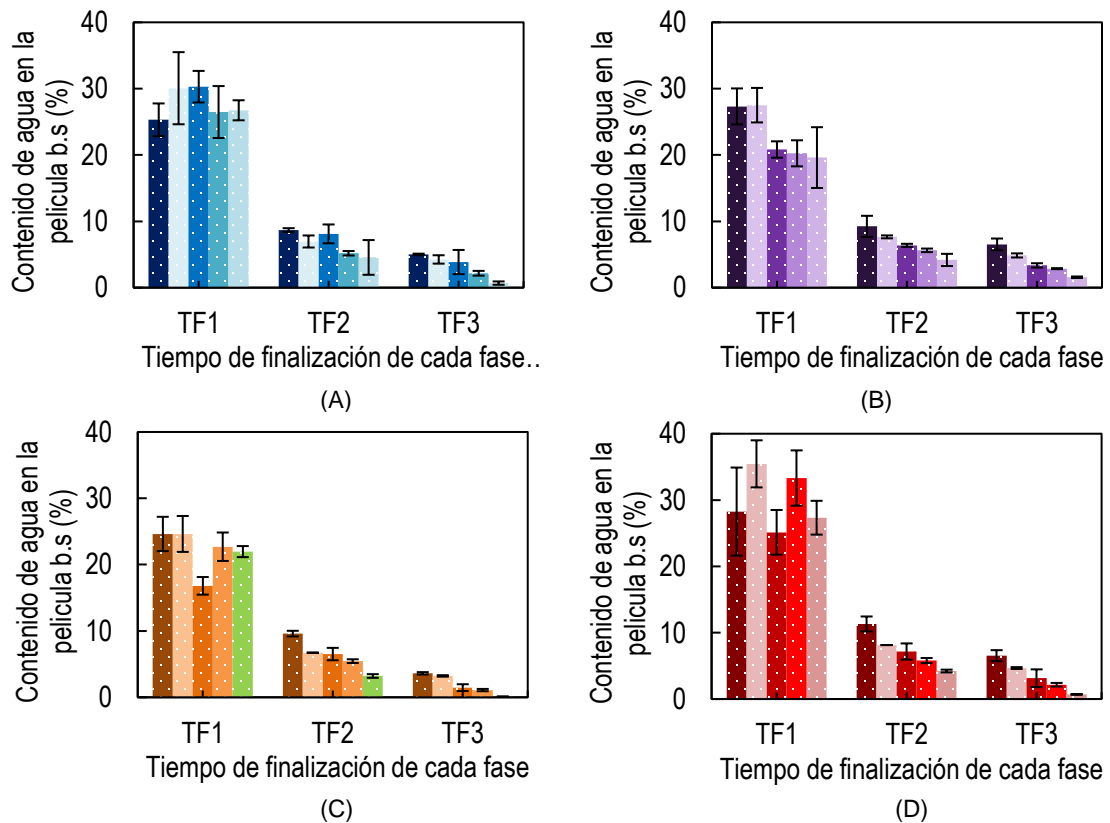


Figura 3- 7:Contenido de agua en las películas para las dispersiones bajo las condiciones de: (a) 20°C-40%RH TMA, TME, 25TMA, 50TMA y 75TMA (b) 20°C-60%RH TMA, TME, 25TMA, 50TMA y 75TMA (c) 30°C-40%RH TMA, TME, 25TMA, 50TMA y 75TMA, (d) 30°C-60%RH TMA, TME, 25TMA, 50TMA y 75TMA.

▪ **Modelos en la segunda fase**

Los modelos de Velaga et al (2018), Kiil (2006) e Imke (2008) también se usan en la segunda y tercera fase de secado. En este caso, los modelos de Velaga y Kiil son los que tienen mejor ajuste, comparados con el modelo de Imke en las curvas de las dispersiones TME y TMA. La causa del desajuste del modelo de Imke y su modificación recae en que no tiene en cuenta el proceso de compactación y la deformación de las partículas a medida que evoluciona el secado, lo cual genera errores mayores al 10% con los valores experimentales (Figura 3-8). En contraste con el modelo de Imke, en las fases 2 y 3 el modelo Velaga es el que mejor ajusta, puesto a que se encuentran valores de errores

relativos menores al 5%. Esto se debe a su forma sigmoïdal que concuerda con la forma de las dos últimas fases. No obstante, a medida que aumenta la humedad en el aire, el modelo empieza a alejarse de los datos experimentales, como en la figura 3-8B. Por otro lado, a diferencia de Imke, Kiil tiene en cuenta el proceso de formación de película o compactación de partículas en la segunda fase, a través del uso de coeficientes efectivos de difusión de agua. El ajuste de este coeficiente es deficiente cuando el peso de la película cambia lentamente por la humedad retenida en ella. Esto hace que en condiciones donde la fase 2 es más curva, es decir, a 20°C-60%RH con TME (Figura 3-8B) o a 30°C-40%RH con TMA (Figura 3-8F), el modelo presentaría buenos valores de ajuste.

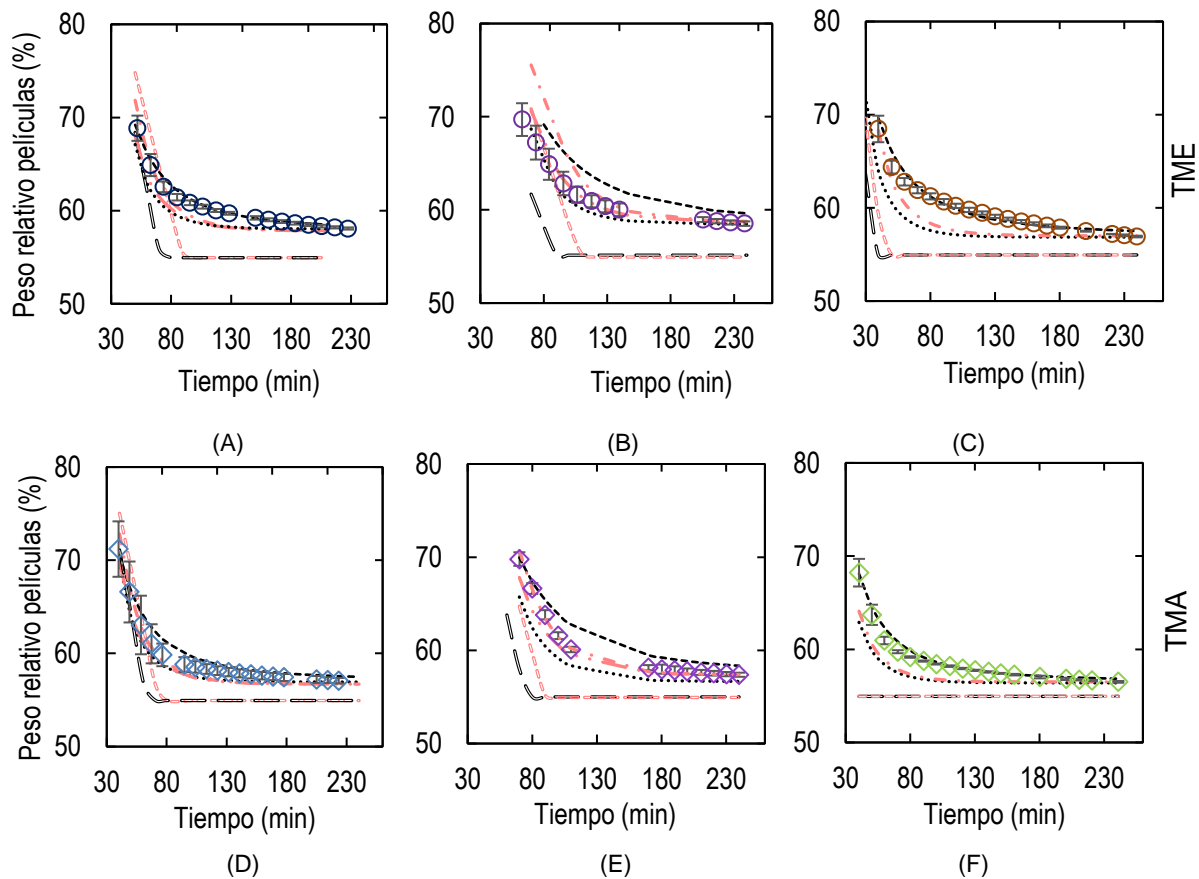


Figura 3- 8: Resultados de los modelos en la primera etapa del proceso de secado : --Modelo Velaga, ...Modelo Kiil, -·-Modelo Kiil modificado, - - -Modelo Kiil modificado 2, — Modelo Imke, = =Modelo Imke modificación. Bajo las condiciones de (A,D) 20°C-40%RH, (B,E) 20°C-60%RH y (C,F) 30°C-40%RH

En cuanto a las modificaciones, la ecuación sobre la presión de vapor mejora el ajuste de la curva donde el coeficiente es deficiente, por lo que se obtienen valores de errores relativos menores que en el modelo Kiil original. No obstante, uno de los inconvenientes que se presentan con estas modificaciones es que en algunas ocasiones subestiman la

propiedad de presión de vapor en la primera etapa. Lo que causa que en la segunda etapa se presenten errores relativos mayores (Figura 3-8B). Finalmente, se recomienda el modelo Kiil para dispersiones de mayor tamaño y mezclas con mayor contenido de TMA, puesto que la fenomenología planteada por este modelo concuerda con dispersiones de mayor tamaño y no se queda corto en los procesos más complejos que evidencia la dispersión de menor tamaño.

3.3.4 Formación de grietas

La formación de grietas, cráteres o imperfecciones se puede presentar en las películas por diversos factores como las condiciones ambientales, velocidad del viento, características de la dispersión (Temperatura de transición vítrea, viscosidad y tensión superficial), sustrato empleado y espesor inicial húmedo de la película.

- **Grietas en las películas bajo condiciones ambientales**

La dispersión de mayor tamaño y las mezclas con más cantidad de esta (50TMA y 75TMA), presentan cráteres o grietas a lo largo de la película bajo las condiciones ambientales inicialmente estudiadas. Este fenómeno es más evidente a medida que las condiciones propician velocidades de evaporación altas, como en el caso de 30°C-40%RH y 20°C-40%RH (Figura 3-9). Un ejemplo de esto es la longitud de las imperfecciones de TMA en la Figura 3-9, las cuales no superan los 4cm a 20°C-60%RH, mientras que a 20°C-40%RH y 30°C-40%RH se encuentran entre 8 y 10cm de longitud, respectivamente. Sumado a esto, la aparición de la grieta sucede antes y con mayor longitud en las condiciones anteriormente mencionadas que a 20°C-60%RH.

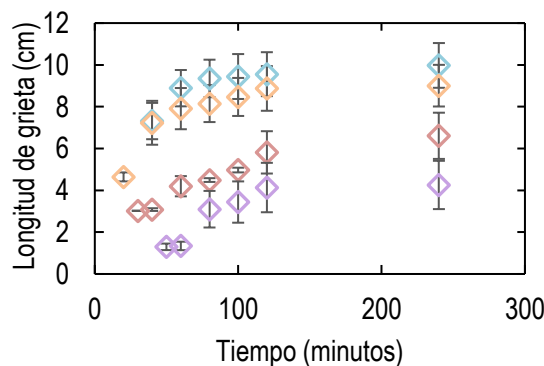


Figura 3- 9: Longitud de grietas para la dispersión TMA bajo diferentes condiciones ambientales: \diamond 20°C-60%RH, \diamond 30°C-60%RH, \diamond 30°C-40%RH y \diamond 20°C-40%RH

Cabe mencionar que se evidencia la influencia de la humedad relativa en la propagación y longitud de las imperfecciones en las películas, debido a que a una humedad relativa del 60% la máxima longitud total es de 7cm, mientras que a 40% supera los 8cm. Esto puede ser a causa del rol que tiene la velocidad de evaporación en las tensiones que se presentan en las películas durante su proceso de formación. Por otro lado, al comparar TME y TMA, se encontró que la dispersión TME no presenta ninguna formación de imperfecciones, a diferencia de TMA que sufre de estas imperfecciones en todas las condiciones. Esto está relacionado con los perfiles de secado de cada dispersión, la deformación de las partículas y la tensión presente en la película.

De acuerdo con Giorgiutti y Pauchard (2018), las tensiones durante el proceso de secado se deben a la presencia de la presión capilar en los meniscos formados en la interfase agua-aire-polímero. Esta presión ejerce una tensión contractiva en el lecho de partículas, que, sumada a la tensión generada por el flujo de agua proveniente del centro de la película, la restricción de la película seca de los bordes y la rigidez del sustrato, causan que el lecho tenga que liberar esta energía acumulada de dos maneras (Figura 3-10a). La primera es que las partículas se deformen ante la tensión presentada o la segunda que se forme una grieta en la película y se libere la energía acumulada (Figura 3-10b).

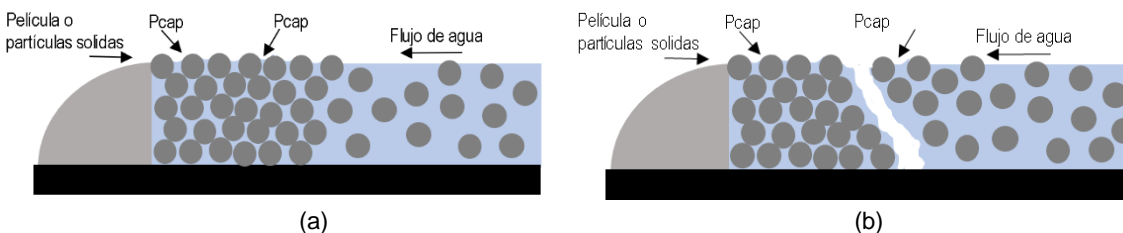


Figura 3- 10: Diagramas de las películas: (a) de las tensiones que se presentan durante el proceso de secado y (b) formación de grieta en la película por las tensiones.

En el caso de la dispersión TME, esta tiene un proceso de secado horizontal más homogéneo que la dispersión TMA, lo cual se evidencia en los largos tiempos de apertura característicos de la dispersión de TME que provoca una menor presión en el lecho de las partículas. Al ser menor la presión, no tendrá zonas secas que contribuyan con las tensiones de la película, puesto que los bordes se mantendrán húmedos durante gran parte del secado (Capítulo 2). Además, como se menciona en la sección 3.2.2, las partículas de menor tamaño tienden a deformarse con más facilidad que las de mayor tamaño.

Por lo tanto, para la dispersión TME la forma de liberar las tensiones es por medio de la deformación de partículas antes de que el lecho llegue a una tensión crítica de formación de grietas. Este comportamiento no sucede con TMA, la cual tiene un frente de secado horizontal más heterogéneo (bordes secos-centro húmedo), con más dificultad para deformarse y presencia de área seca durante el secado (Tirumkudulu & Russel, 2005).

En cuanto a las mezclas, a medida que la dispersión tenga más cantidad de partículas pequeñas, menor es la posibilidad de formar este tipo de imperfecciones. Un ejemplo es la mezcla 25TMA, la cual solo presenta grietas a condiciones de 30°C-40%RH, mientras que en las dispersiones 50TMA y 75TMA es un fenómeno recurrente en todas las condiciones. Por otra parte, al igual que la dispersión TMA, en las mezclas la longitud de la grieta aumenta al disminuir la humedad relativa y al aumentar la temperatura, como se observa en la Figura 3-11a. Este fenómeno está relacionado con el papel de la velocidad de evaporación de agua y la viscosidad de la dispersión en la homogeneidad del secado en el perfil horizontal. En la Figura 3-11b, se puede notar una diferencia de la presión capilar adimensional para las mezclas y para TMA, puesto que con números más cercanos a uno se presentan imperfecciones en las películas, mientras que valores más alejados como los de 25TMA no presentan estas grietas. No obstante, a 30°C-40%RH la dispersión 25TMA muestra imperfecciones, aunque tenga un secado homogéneo, lo cual se le puede atribuir a otras causas (sustrato, características de la dispersión y espesor).

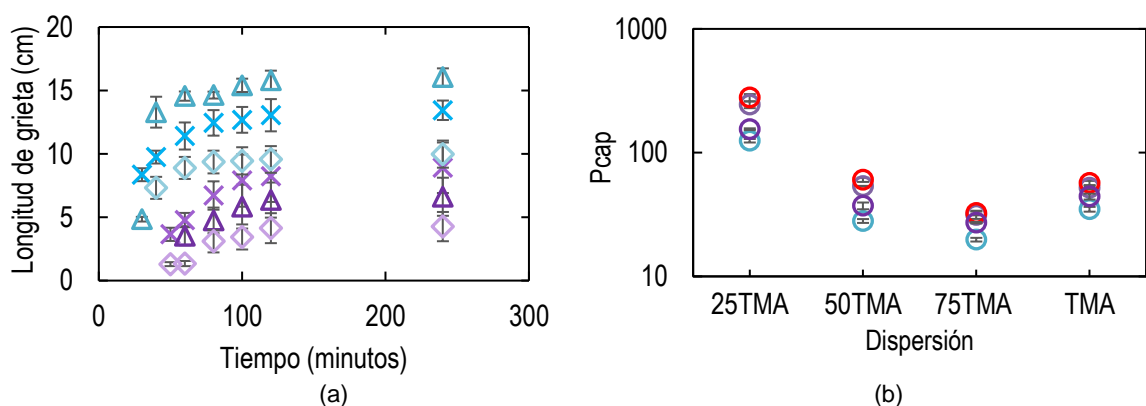


Figura 3- 11: (a) longitud de las grietas a diferentes tiempos de secado bajo las condiciones ambientales de: 20°C-60%RH para las dispersiones : Δ 50TMA, \times 75TMA y \diamond TMA, 20°C-40%RH para las dispersiones : Δ 50TMA, \times 75TMA y \diamond TMA. (b) Números de presión capilar adimensional para las dispersiones a condiciones ambientales de: \circ 20°C-40%RH, \circ 20°C-60%RH, \circ 30°C-40%RH y \circ 30°C-60%RH.

▪ **Temperatura de transición vítrea**

La temperatura de transición vítrea juega un rol importante en el proceso de formación de película. Dependiendo del valor de esta temperatura, puede que las partículas no se deformen por medio de mecanismos sencillos y no haya una buena interdifusión de cadenas, por lo que se presentan películas porosas y con grietas (Islam et al., 2012). Por ejemplo, si la temperatura de secado no es mayor a la temperatura de transición vítrea del polímero (T_g), las partículas se consideran duras y se necesita un plastificante para que tenga una película de buena calidad a la temperatura de secado. Por el contrario, si la temperatura de secado es mayor a la T_g , sí se va a formar una película con cierta tacticidad (Ma et al., 2005).

Así como la temperatura de transición vítrea, en la industria y la academia también se maneja el término “temperatura mínima de formación de película” (MFFT). Esta temperatura se emplea para saber a partir de qué temperatura de secado se obtiene una película traslúcida sin presencia de grietas, con coalescencia de las partículas (Seabright, 2019). Por lo general, la MFFT está ligeramente por debajo de la T_g , debido a la capacidad del agua de actuar como plastificante en el polímero (Désor et al., 1999).

En el caso de las dispersiones, todas las películas presentaron una temperatura de transición vítrea menor a la temperatura de secado, con valores entre los 9°C-11°C (Tabla 3-4). La temperatura mínima de formación de película de la dispersión reportada por Andercol S.A.S se encuentra entre 1-5°C (Andercol S.A, 2017). Por tal motivo, la temperatura no debería ser causante de las imperfecciones que están presentado las dispersiones de mayor tamaño.

Tabla 3- 4. Temperaturas de transición vítrea de las películas para las dispersiones poliméricas.

Dispersión	T_g (°C)
TME	9,78
25TMA	10,22
50TMA	10,67
75TMA	11,1
TMA	9,17

▪ **Afinidad sustrato-dispersión**

Usando los dos tipos de sustrato en los experimentos, se encontraron diferencias en la primera etapa de secado con un espesor húmedo de 40 mils. La pendiente es menor en el

acrílico que en el vidrio (Figura 3-12), así mismo la velocidad de evaporación de agua es menor en elacrílico.

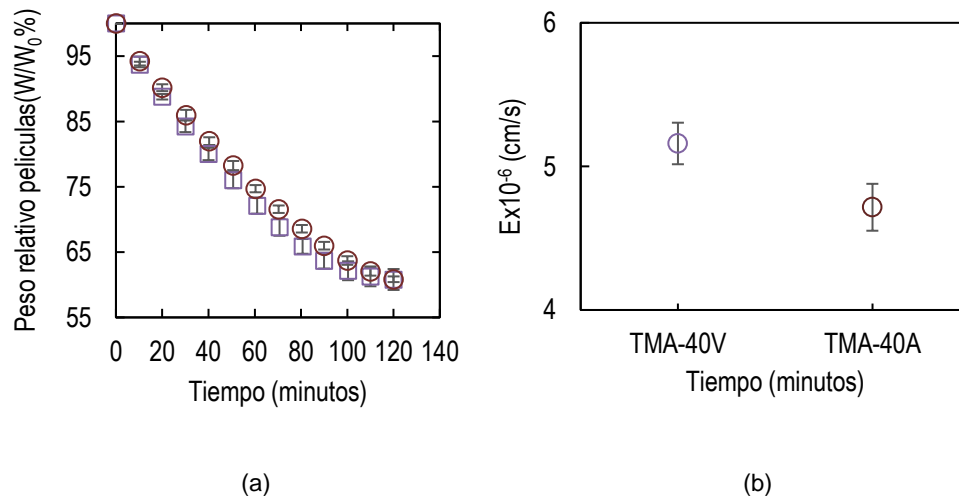


Figura 3- 12: (a) curva de secado de la dispersión TMA bajo la condición ambiental de 20°C-60%RH con los sustratos de: ○ Acrílico y □ vidrio . (b) velocidad de evaporación de agua para la dispersión TMA a 20°C-60%RH con los sustratos: ○ Acrílico y □ vidrio.

La disminución en la velocidad de evaporación de agua permite que el secado sea más homogéneo e influya sobre las tensiones de la película (Figura 3-13). No obstante, de acuerdo con las investigaciones de Smith y Sharp (2011), el rol que cumple el sustrato es más complejo y depende de las características del mismo. Los investigadores encontraron que la rigidez del sustrato provoca que las tensiones se acumulen en el lecho de partículas durante el proceso de secado. Entre más flexible sea el sustrato, menos formación de grietas se presentará en la película, como sucede en el caso delacrílico (Figura 3-13^a).

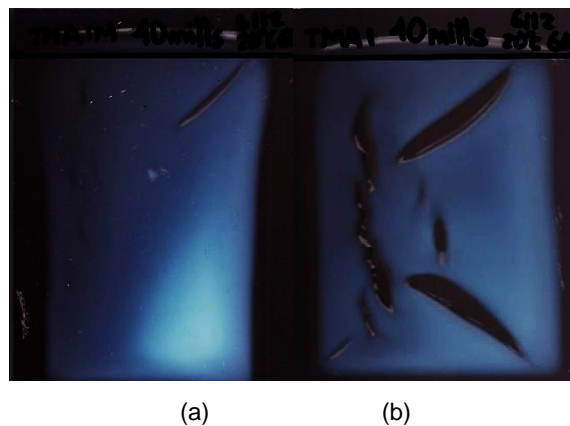


Figura 3- 13: Películas de la dispersión TMA con espesor húmedo de 40 mils bajo las condiciones ambientales 20°C-60%RH a 120 minutos. Sustrato (a) Acrílico y (b) Vidrio.

Por otro lado, la presencia de imperfecciones también se debe a la interacción del sustrato y la dispersión polimérica. Si la energía libre de superficie del sustrato es menor que la tensión superficial de la dispersión, no se forma una película continua encima de la superficie por problemas de humectación (Hull, 1981). Estos problemas se presentan en forma de ojos de pescado o cráteres en la película, como se muestra en la figura 3-14. La diferencia de estas dos imperfecciones recae en que el cráter tiene presencia de polvo u otras partículas ajenas al sustrato y la dispersión, mientras que los ojos de pescado no (Carbonell, 2009).

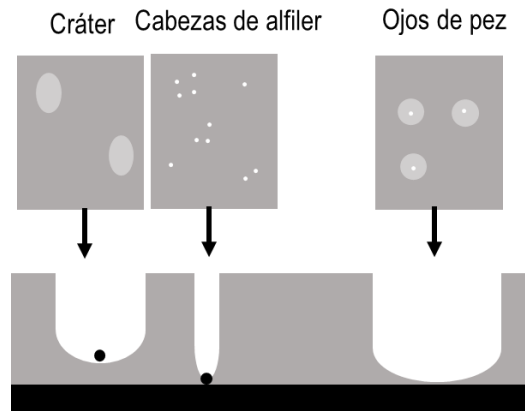


Figura 3- 14: Imperfecciones que se pueden presentar en dispersiones poliméricas acuosas

En el caso de las dispersiones, cuando se compara la tensión superficial con la energía libre de la superficie, se encontró que las energías de superficie del acrílico y vidrio son mayores a la tensión superficial de cualquier dispersión (Tabla 3-5). Por tal motivo, las imperfecciones presentadas en las películas no son causantes de la energía superficial del sustrato.

Tabla 3- 5. Temperaturas de transición vítrea de las películas para las dispersiones poliméricas.

Dispersión/material	mN/m	Referencia
TME	35,5±0,1	
25TMA	34±0,2	Tomado de información clasificada de Andercol S.A.S.
50TMA	33,7±0,1	
75TMA	33,7±0,5	
TMA	37,8±0,2	
Vidrio	83,4	(Rhee, 1977)
PMMA	52	(Dillard & Pocius, 2002)

▪ **Efecto del espesor**

Otra de las causas de las grietas o cráteres en las películas es el espesor húmedo de la película. Tirumkudulu y Russel (2005) mencionan que en las dispersiones existe un espesor crítico de grieta y al superar este valor la película generará grietas espontáneamente, mientras que al disminuirlo se puede reducir también este fenómeno (Russel et al., 2008). Esto se debe a que a menores espesores húmedos disminuyen la presión máxima necesaria para la formación de las grietas (Gonzalez & Keddie, 2013). En los experimentos, se encontró lo que dice la teoría, debido a que a 25 mils en el sustrato de vidrio no se presentan tantas las grietas como a 40 mils, como se observa en la figura 3-15(a y b). Este mismo fenómeno sucede con el sustrato de acrílico en la figura 3-15 (c y d).

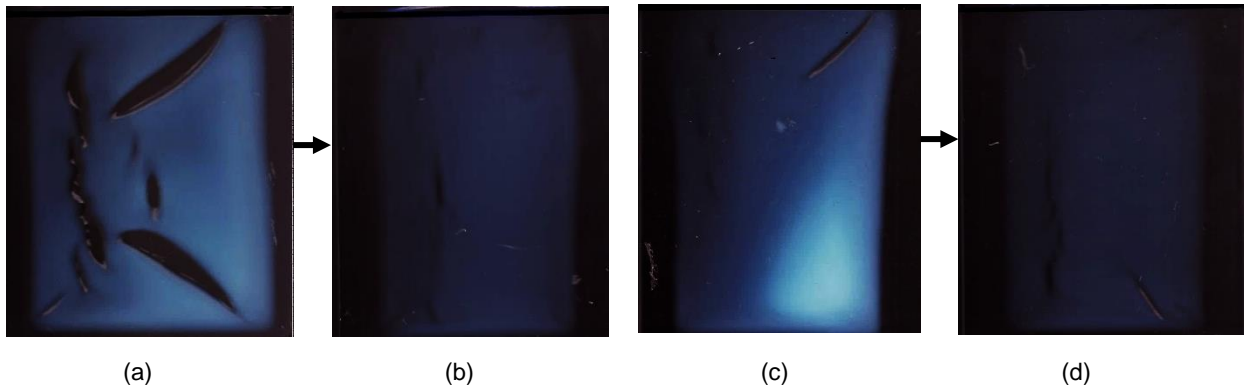


Figura 3- 15: Imperfecciones de las películas para la dispersión TMA en el sustrato de: vidrio (a) 40 mils, (b) 25mils, acrílico (c) 40 mils y (d) 25 mils.

3.4 Conclusiones

De acuerdo con los resultados y los análisis presentados en este capítulo, se puede concluir que:

- Las partículas se deforman a través del mecanismo de presión capilar presente en los meniscos en la interfase agua-aire-polímero. Esto causa que las partículas que se encuentran en la interfase agua-aire se deformen por la presión capilar y se forme una piel parcial que genera la finalización de la primera etapa de secado, como se pensó en la sección 1.3.4.
- Los números de adimensionales λ más pequeños se encontraron en la dispersión de menor tamaño, debido a que la fuerza motriz para deformar las partículas es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Por tal motivo, es menos complicado alterar la forma

de la partícula en dispersiones de menor tamaño. Así mismo, se encontrarán valores de λ menores en las mezclas entre más cantidad de partículas pequeñas contengan.

- En la segunda fase de secado, el contenido de agua en la película es mayor en películas hechas con la dispersión de menor tamaño. Esto ocurre gracias a que, al disminuir el tamaño de partícula, aumentan los tiempos de apertura y las zonas intermedias, en las cuales las partículas se deforman más rápido y hacen que se forme película. En consecuencia, el agua tiene que difundirse a través de la película, por lo que aumenta el contenido de agua con respecto a la dispersión de mayor tamaño.

- Las mezclas en la segunda fase presentan menos contenido de agua que las películas monodispersas. En estas películas, al tener mezcla de partículas, la deformación puede ser más errática, así se presente estratificación. Esto genera que no se forme una película del mismo grado que TME en las zonas intermedias y el agua pueda difundirse más fácilmente.

- Los modelos de Velaga y Kiil son los que presentan mejor ajuste a las curvas de secado para la segunda fase. No obstante, Kiil tiende a aumentar el error relativo cuando la curva presenta una pérdida de peso lenta, debido a que el modelo simplifica los fenómenos de compactación y deformación en la segunda parte. Se recomienda emplearlo para dispersiones con tamaño de partícula grande y con menos retención de agua en la película.

- Las modificaciones de los modelos sirven siempre y cuando la ecuación de presión de vapor del menisco no sobreestime esta propiedad en la primera etapa de secado. Estos modelos se pueden utilizar bajo condiciones de temperaturas bajas (menores de 30°C).

- La formación de imperfecciones en las películas depende de las condiciones ambientales, la temperatura de transición vítrea, el espesor húmedo, la rigidez y la afinidad con el sustrato. Para evitar la formación de grietas, es necesario que la dispersión tenga una tensión superficial menor que la energía libre del sustrato, que la temperatura de transición vítrea sea menor a la temperatura de secado, que el espesor sea menor al espesor crítico de craqueo, que el sustrato no sea tan rígido y propiciar condiciones de secado que evaporen el agua lento.

4. Capítulo 4. Propiedades mecánicas y de barrera

Una película polimérica utilizada para recubrimientos o adhesivos necesita tener unas propiedades mecánicas y de barrera apropiadas para su funcionamiento. Por lo tanto, la película debe ser lo suficientemente elástica para elongarse y rígida para soportar las tensiones por dilatación que puede sufrir el sustrato. Sumado a esto, debe permitir la transpiración y permear la humedad que se pueda encontrar en el sustrato, pero impedir el paso de vapor de agua o agua del ambiente hacia el material a proteger (Calvo Carbonell, 2014). Estas propiedades de la película seca dependen principalmente del proceso de formación de película. La cual se lleva a cabo en tres pasos principales: (I) evaporación lineal, (II) compactación-deformación de partículas e (III) interdifusión de cadenas poliméricas. Estas últimas dos son las que más influyen en las propiedades finales de la película seca (Weerakkody, 2009b).

Al concluir el proceso de deformación de la segunda etapa, se empieza a presentar la interdifusión de las cadenas poliméricas. Este proceso denominado "autoadhesión" se caracteriza por la reptación de cadenas del polímero que cruzan hacia la interfase y se enredan con cadenas vecinas (Keddie & L. Routh, 2010). La cantidad de cadenas que logran pasar a la interfase y entrecruzarse con otras cadenas definirán las propiedades mecánicas de la película (Figura 4-1). Cabe mencionar que este fenómeno obedece al tiempo, la temperatura, al peso molecular del polímero, la T_g y las ramificaciones de la cadena, por esto a medida que pasa el tiempo la película tendrá mejores propiedades mecánicas.

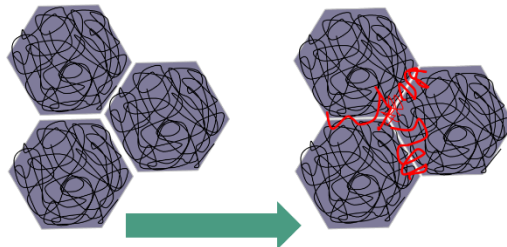


Figura 4- 1: Proceso de interdifusión después de la deformación de partículas poliméricas.

Por otro lado, el estudio de las propiedades de barrera está relacionado con la morfología de la película. Esto se refiere a la presencia de grietas, poros y cualquier imperfección que llegue a influir en el transporte de agua dentro de la película. En este caso, la manera en cómo se compactan, deforman las partículas y entrelazan las cadenas puede generar o no los canales o espacios necesarios para que el agua pase.

Para entender cómo influye el tamaño de partícula y las condiciones ambientales en las propiedades de la película seca, en este capítulo se determinaron las propiedades mecánicas y de barrera de las películas bajo las condiciones de 20°C-60%RH y 30°C-60%RH. Esto se realizó empleando dispersiones poliméricas acuosas monodispersas (136nm y 227nm), sus mezclas y una muestra comercial de Emuvinil VA 3511 WBD. Se obtuvieron el módulo de Young, la elongación máxima, la permeabilidad, el porcentaje de contenido de agua en la película y la adhesión al sustrato bajo inmersión. Además, se hizo microscopía SEM en la película seca para relacionar la morfología con las propiedades de la película.

4.1 Materiales

En este capítulo, se utilizaron tres dispersiones poliméricas base agua del producto Emuvinil VA 3511 WBD provenientes de la industria colombiana ANDERCOL S.A.S. Dos de estas dispersiones vinil acrílicas tienen la misma química y solo difieren en el tamaño de partícula, TME la dispersión de menor tamaño y TMA la de mayor tamaño. La tercera es la dispersión comercial polidispersa Emuvinil VA. Por otro lado, el agua que se utilizó en las pruebas de barrera fue agua destilada.

En cuanto al sustrato, se empleó vidrio arquitectónico comercial traslúcido, con diferentes medidas: (I) 16cmx18cm, (II) 4cmx5cm y (III) 6cmx5cm. Finalmente, para hacer las películas, se emplearon dos aplicadores de aluminio: el primero de dimensiones de 5 cm x 5 cm con apertura de 25 mils y el segundo de 10cm x 10cm con apertura de 20 mils.

4.2 Metodología

Con el objetivo de observar la influencia del tamaño de partícula y las condiciones ambientales en las propiedades mecánicas y de barrera, se realizaron pruebas de tensión, permeación al vapor de agua e impermeabilidad al agua de la película seca.

4.2.1 Elaboración de película seca

En este capítulo se realizaron películas secas bajo las condiciones de secado de 20°C-60%RH y 30°C-60%RH, con un espesor húmedo de 20 mils o 25 mils (dependiendo de la prueba) sobre sustrato de vidrio. Se eligieron estas condiciones ambientales debido a las diferencias que se encontraron entre las dispersiones en la curva de secado, puesto que a 20°C-60%RH se presentan diferencias desde la primera etapa, mientras que a 30°C-60%RH desde la segunda fase de secado. Por otro lado, se escogió el espesor de 20 mils, dado a que en esa condición no se presentan las grietas o imperfecciones a gran escala y el sustrato de acrílico no se empleó, puesto a que la película tiene buena adhesión con este material y termina rompiéndose antes de separarse del sustrato.

Para hacer las películas, primero que se ubicó encima del vidrio el aplicador cuadrado de aluminio con la apertura de 20 mils-25mils. Cerca de esa apertura se agrega una cucharada de dispersión con una cuchara dosificadora de acero inoxidable (Figura 1-3A). Inmediatamente, se esparce la dispersión sobre el sustrato hasta llegar al final del vidrio, como se indica en la sección 1.2.2. Después de esto, se ingresa la película a la cámara de intemperismo (LIC-3101H, marca Labtech) y se deja 3 horas bajo las condiciones establecidas. Después de esto, las películas secas se almacenan en un desecador aproximadamente por 9 a 11 días dependiendo de la prueba.

4.2.2 Pruebas de tensión ASTM D882-18

Las películas que se emplean en esta prueba son de espesor húmedo de 20 mils sobre sustrato de vidrio con dimensiones de 16cmx18cm y se almacenaron durante 9 días en desecador. Después de esto, las películas se recortaron en forma de probetas rectangulares de 10mm x 130mm y se midió su espesor con el medidor de espesor ELCOMETER 456 , los cuales varían entre los 5 y 6 mils, sin superar el 10% de variación. Inmediatamente después, se realizó un acondicionamiento de las muestras de ensayo a $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y $50 \pm 10\%$ de humedad relativa por no menos de 24 h antes del ensayo. Posteriormente se realizaron las pruebas en una Máquina de ensayos Universales AG-IS Shimadzu, con celda de carga de 50 N, con una velocidad de 500mm/min y mordazas de aluminio para películas del laboratorio de pruebas mecánicas. Cabe aclarar que para cada muestra se midieron 5 probetas. Finalmente, mediante el software se Trapezium 2.32®, se obtuvieron los módulos elásticos, la tensión y la elongación máxima de las probetas.

4.2.3 Pruebas de permeación de vapor ASTM D1653-13

Las películas para la permeación de vapor son de espesor húmedo de 20 mils sobre sustrato de vidrio con dimensiones de 16cmx18cm y se almacenaron durante 10 días en desecador. Posteriormente, se recortaron las películas en forma circular con un diámetro de 8cm, se pesaron en la balanza analítica (Sartorius ENTRIS 224 1s) y se midió el espesor de la muestra con el medidor de espesor de revestimiento ELCOMETER 456. En este caso, se utilizó el método de copa húmeda, la cual se caracteriza por emplear copas de vidrio con agua destilada, dejando 6 mm de la superficie del agua hasta el borde superior de la copa, donde se ubicó la película seca, como se indica en la figura 4-2.

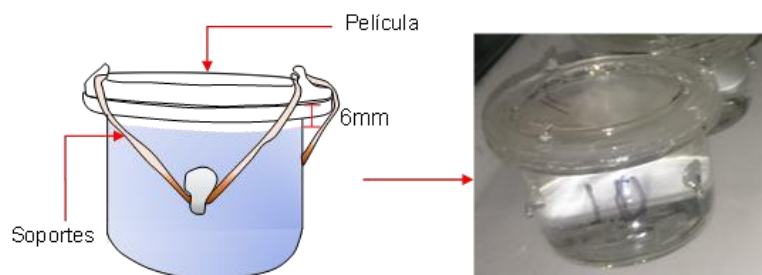


Figura 4- 2: Copa de vidrio para el método húmedo de permeación de vapor de agua.

Siguiendo el procedimiento, se pesó todo el montaje en la balanza analítica (Sartorius ENTRIS 224 1s) y se ingresó a la cámara de intemperismo (Labtech modelo LIC 3101H) bajo las condiciones ambientales de 23°C y 50%RH. Finalmente, durante 16 días se pesaron diariamente las copas y se calculó la permeabilidad de las películas usando la siguiente ecuación:

$$WPV = \frac{\Delta m \times e}{\Delta t \times A \times \Delta P} \quad (4.1)$$

4.2.4 Pruebas de impermeabilidad ASTM D870-15

Las películas obtenidas para la prueba de impermeabilidad se realizaron con un espesor húmedo de 25 mils sobre un sustrato de vidrio de dimensiones de 6cmx5cm y se almacenaron durante 11 días. En esta prueba se siguieron dos procedimientos: Adhesión en inmersión y absorción de agua de las películas.

- **Absorción de agua**

Las películas se cortaron en piezas de 4cm x 5 cm, se digitalizaron en el escáner Samsung SCX-3405W y se pesaron en la balanza analítica SARTORIUS ENTRIS 224 1s. Después de esto, se sumergieron las películas en el montaje con agua a 32°C (Figura 4-3). Al cumplir una hora de inmersión en el agua, se sacaron las películas del montaje y se retiró el agua excedente con una toalla adsorbente. Ya retirado el exceso, las películas se pesaron en la balanza analítica y se volvieron a ingresar al montaje. Cabe resaltar que todo el proceso de pesaje no duró más de 10 minutos. Este mismo procedimiento se repitió a las 3 y 24 horas de inmersión.

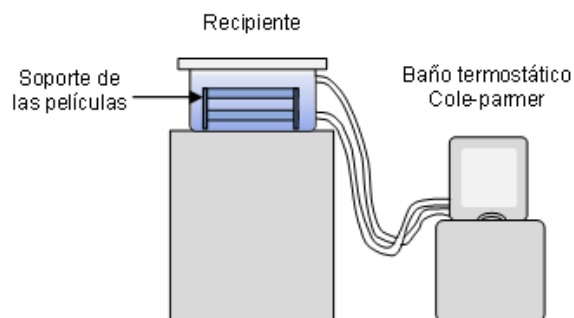


Figura 4- 3: Montaje para la prueba de impermeabilización de la película.

Al completar las 24h de inmersión, las películas se dejaron secar en las condiciones de laboratorio (aproximadamente 23°0-50%RH). Después de esto, se escanearon y se pesaron al pasar 1h, 3h y 24h desde que se sacaron del agua. Luego, para conocer qué tanto se hincharon las películas, se determinó el área relativa final para cada muestra por medio de análisis de imagen. Finalmente, se calculó el agua absorbida por las películas, para lo cual se empleó la ecuación 4.2.

$$\text{Contenido de agua} = \frac{(P(t) - P_0)}{P_0} \times 100 \quad (4.2)$$

▪ Adhesión en inmersión

Las películas en el sustrato de vidrio se digitalizaron en el escáner Samsung SCX-3405W y luego se midió el brillo con el brillómetro IG-320 de HORIBA. Posteriormente, se tomaron microfotografías de la superficie de la película con el microscopio óptico BX53M Olympus, usando el lente de magnificación 4X y luz reflejada. Después de esto, se sumergieron las películas en el montaje con agua a 32°C, como se observa en la Figura 4-3. Al cumplir una hora de inmersión en el agua, las películas se sacaron, se les retiró el agua excedente con una toalla adsorbente y se escanearon con el fin de observar el avance del agua en la película. Posteriormente, se volvieron a ingresar las películas al montaje. Este mismo procedimiento se realizó a las 3, 5 y 24 horas de inmersión. Cuando se completaron las 24h, las películas se dejaron secar en las condiciones de laboratorio y se escanearon al pasar 1h, 3h, 5h y 24h desde que se sacaron del agua. Finalmente, después de 24h de secado, se hizo una microscopía óptica de la superficie de la película y se midió su brillo por medio de un brillómetro HORIBA IG320 para ver si hubo cambios después del proceso de inmersión.

▪ Ángulo de contacto

El ángulo de contacto se midió en un Tensiómetro óptico Kruss DSA 25E, Sessile drop de Andercol S.A, el cual determina el ángulo, depositando una gota de la dispersión sobre un sólido (vidrio). Para esta prueba, se midieron 4 gotas de cada una de las muestras de película hechas a las diferentes condiciones ambientales sobre un vidrio a 20°C.

4.2.5 Microscopía SEM

Las películas preparadas se almacenaron por 10 días y se recortaron en cuadros de 1cmx1cm. Estas muestras posteriormente se fijaron en los “stubs” (portamuestras de aluminio) con una cinta de carbono y se procedió a recubrir las muestras con oro, mediante una técnica de electrodeposición para mejorar la conducción eléctrica. Se observó la morfología de la película usando un Microscopio electrónico de Barrido (FEI Quanta 200) operado en alto Vacío (3×10^{-7} torr) con una magnificación de 500x- 2000x y se observaron a 15 Kx.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Tensión de las películas

En las pruebas de tensión de las películas se encontraron diferencias notables en las propiedades mecánicas de las películas al cambiar las condiciones ambientales. A medida que aumenta la temperatura de secado, el módulo de Young cae al igual que la máxima tensión soportada por la película. Sin embargo, en la parte elástica es mejor a 30°C-60%RH para las mezclas de las dispersiones, como se observa en la figura 4-4.

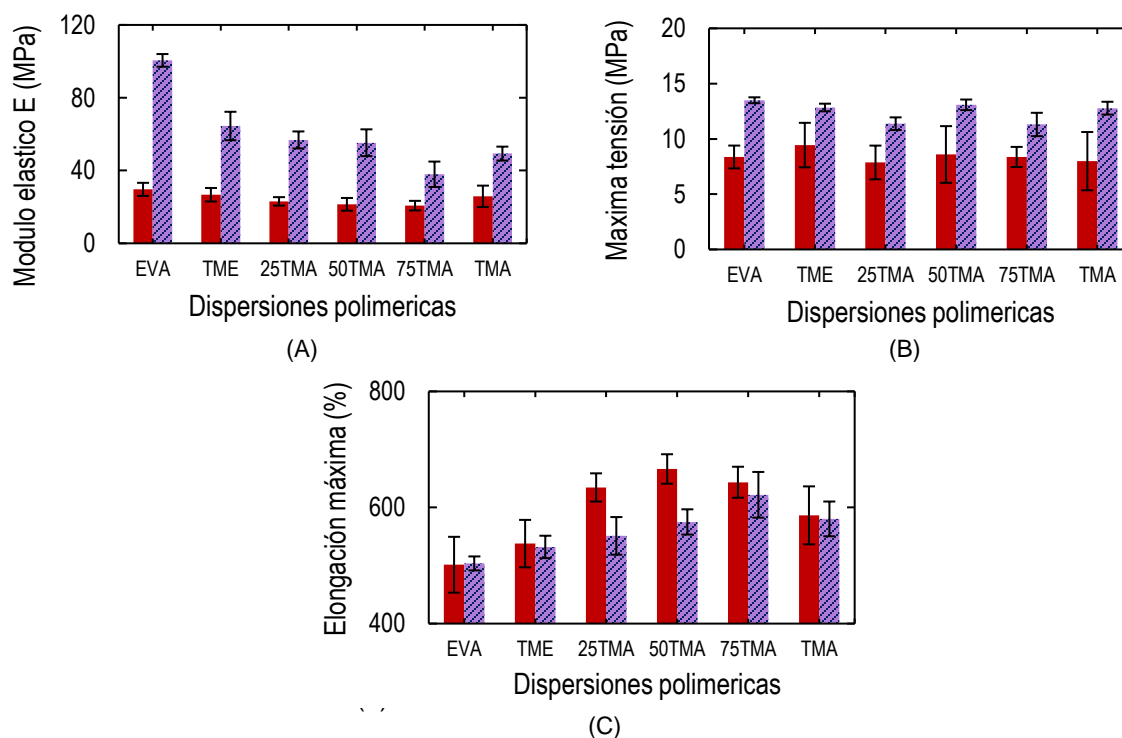


Figura 4- 4: Resultados de las pruebas mecánicas: (A) Máxima tensión, (B) Modulo elástico y (C) Elongación máxima de la película seca elaboradas bajo las condiciones de: ▨ 20°C 60%RH y ■ 30°C 60%RH

La diferencia en las propiedades al cambiar las condiciones ambientales puede ser por la presencia de microburbujas en las películas, como se observa en la figura 4-5. De acuerdo con las microfotografías tomadas se observó que bajo las dos condiciones se encuentran microburbujas en las películas, pero a 30°C-60%RH se encuentra mayor cantidad. La presencia de burbujas se puede ocurrir por un fenómeno llamado “atrapamiento de aire”, el cual sucede cuando la agitación de la dispersión genera turbulencia y provoca las burbujas (Rangappa et al., 2021). Para que este aire pueda escapar de la dispersión, es necesario que el solvente se evapore lentamente con el fin que el aire salga antes de que se empiece a consolidar la película (Wen & Dusek, 2017). En el caso de las condiciones de 30°C-60%RH, la velocidad de evaporación es más alta que a 20°C-60%RH, lo que causa que la compactación y posterior deformación de las partículas se lleven a cabo más rápido, dejando atrapado más burbujas de aire dentro de la película en comparación con las condiciones de 20°C-60%RH.

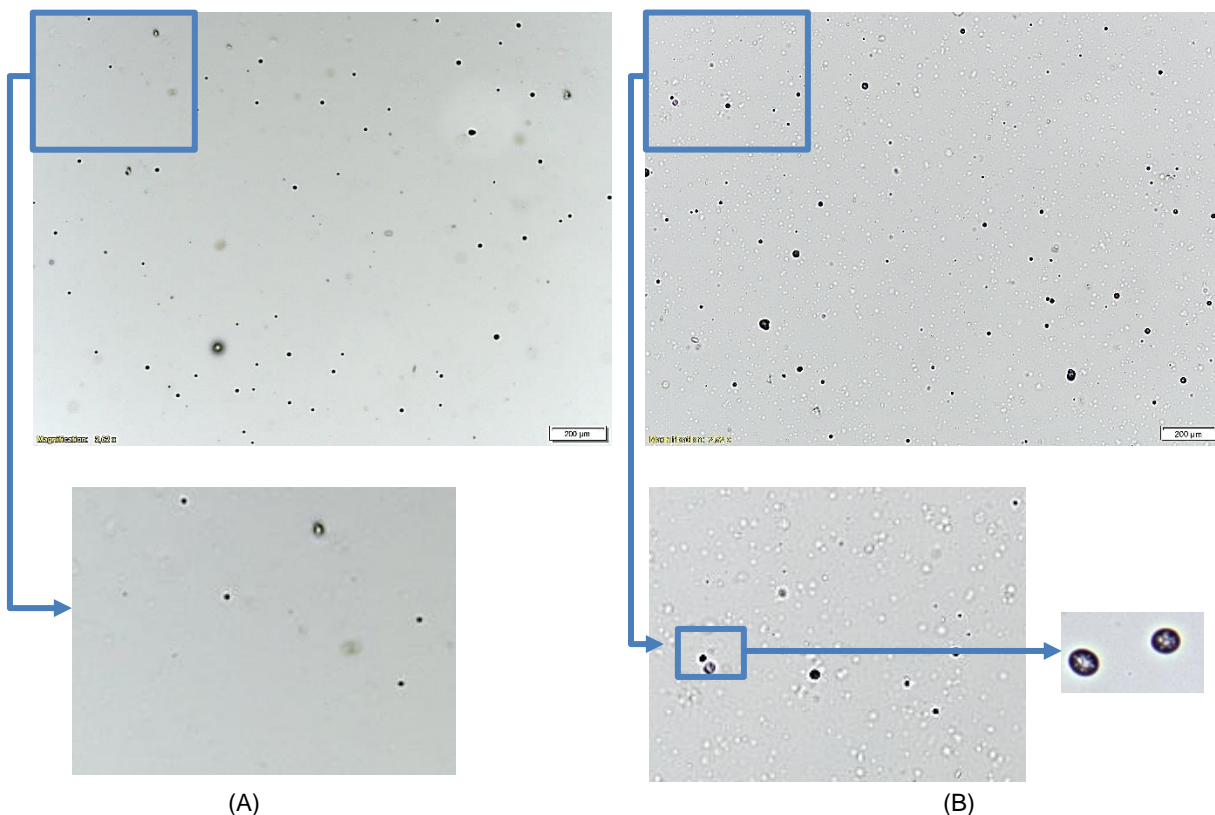


Figura 4- 5: Microfotografías de la película TME después de 10 días de elaboración a 4x de magnificación: (A) películas realizadas a 20°C-60%RH y (B) 30°C-60%RH

Por otro lado, al comparar las propiedades en las películas monodispersas, se encontraron diferencias principalmente en el módulo de Young a 20°C60%RH, donde TME mostró el

mayor valor. Esto concuerda con lo mencionado por Keddie y L. Routh (2010), quienes afirman que, al tener un radio más pequeño, las partículas tienen una interdifusión más sencilla, debido a que una mayor parte o fracción de las partículas están cerca de la superficie de otras. Así mismo, al disminuir el tamaño de partícula, se tiene una mayor área interfacial por unidad de área, por lo que al recorrer una cierta distancia las cadenas se interdifunden de mejor manera que al tener partículas de mayor tamaño.

En cuanto a las mezclas, a medida que se agrega más cantidad de TMA empieza a disminuir el módulo de Young, pero aumenta su elongación máxima, lo que provoca que la dispersión 75TMA tenga un comportamiento menos rígido y 25 TMA más parecido a TME. En contraste con las mezclas y dispersiones monodispersas, la muestra polidispersa comercial tiene un módulo mayor pero menor elasticidad a 20°C-60%RH. Este comportamiento se debe a la polidispersidad de las partículas, pues las más pequeñas pueden colarse en el espacio de las más grandes al no presentarse una estratificación marcada (Figura 4-6), lo cual disminuye la distancia para reptar de las cadenas. Finalmente, a las condiciones de 30°C-60%RH no se encontraron diferencias entre las dispersiones, a excepción de la máxima elongación de las mezclas con TME.

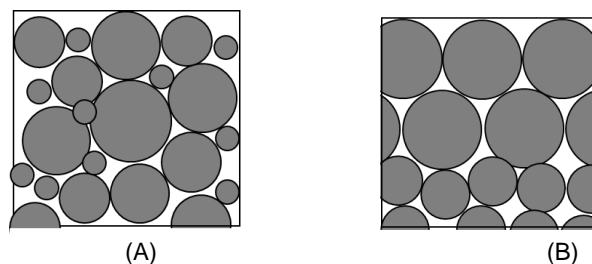


Figura 4- 6: Esquema de las dispersiones: (A) polidispersa y (B) mezcla binaria de tamaños de partícula.

4.3.2 Permeación de vapor de agua

En la permeación de vapor de agua, las dispersiones no tienen diferencias cuando se cambian las condiciones de secado que son 30°C-60%RH y 20°C-60%RH. Una sola excepción es la dispersión de 25TMA, donde a 20°C-60%RH la permeación de vapor es ligeramente mayor que a 30°C-60%RH (Figura 4-7). El valor de permeación de todas estas dispersiones está por el orden de $1,25 \times 10^{-10}$ a 2×10^{-10} g/m.s.Pa y no presentan diferencias significativas con la dispersión comercial.

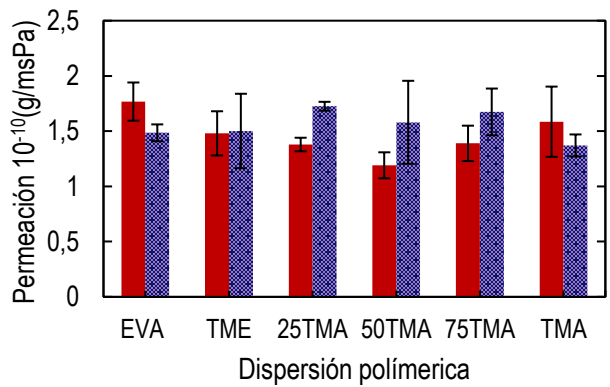


Figura 4- 7: Permeación de vapor de agua en las películas seca bajo las condiciones de: ■ 20°C 60%RH y ■ 30°C 60%RH

4.3.3 Impermeabilidad al agua

En la impermeabilidad de agua, a medida que la temperatura es mayor, se observa que en unas dispersiones aumenta la absorción de agua, como se observa en la figura 4-7A. Principalmente, en las dispersiones de polidispersas o con mayor contenido de partículas de mayor tamaño. Esto se debe a las diferencias en la morfología de la película, debido a que puede ser más exacta la presencia de poros, grietas y rugosidad bajo diferentes condiciones de secado. De acuerdo con los experimentos de Nijenhuis & Zohrehvand (2005), las películas que más absorbían agua fueron aquellas que presentaban grietas formadas durante el proceso de secado a temperatura alta. Esto también sucede en las películas estudiadas, por ejemplo, en la microfotografía de la figura 4-8b, donde se alcanzan a percibir microgrietas y poros en una película hecha a 30°C-60%RH, mientras que a 20°C-60%RH se encuentra en menor proporción.

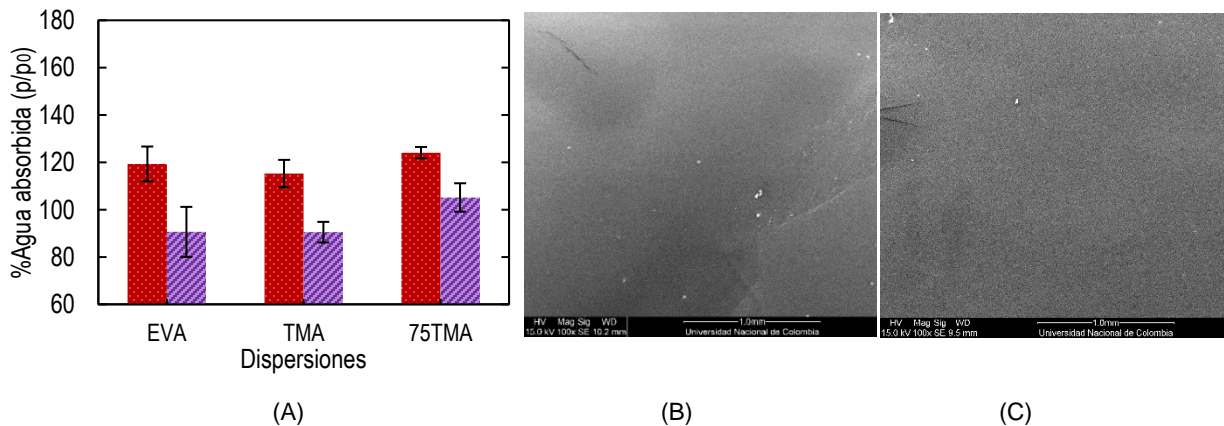


Figura 4- 8: (A) porcentaje de agua absorbida en las películas después de 24h de inmersión bajo las condiciones de formación de película de: ■ 20°C-60%RH y ■ 30°C y 60%RH. Microfotografía SEM de la dispersión TMA con magnificación de 100x y 15kv película elaborada a: (B) 30°C-60%RH y (C) 20°C-60%RH.

Por otro lado, si se comparan las dispersiones monodispersas, se observa que las películas de TME elaboradas a 20°C-60%RH y 30°C-60%RH son las que más absorben agua (-145% de su peso original), mientras que las de mayor tamaño tienden a absorber un porcentaje de 85%-115% de su peso original (Figura 4-8A). Si se comparan las curvas de absorción y desorción de agua, en las primeras 3 horas no hay diferencias significativas para las películas hechas bajo las dos condiciones. No obstante, al llegar a las 24h la dispersión de menor tamaño supera en absorción a TMA, lo cual es más notorio en las películas hechas bajo las condiciones de 20°C-60%RH (Figura 4-9A). También con respecto a la desorción, principalmente se ven diferencias entre las películas de 20°C-60%RH, debido a que se encuentran diferencias en los pesos perdidos de la película. Sin embargo, esto puede ser porque TME absorbió más agua durante las 24 horas que TMA. Esta diferencia es menos notoria en las películas de 30°C-60%RH, donde las dos películas absorben cantidades parecidas de agua y las pierden de la misma cantidad (Figura 4-9B).

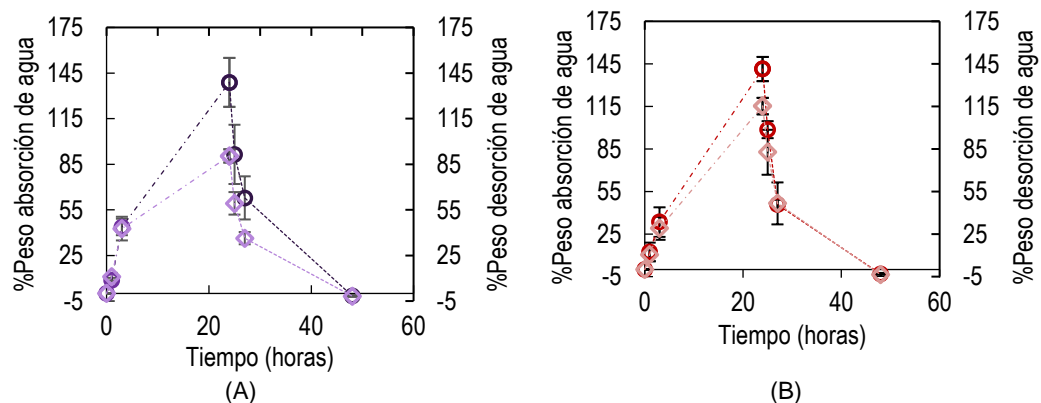


Figura 4- 9: Absorción de agua en las películas seca bajo las condiciones de: (A) 20°C 60%RH \circ TME y \diamond TMA; (b) 30°C.60%RH \circ TME y \diamond TMA: Con - - absorción y desorción.

Así mismo cuando se analizan las películas de las mezclas, se encontró que una mayor cantidad de dispersión monodispersa hará que se comporte más como esa dispersión. En otras palabras, la dispersión 25TMA tiende a absorber la misma cantidad de agua que TME y la dispersión 75 TMA que TMA. En el caso de las películas polidispersas, estas tienen un comportamiento similar al de la dispersión de mayor tamaño. Por otro lado, al igual que en las películas monodispersas en las curvas de absorción, no se encuentran diferencias significativas durante las primeras 3 horas de inmersión y la desorción presenta los mismos comportamientos que las películas de TME y TMA, anteriormente descritas (Figura 4-10 A y B)

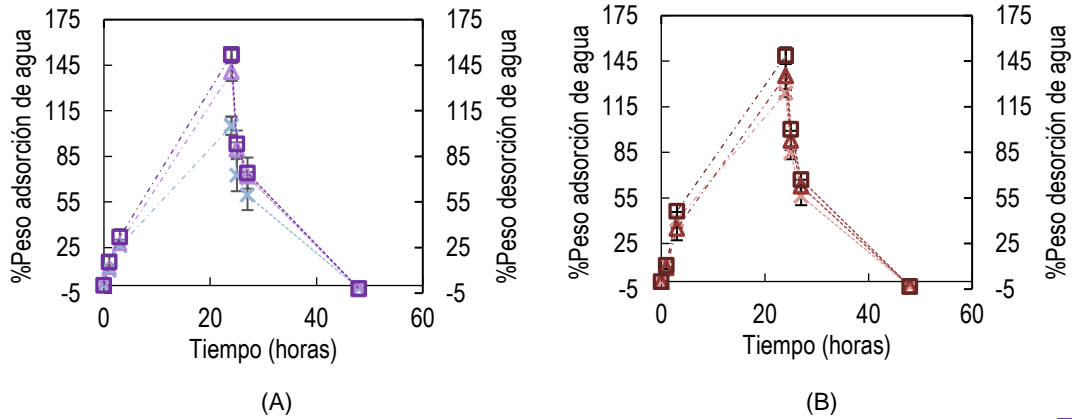


Figura 4- 10: Absorción de agua en las películas seca bajo las condiciones de: (A) 20°C 60%RH □25TMA, △ 50TMA y × 75TMA; (b) 30°C.60%RH □ 25TMA, △ 50TMA y × 75TMA: Con - · absorción y ····· desorción.

Por otro lado, al contrastar todas las muestras después de 24 horas, se evidencia que las condiciones ambientales no afectan el desempeño de las muestras de TME, 25TMA y 50TMA. Mientras que las dispersiones TMA, 75TMA y EVA sí se ven afectadas, debido a que bajo las condiciones de 20°C-60%RH no adsorben más del 100% de su peso, mejorando así la no retención del fluido, a diferencia de condiciones a 30°C-60%RH (Figura 11 A). Sumado a esto, se observó hinchamiento de películas, teniendo en cuenta su aumento de área por efecto del agua, el cual ronda valores del 40% al 88% aproximadamente (Figura 11C) . No obstante, aunque hay diferencias en el agua absorbida entre muestras, no se presentan contrastes en el hinchamiento de las películas a excepción de TMA. La cual aumenta al incrementar la temperatura de secado de la película y concuerda con los resultados obtenidos en la absorción de agua (Figura 11A).

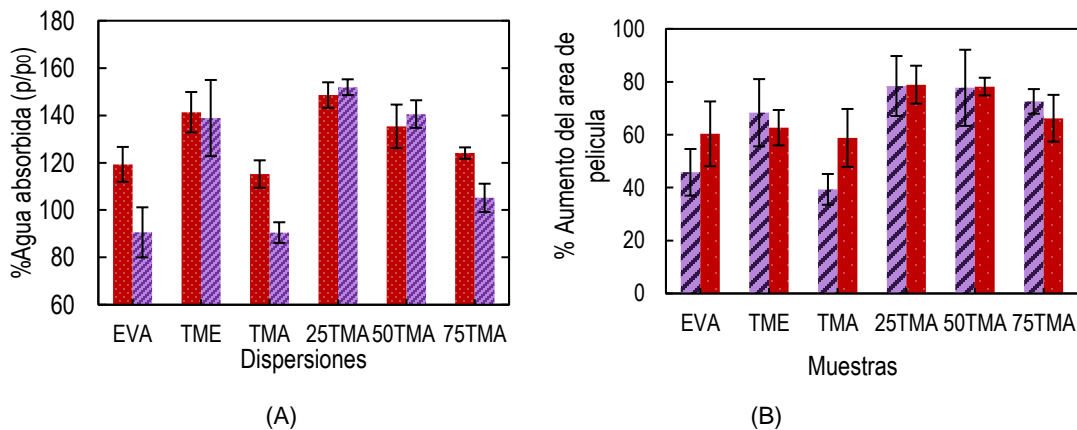


Figura 4- 11: (A) porcentaje de agua absorbida en las películas ,(B)Aumento de área en la película por hinchamiento de inmersión en agua en 24h : bajo las condiciones de formación de película de ▨20°C- 60%RH y ■ 30°C -60%RH.

Estas propiedades de barrera están relacionadas con la morfología de la película, dado que una película porosa o agrietada permite que se permee el agua a través de ella, lo cual afecta su impermeabilidad. De acuerdo con las microfotografías tomadas en SEM, las superficies más porosas pertenecen a las muestras que fueron hechas con la dispersión de menor tamaño (TME), teniendo una mayor cantidad de poros por área (Tabla 4-1). Esto explicaría las diferencias de absorción de agua entre las muestras bajo las condiciones de 20°C-60%RH, lo cual hace que las películas de TMA y 75TMA tengan un mejor desempeño en presencia de agua. Cabe mencionar que, al aumentar la temperatura de secado de la película a 30°C, las muestras monodispersas presentan mayor cantidad de poros, que explican las diferencias en la absorción de agua en TMA con respecto a las condiciones de secado. Este fenómeno se describe en la investigación de Reyes et al. (2007), donde se encontró que a velocidades de evaporación lenta, las partículas tienen la oportunidad de organizarse, provocando superficies menos porosas y rugosas en las películas. Por otro lado, bajo que, a condiciones de mayor temperatura, el movimiento de las partículas es más caótico y menos organizado, causando mayor rugosidad y porosidad, lo cual también se evidencia en las microscopías (Figura 4-12)

Tabla 4- 1. Porosidad, grietas y longitud de poro para las microfotografías de las muestras realizadas bajo las condiciones de 20°C-60%RH y 30°C-60%RH

Muestras	20°C-60%RH				30°C-60%RH			
	Longitud (mm)		Grietas	Cantidad poro/área	Longitud (mm)		Grietas	Cantidad poro/área
	Min	Max			Min	Max		
TME	0,004	0,006	Sí	23	0,004	0,004	Sí	41
TMA	0,005	0,020	Sí	7	0,010	0,014	Sí	11
25TMA	0,001	0,011	No	20	0,001	0,018	Sí	16
50TMA	0,005	0,009	Sí	16	0,011	0,023	Sí	3
75TMA	0,005	0,009	Sí	12	0,000	0,012	Sí	10
EVA	0,005	0,007	Sí	25	0,005	0,012	Sí	20

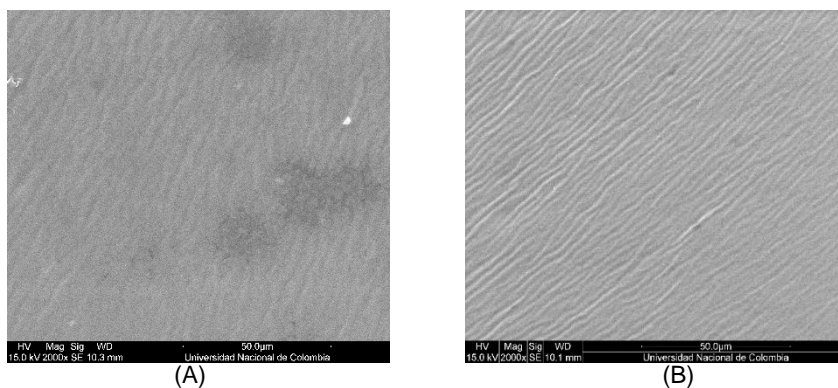


Figura 4- 12: Microscopía SEM de la película TMA con magnificación 2000x. Condiciones de secado (A) 20°C-60%RH y (B)30°C-60%RH

En las mezclas, la cantidad de poros por área parece disminuir conforme aumenta la temperatura, por lo tanto, se esperaba que mejoren la impermeabilidad de la película. No obstante, en estas muestras a 30°C se encontró la presencia de microgrietas que a 20°C no son notables y podría decirse que hacen parte de la deficiencia de la película para impedir el paso del agua (Figura 4-13). En casos como las muestras de 75TMA y EVA, la presencia de estas microgrietas provocan diferencias en el desempeño de absorción bajo las dos condiciones de secado.

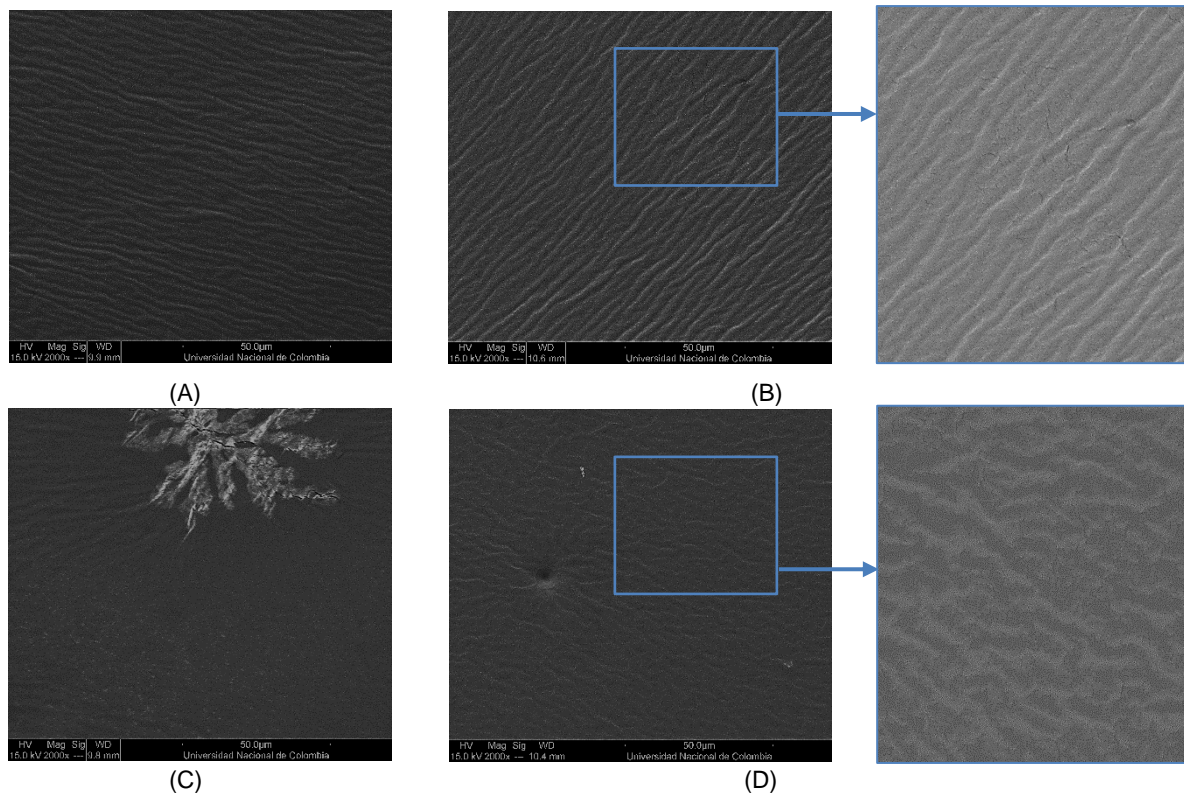


Figura 4- 13: Microscopía SEM con magnificación 2000x, para la dispersión 75TMA bajo las condiciones de secado (A) 20°C-60%RH y (B)30°C-60%RH. Dispersión EVA bajo las condiciones de secado de (C) 20°C-60%RH y (D)30°C-60%RH.

Finalmente, al concluir la prueba, se encontró pérdida de masa en algunas películas 48h después de las de empezar, principalmente en las muestras hechas a 30°C-60%RH que superaron la pérdida de peso en un 2,5% con respecto a la película original (Figura 4-14). Al comparar las microscopías de las dispersiones monodispersas antes del inicio de la prueba y 48 horas después, se evidencia que las películas realizadas a 30°C-60%RH tienen una superficie más porosa o rugosa que las películas de 20°C-60%RH, causada por la erosión del agua (Figura 4-15). En las microscopías de la Figura 4-15(b y e), se logra

observar que pedazos microscópicos de la película presentes en el agua por la erosión, quedaron en la superficie de las muestras elaboradas a 30°C-60%RH.

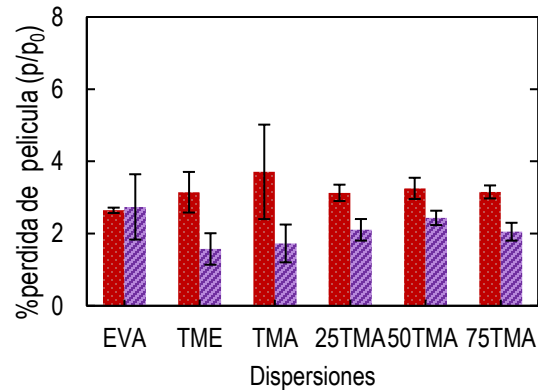


Figura 4- 14: Pérdida de peso de la película para las muestras hechas bajo las condiciones de secado: ■ 20°C-60%RH y ■ 30°C-60%RH.

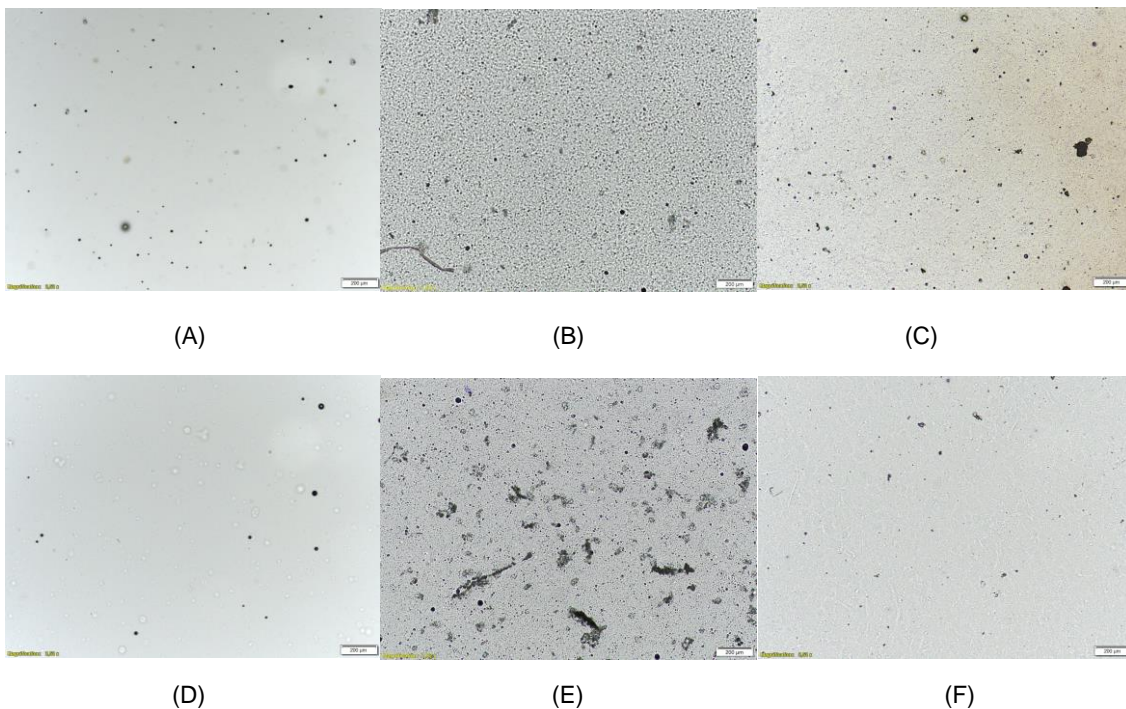


Figura 4- 15: Microscopías de las películas a 4X: (a) película TME sin inmersión, (d) película TMA sin inmersión, películas formadas bajo las condiciones de 30°C-60%RH después de 24 h de inmersión: (b) TME, (e) TMA y películas formadas bajo las condiciones de 20°C-60%RH después de 24 h de inmersión: (c) TME, (f) TMA.

Con los resultados de inmersión y las microscopías se puede afirmar que las películas que se hicieron a 30°C-60%RH son más sensibles al agua que las de 20°C-60%RH. Esto se debe como se ha comentado con anterioridad a las diferencias en la morfología de la

película y se ve reflejado en la medición del ángulo de contacto del agua en la películas (García, 2010). En la figura 4-16, se encuentran valores de los ángulos de la gota para diferentes muestras de películas, donde a excepción de TMA y EVA, las películas a 30°C-60%RH tienen ángulos menores, por lo que sus superficies que tienden a humectarse mejor que las películas a 20°C-60%RH, lo cual concuerda con los resultados de inmersión.

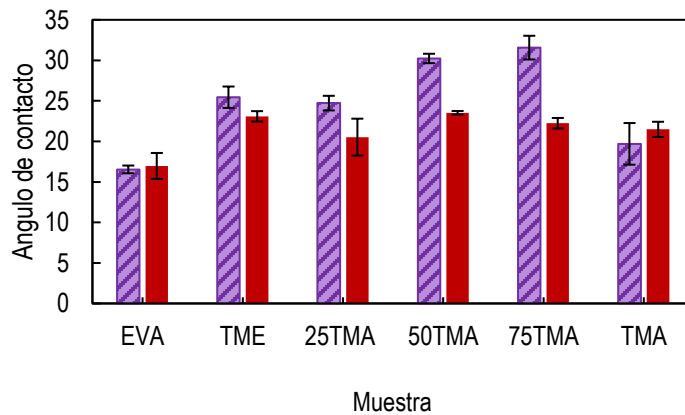


Figura 4- 16: Angulo de contacto del agua en las películas elaboradas a: ■ 20°C-60%RH y ■ 30°C-60%RH.

4.3.4 Adhesión al sustrato en inmersión

Durante el proceso de inmersión, las películas en el sustrato de vidrio cambian de un color translúcido a blanco a medida que pasa el tiempo. Como se observa en la Figura 4-17, entre más tiempo pase la película sumergida en agua, se empiezan a presentar problemas de adhesión al sustrato. Un ejemplo de esto es la película comercial de Emuvinil, que a las 5h empieza a desprenderse del sustrato y a las 24h se presenta en algunas muestras una separación de más del 50% de la película.



Figura 4- 17: Imágenes de las películas a diferentes tiempos de inmersión en agua, de las dispersiones EVA, TME y TMA: (a) 1h , (b) 3h, (c) 5h y (d) 24h.

Este comportamiento se debe al rol que cumple el agua en la interacción película-sustrato. Al principio, la interacción se da principalmente entre la película-sustrato, que se relacionan por fuerzas débiles como las de Van der Waals u otro tipo de interacciones físicas (With, 2018). Cuando hay presencia de agua en el medio, esta penetra la película a través de los poros o microgrietas que pueden llegar a la interfase polímero-sustrato. Esto afecta la interacción polímero-sustrato en algunas zonas, generando así leves ampollamientos y déficit de adhesión en esas zonas (Schweigger, 2005). En los experimentos se encontró que las primeras áreas de desprendimiento son los bordes, debido a que las películas de 30°C-60%RH presentan este fenómeno en la tercera hora de inmersión, mientras que las películas de 20°C-60%RH ocurre hasta la quinta hora en la mayoría de las muestras (Tabla 4-2). Después de las 24 horas, se observa que el 66% de las muestras de 20°C-60%RH estaban separadas totalmente del sustrato y a 30°C-60%RH solo el 44%. La mayoría de las muestras hacen parte de las mezclas y la dispersión de menor tamaño, las cuales absorbían más cantidad de agua en el literal 4.3.2. Sumado a esto, si se compara la porosidad de las muestras con la adhesión en las dos condiciones, las películas con más cantidad de poros son las que disminuyen su desempeño en agua, puesto que se desprende del sustrato a las 24h. Un ejemplo es TMA, que presenta 7 poros/mm² a 20°C con ninguna muestra despegada y a 30°C presenta 11 poros/mm² con una muestra separada.

Tabla 4- 2. Películas inmersas en agua: ✓ sin desprendimiento y × con desprendimiento total del sustrato de las muestras realizadas bajo las condiciones de 20°C-60%RH y 30°C-60%RH.

Muestra	20°C-60%RH								30°C-60%RH									
	1h	3h	5h	24h	1h	3h	5h	24h	1h	3h	5h	24h						
TME	✓	3	✓	3	✓	3	✓	1	×	2	✓	3	✓	3	✓	1	×	2
TMA	✓	3	✓	3	✓	3	✓	3	×	0	✓	3	✓	3	✓	2	×	1
25TMA	✓	3	✓	3	✓	3	✓	0	×	3	✓	3	✓	3	✓	2	×	1
50TMA	✓	3	✓	3	✓	3	✓	0	×	3	✓	3	✓	3	✓	1	×	2
75TMA	✓	3	✓	3	✓	3	✓	0	×	3	✓	3	✓	3	✓	1	×	2
EVA	✓	3	✓	3	✓	3	✓	2	×	1	✓	3	✓	3	✓	3	×	0

▪ **Brillo de las películas post-inmersión**

Cuando se mide el brillo de las películas, se observa que inicialmente es cercano a 120GU en todas las muestras, lo que corresponde a un recubrimiento brillante al superar 70GU(Calvo Carbonell, 2014). Después de la inmersión, se evidenció que, bajo las dos condiciones de secado, las películas disminuyen el brillo en la misma cantidad sin diferencias estadísticas, excepto por las muestras de 75 TMA y 25TMA (Figura 4-18).

También se aprecia que las muestras de 50TMA en las dos condiciones sufre una pérdida de brillo superior al 66%, lo cual contrasta con las otras dispersiones. Finalmente, se encontró que en las películas elaboradas con las dispersiones monodispersas, la dispersión de menor tamaño (TME) pierde más brillo que la película de TMA después de la inmersión. Esto puede ser causado por la erosión que produce el agua en la superficie de la película, lo cual cambia la morfología (rugosidad y porosidad) y afecta el brillo de esta (Figura 4-15). No obstante, para cuantificarlo este fenómeno es necesario comparar las rugosidades de las películas.

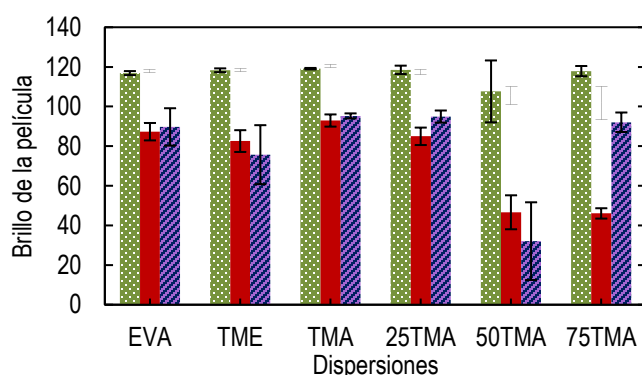


Figura 4- 18: Brillo de la película después de 24 horas de inmersión a: 20°C-60%RH y 30°C-60%RH

4.4 Conclusiones

De acuerdo con los resultados y los análisis presentados en este capítulo, se puede concluir que:

- Las condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa) afectan la morfología de las películas y consecuentemente las propiedades mecánicas y de barrera. A medida que aumenta la velocidad de evaporación (sube la temperatura o disminuye humedad relativa), la forma en la que se organizan las partículas es más errática, lo cual provoca que cuando se consolide la película se presenten mayor porosidad, rugosidad, burbujas y formación de grietas que disminuyen el módulo elástico, la elongación, la impermeabilidad al agua y la adhesión al sustrato.
- En cuanto a las propiedades mecánicas, a medida que disminuye el tamaño de partícula de la dispersión, los módulos elásticos son mayores. Esto se debe a dos razones: la primera es que, al tener radios menores, la fracción o cantidad de partículas cercanas unas a otras son mayores, lo que facilita la interdifusión de las cadenas poliméricas, mientras

que la segunda es que al tener una área interfacial mayor por unidad de área, las cadenas recorren una distancia mayor para entrelazarse unas con otras que en partículas de mayor tamaño.

- En las mezclas de las dispersiones, las propiedades mecánicas cambian a medida que se tiene una mayor cantidad de la dispersión de menor tamaño, debido a que las muestras de 25TMA, al tener más contenido de TME, tienen un módulo de Young mayor que 75TMA. Esto se debe al efecto del tamaño de partícula en la facilidad de la interdifusión de cadenas poliméricas. En el caso de la muestra comercial (polidispersa), al no tener estratificación, su organización puede optimizar los espacios y contactos entre las partículas, mejorando así la interdifusión de las cadenas y el módulo elástico de la película.
- En las dispersiones monodispersas, la impermeabilidad de las películas es similar durante las primeras tres horas de prueba. El efecto de las diferencias en la porosidad y las microgrietas de las películas se observa a las 24h sin importar las condiciones ambientales en las que se hacen las películas y puede llegar a superar el 100% del peso de la película seca.
- La presencia de una mayor porosidad en las películas de dispersiones monodispersas causa la pérdida en la impermeabilidad, dado que las muestras TME absorben más agua en comparación con TMA. Por otro lado, cuando se encuentran en las mezclas diferencias en la absorción, se debe a la presencia de poros y microgrietas en la superficie de la película.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

A continuación, se presentan las conclusiones generales enlazadas con cada objetivo específico de la investigación.

Objetivo 1: Interpretación de las curvas

Cambio de masa con respecto al tiempo

- La influencia del tamaño de partícula solo se presenta cuando las condiciones provocan una velocidad de evaporación lenta (20°C-60%RH). Esto permite que los meniscos que se forman entre las partículas-agua-aire, interfieran disminuyendo la presión de vapor del agua y cambiando la pendiente de la curva. Este fenómeno es más notorio a medida que el tamaño de partícula es más pequeño, debido a que disminuye la pendiente y aumenta los tiempos de finalización de la primera etapa.

Velocidades de evaporación de agua

- No hay diferencias significativas en las velocidades de evaporación de agua, específicamente entre las dispersiones en la mayoría de las condiciones. La principal causa es la influencia del menisco en la dispersión-sustrato en el área superficial inicial, donde al disminuir el tamaño de partícula, aumenta el ángulo de contacto y disminuye el área superficial inicial empleado en el cálculo de evaporación de agua. Por lo tanto, al disminuir el área, la velocidad de evaporación aumenta, lo cual contrarresta el efecto de los meniscos partícula-aire-agua e iguala la velocidad de la dispersión de mayor tamaño. Es preciso mencionar que a velocidades de evaporación más altas (30°C-40%RH), el menisco dispersión-sustrato tiene mayor influencia y se empiezan a presentar diferencias estadísticas en las dispersiones monodispersas.

Finalización de la primera etapa

- En la curva de secado, la velocidad de evaporación empieza a disminuir y da comienzo a la segunda fase de secado. Esto sucede porque las partículas de las dispersiones estudiadas se deforman a través del mecanismo de presión capilar causada por los meniscos en la interfase agua-aire-polímero. Esto genera que las partículas que se encuentran en la interfase agua-aire se deformen y se establezca una piel parcial de película que provoca la finalización de la primera etapa de secado.

Retención de agua en la segunda fase

- El contenido de agua es mayor en películas hechas con la dispersión de menor tamaño. Esto ocurre gracias a que, al disminuir el tamaño de partícula, los tiempos de apertura aumentan y así mismo las zonas intermedias relativas. Las zonas intermedias, al tener partículas pequeñas, se deforman rápido y se consolida la película, complicando el paso del agua a través de ella. En el caso de las mezclas, la presencia de agua es menor que en las películas monodispersas. Esto puede ser que debido a que, al tener mezcla de partículas, la deformación tiende a ser más errática, por lo que no se forma una película del mismo grado que en la dispersión de menor tamaño en las zonas intermedias y el agua se evapora más fácilmente.

Objetivo 2: Comparación con modelos

Modelo conceptual vertical

- Las partículas poliméricas no tienen una distribución homogénea entre la superficie y el sustrato durante el proceso de secado. Al tener un número de Peclet mayor a uno, estas partículas se ubican en la interfase agua-aire, lo que explica los meniscos partícula-agua-aire, la formación de piel parcial y la finalización de la primera etapa.

Modelo conceptual de estratificación

- La estratificación de las partículas se presenta en las mezclas, debido a la concentración de partículas pequeñas y la relación entre los números de Péclet, lo cual explica las pendientes de las curvas y las velocidades de evaporación de 25TMA y 75TMA, que se parecen a TME y TMA, respectivamente.

Modelos de las curvas

- En la primera etapa, el modelo que más se ajusta a los valores experimentales es el de Kiil en cuanto a pendiente de la curva y la velocidad de evaporación de agua. Sin embargo, no se logra diferenciar las curvas de las dispersiones a 20°C-60%RH. Al modificar el modelo con el efecto de la presión de vapor del menisco, se alcanza a diferenciar las dispersiones, pero la expresión utilizada en algunas ocasiones subestima el efecto del menisco. En cuanto a la segunda etapa, las desviaciones de los datos experimentales se deben a que los modelos simplifican los fenómenos de compactación y deformación de las partículas. Se recomienda emplear el modelo de Kiil para dispersiones con tamaño de partícula grande, menos retención de agua en la película y temperaturas por debajo de 30°C.

Modelo conceptual horizontal

- Las dispersiones estudiadas presentan un avance lento en las áreas relativas secas y tiempos de apertura largos, lo que concuerdan con el modelo conceptual horizontal al tener valores mayores a 1. No obstante, a medida que disminuye el tamaño de partícula, las caídas de presión características en el lecho son menores, generan que las áreas relativas secas avancen más lento en todos los tiempos de secado que cuando se tiene un tamaño de partícula mayor.

Modelo conceptual de deformación de partícula

- La deformación de las partículas poliméricas se da por el mecanismo de deformación capilar, lo que significa que las partículas son lo suficientemente suaves para alterar su forma por medio de los meniscos y en tiempos avanzados de secado. En este caso, el modelo de deformación y el modelo vertical indican que las dispersiones presentan el fenómeno de formación de piel.

- Los números adimensionales λ más pequeños son de la dispersión de menor tamaño. Esto se debe a que la fuerza motriz para deformar las partículas es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Así mismo, se encontrarán menores valores de λ en las mezclas entre más cantidad de partículas pequeñas contengan.

Objetivo 3

Propiedades de película

- Las condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa) afectan la morfología de las películas y consecuentemente a las propiedades mecánicas y de barrera. A medida que aumenta la velocidad de evaporación (sube la temperatura o disminuye humedad relativa), la forma en la que se organizan las partículas es más errática, por lo que cuando se consolida la película, hay mayor porosidad, rugosidad, burbujas y formación de grietas que disminuyen el módulo elástico, la elongación, la impermeabilidad al agua y la adhesión al sustrato.
- En las propiedades mecánicas, a medida que disminuye el tamaño de partícula de la dispersión, mayores son los módulos elásticos. Esto se debe principalmente por dos razones: La primera es que, al tener radios menores, la fracción o cantidad de partículas cercanas unas de otras son mayores, lo que facilita la interdifusión de las cadenas poliméricas. La segunda es que al tener un área interfacial mayor por unidad de área, las cadenas recorren una distancia mayor para entrelazarse unas con otras que en presencia de partículas de mayor tamaño.

5.2 Recomendaciones

Se presentan una serie de objetivos que se podrían estudiar en un futuro para emprender investigaciones similares o fortalecer la investigación realizada.

- Estudiar la influencia de compuestos como el surfactante en la morfología y formación de película para dispersiones acuosas acrílicas.
- Por medio de microscopía de fuerza atómica, estudiar la deformación de las partículas bajo diferentes condiciones ambientales, así como identificar la morfología de la película (la porosidad, microgrietas y rugosidad de la película).
- Estudiar un sistema pigmentario con la dispersión polimérica acuosa y cómo este influye en la formación y propiedades de la película.
- Evaluar el efecto de la humedad en las propiedades mecánicas y de barrera para las dispersiones de diferente tamaño de partícula.

- Emplear otro tipo de sustrato diferente al vidrio con diferente rugosidad con el fin evaluar su efecto en la formación de película.

A. Anexo A: Curvas de secado a diferentes condiciones

Las curvas de secado de dispersiones poliméricas se caracterizan por tener tres etapas. (I). evaporación lineal de agua a velocidad constante, (II). disminución de la velocidad y (III) presencia de agua remanente. En este anexo se presentarán por separado la primera etapa de la segunda y tercera para las dispersiones TME, TMA y las mezclas 25TMA, 50TMA y 75 TMA a las diferentes condiciones de secado.

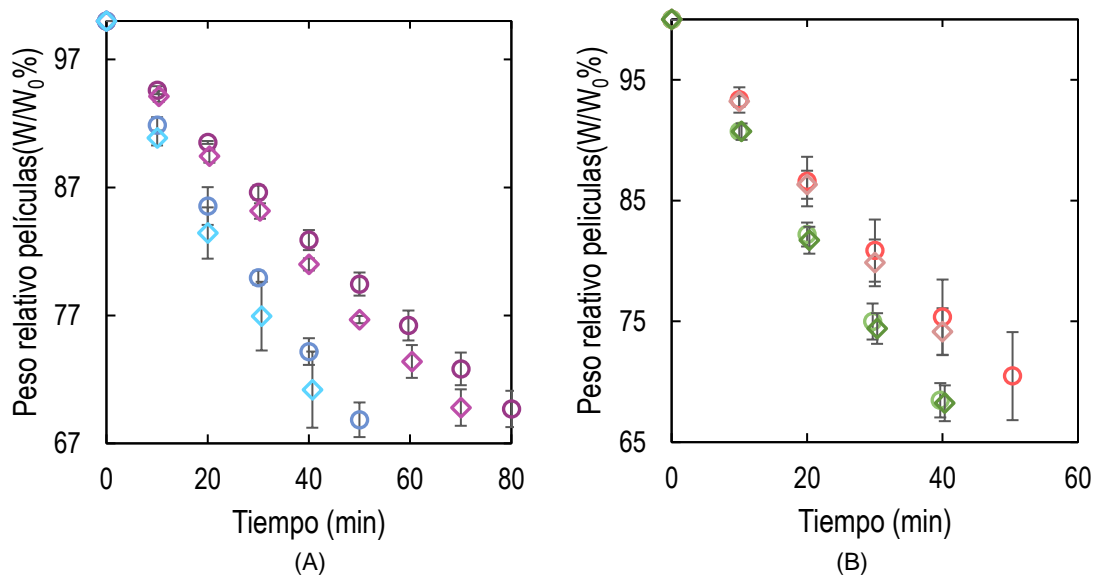


Figura A- 1:Primera etapa del proceso de secado: (A) 20°C-60%RH: \circ TME y \diamond TMA. 20°C-40%RH: \circ TME y \diamond TMA. (B) 30°C-60%RH: \circ TME y \diamond TMA. 30°C-40%RH: \circ TME y \diamond TMA.

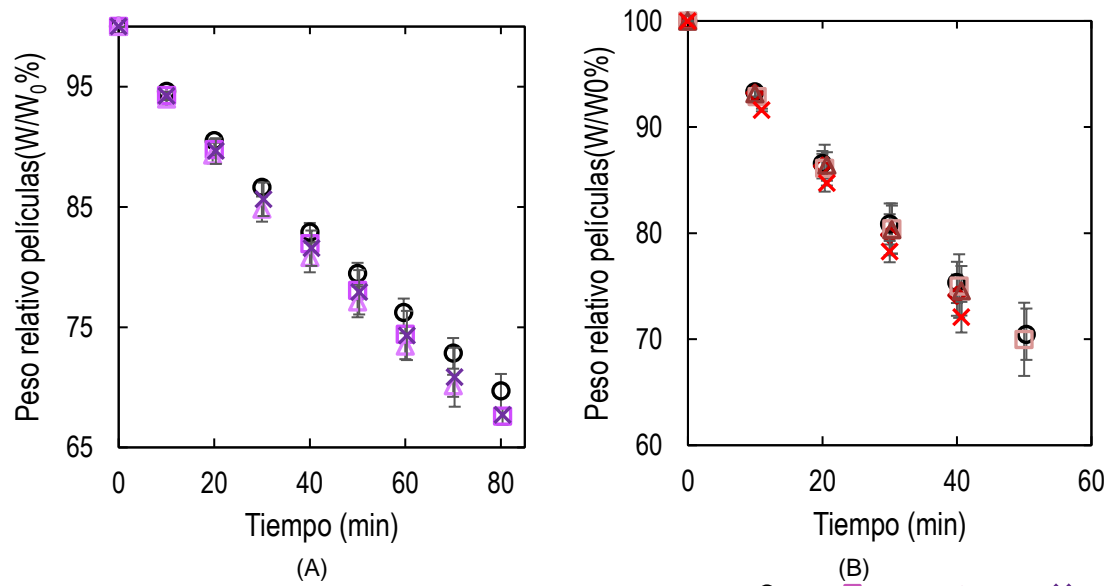


Figura A- 2:Primera etapa del proceso de secado: (A) 20°C-60%RH: ○TME, □25TMA, △50TMA, ×75TMA y ◇TMA. (B) 30°C-40%RH: ○TME, □25TMA, △50TMA, ×75TMA y ◇TMA.

B. Anexo B: Modelo de las curvas de secado

B.1 Modelo Velaga (2012).

- **Definición y ecuaciones.**

El modelo de Velaga es un modelo empírico, el cual define una función con 3 parámetros que tiene en cuenta la relación no lineal de las dos variables a graficar (ecuación B.1).

$$W_{loss} = \frac{W_{max}t^n}{\tau^n + t^n} \quad (B. 1)$$

Para encontrar el valor de n, es necesario linealizar la ecuación B.1 y hacer una regresión lineal donde la pendiente es el coeficiente de Hill.

$$\log\left(\frac{W_{max}-W_{loss}}{W_{loss}}\right) = n \log\left(\frac{\tau}{t}\right) \quad (B. 2)$$

- **Términos del modelo**

En la tabla B-1 se encuentran los términos y su significado utilizados en el modelo de Velaga (2012).

Tabla B- 1:Tabla de símbolos y su significado.

Símbolo	Unidades	Significado
W_{loss}	%	Pérdida de peso en el tiempo t
t	min	Tiempo
W_{max}	%	Perdida máxima de agua
n		Coficiente de Hill
τ	min	Tiempo donde se pierde la mitad del peso máximo

▪ **Resultados**

El modelo se utilizó en todas las curvas a las condiciones planteadas. En la tabla B-2 se encuentran los valores para los términos W_{max} , τ y n . Se encontró que los valores de los coeficientes de Hill entre 1,89-2,56 y los pesos máximos rondan 40,77-43,61 para las dispersiones.

Tabla B- 2:Valores para W_{max} , τ y n para las dispersiones a diferentes condiciones ambientales.

A	Dispersión	Términos			A	Dispersión	Términos		
		W_{max}	τ	n			W_{max}	τ	n
20°C-40%RH	TME1	41,83	32,79	2,22	20°C-60%RH	TME1	40,96	52,38	2,25
	TMER	42,35	31,63	2,20		TME2	41,56	50,78	2,32
	TME3	42,26	31,03	2,19		TME3	41,91	48,57	2,38
	TMA1	42,58	33,19	2,19		TMA1	42,54	45,62	2,34
	TMAR	43,27	25,17	2,14		TMA2	42,79	48,65	2,39
	TMA3	42,95	26,70	2,16		TMA3	42,52	44,28	2,36
	0,25TMA1	42,24	39,54	2,23		0,25TMAR	42,30	46,36	2,28
	0,25TMA2	42,73	37,39	2,23		0,25TMA2	41,98	49,65	2,56
	0,25TMAR2	40,77	32,58	2,15		0,25TMA3	42,30	47,38	2,40
	50TMAR	43,05	29,96	2,16		50TMA2R2	42,49	42,09	2,21
	50TMA2	42,86	24,18	2,08		50TMA3	42,42	45,64	2,21
	50TMA3	42,65	27,15	2,15		50TMA2R	42,49	48,86	2,42
	75TMAR	43,18	29,14	2,24		0,75TMA1	42,45	52,98	2,29
	75TMA2	42,92	30,65	2,24		0,75TMA2	42,35	47,65	2,49
75TMA3	42,94	27,03	2,17	0,75TMA3	42,58	44,18	2,32		
30°C-40%RH	TME1	43,15	23,41	1,86	30°C-60%RH	TME1	40,95	38,57	2,15
	TME2	43,11	25,80	1,92		TME2	41,80	31,43	2,05
	TME3	42,96	25,90	1,91		TME3	41,67	29,58	2,01
	TMA1	43,49	23,28	2,06		TMA1	42,43	35,07	2,35
	TMA2	43,46	27,52	2,24		TMA2	42,65	32,35	2,27
	TMA3	43,54	24,50	2,13		TMA3	42,76	28,96	2,26
	0,25TMA1	43,38	27,98	2,09		0,25TMA1	42,41	38,50	2,20
	0,25TMA2	43,46	26,33	1,98		0,25TMA2	41,52	33,29	2,21
	0,25TMA3	42,93	28,55	2,05		0,25TMA3	43,01	28,87	2,04
	50TMA1	43,35	26,84	2,12		50TMA1	42,71	37,90	2,28
	50TMA2	43,42	26,94	2,14		50TMA2	43,02	32,65	2,22
	50TMA3	43,52	23,79	2,01		50TMA3	42,86	30,22	2,21
	0,75TMA1	43,61	26,17	2,13		0,75TMA1	42,97	30,86	2,14
	0,75TMA2	43,33	26,79	2,14		0,75TMA2	43,04	30,32	2,18
0,75TMA3	43,48	25,69	2,13	0,75TMA3	43,00	28,32	2,22		

Por otro lado, este modelo se ajusta bien en la segunda y tercera etapa de secado en la mayoría de las condiciones, como se observa en las Figuras B.1 y B.2. No obstante, debido a que es una función sigmoidea, este tiene errores absolutos del 5% en los primeros 20

minutos, lo cual influirá en las diferencias entre las velocidades de evaporación con las calculadas por el modelo. Finalmente, se observó que el modelo se ajusta mejor cuando se tienen condiciones de 30°C-40%RH y 30°C-60%RH, donde las velocidades son más rápidas que a 20°C-60%RH.

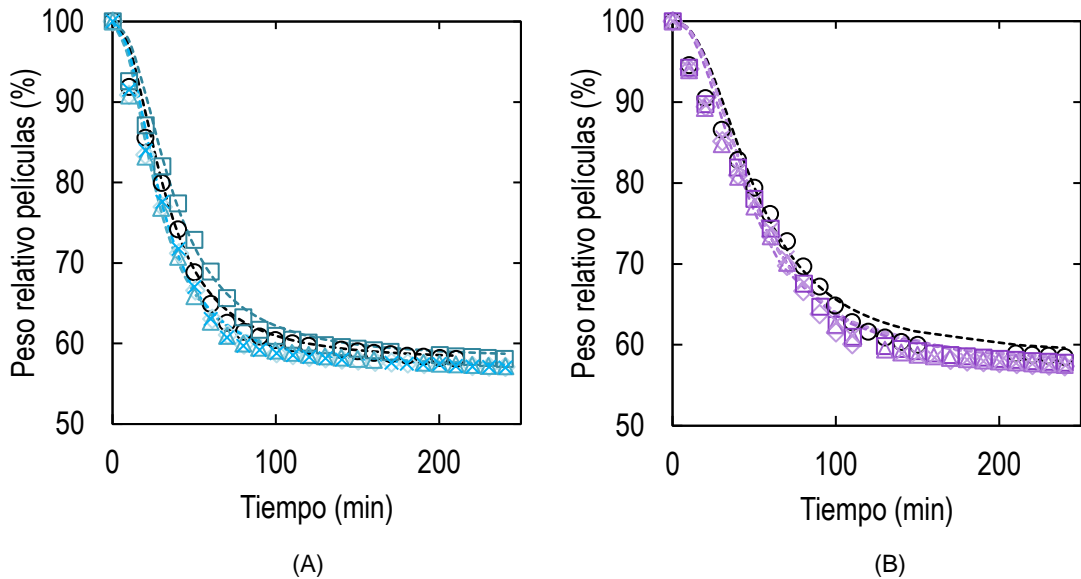


Figura B- 1:Primera etapa del proceso de secado: (A) 20°C-40%RH: ○ TME, □ 25TMA, △ 50TMA, × 75TMA, ◇ TMA, - · modelo TME, - · modelo 25TMA, - · modelo 50TMA, - · modelo 75TMA y - · modelo TMA. (B) 20°C-60%RH: ○ TME, □ 25TMA, △ 50TMA, × 75TMA, ◇ TMA, - · modelo TME, - · modelo 25TMA, - · modelo 50TMA, - · modelo 75TMA y - · modelo TMA.

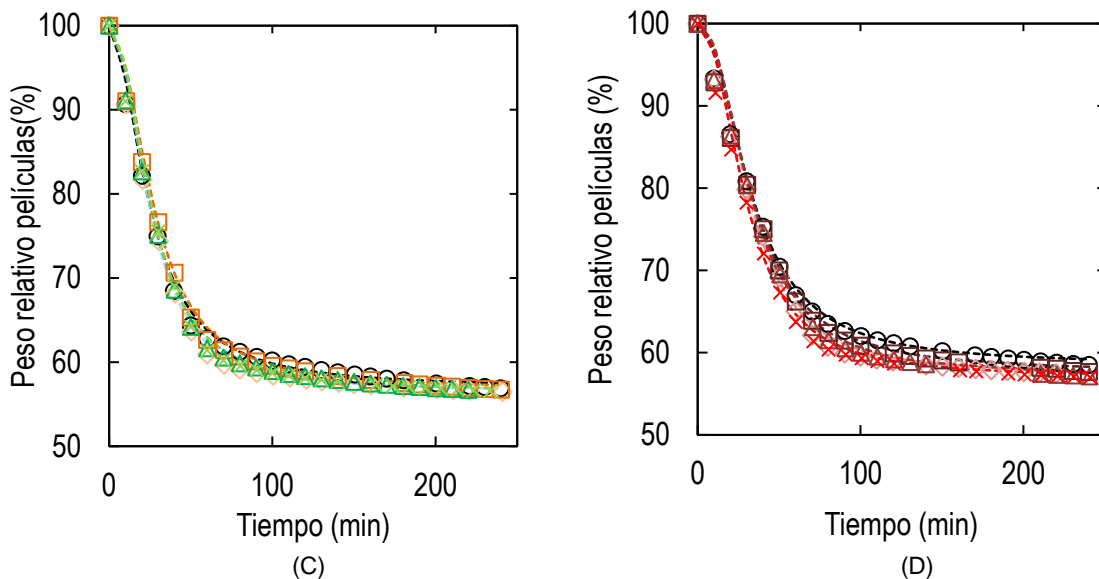


Figura B- 2: Primera etapa del proceso de secado: (C) 30°C-40%RH: ○ TME, □ 25TMA, △ 50TMA, × 75TMA, ◇ TMA, - · modelo TME, - · modelo 25TMA, - · modelo 50TMA, - · modelo 75TMA y - · modelo TMA. (D) 30°C-60%RH: ○ TME, □ 25TMA, △ 50TMA, × 75TMA, ◇ TMA, - · modelo TME, - · modelo 25TMA, - · modelo 50TMA, - · modelo 75TMA y - · modelo TMA.

Las figuras B-3 se muestran los resultados de las velocidades de evaporación de agua para el modelo de Velaga.

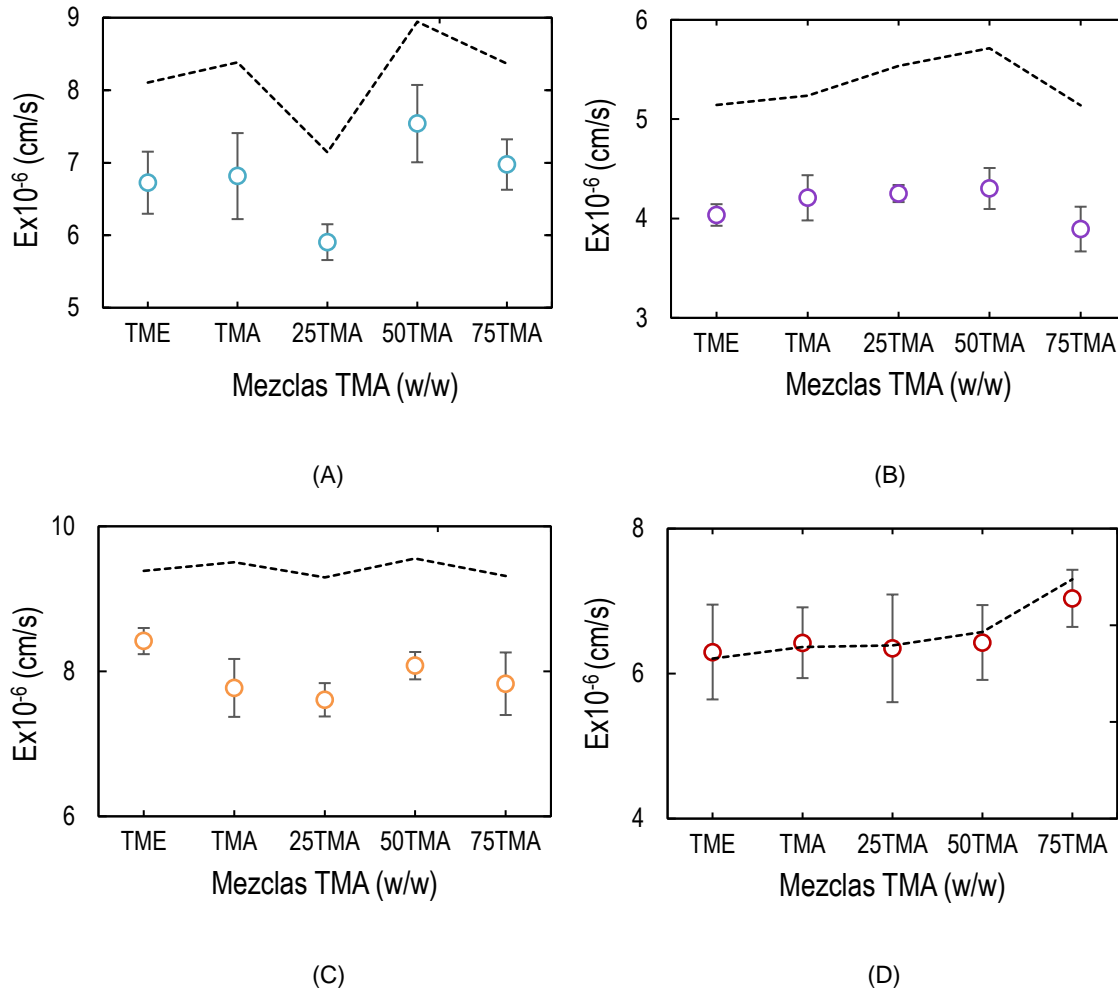


Figura B- 3: Resultados de los modelos con las velocidades de evaporación de agua -- Modelo Velaga: (A) 20°C-40%RH, (B) 20°C-60%RH, (C) 30°C-40%RH y (D) 30°C-60%RH.

B.2 Modelo Kill (2006)

▪ Consideraciones del modelo

El modelo de Kill define dos etapas principales en el proceso de secado: La primera tiene en cuenta la evaporación lineal del agua y la segunda supone la formación de una capa de polímero que dificulta el paso del solvente. Por esto, el modelo tiene las siguientes consideraciones:

Etapa I:

- El agua que se evapora prácticamente es pura y se desprecia la concentración de surfactante o de otras sustancias volátiles.
- Los látex secan uniformemente desde la superficie expuesta.
- No hay gradientes de temperatura en la película
- La presión parcial de agua en la interfase agua-aire es igual a la presión de vapor de saturación de agua.
- Esta etapa finaliza cuando la fracción volumétrica del polímero llega al 0,74.
- Hay distribución homogénea de las partículas en el líquido. (no hay gradiente de partículas)

Etapa II:

- Algunas partículas de látex coalescen y generan una película seca en la interfase agua-aire.
 - Los coeficientes de transferencia de calor y masa convectiva son constantes a través de todo el proceso.
 - La capa seca no contiene agua residual y la temperatura en la capa de película es la misma de la capa húmeda del látex.
 - El coeficiente de difusión efectivo del vapor de agua en la capa de polímero es constante.
 - El vapor de agua no es adsorbido en las partículas de látex o en la película seca.
 - Se define el estado pseudo estable en cuanto al perfil de concentración de vapor de agua en la capa seca de polímero.
 - La película de látex está completamente seca al final de la etapa II.
-
- **Términos del modelo**

En la tabla B-3 se encuentran los símbolos utilizados en las dos etapas del modelo de kill del 2006 y su significado.

Tabla B- 3:Tabla de símbolos y su significado.

Símbolo	Unidades	Significado
h_c	w/(m ² K)	Coefficiente de transferencia de calor por convección
T_B	K	Temperatura en el bulk del aire
T_F	K	Temperatura en la película
ΔH_{vap}	J/Kg	Entalpía de evaporación del agua
ρ_w	Kg/m ³	Densidad del agua
ε		Emisividad de la película de látex
C_R	W/m ² K ⁴	Constante de Stefan-Boltzmann
ϕ_0		Fracción volumétrica del polímero en el tiempo 0
ρ_p	Kg/m ³	Densidad del polímero
C_{pl}	J/(kgK)	Capacidad calorífica del látex
$K_{g,v}$	m/s	Coefficiente de transferencia de masa convectiva
M_w	kg/mol	Peso molecular del agua
R_c	(m ³ Pa/mol K)	Constante de los gases
P_v^*	Pa	Presión de saturación del vapor de agua
P_{VB}	Pa	Presión del vapor de agua en el Bulk
k_{sub}	w/(mK)	Constante de conductividad térmica
l_{sub}	m	Espesor del sustrato
W_w	Kg	Cantidad de agua evaporada en todo el proceso
A	m ²	Área expuesta de evaporación
x_{wi}		Fracción másica de agua inicial
ϕ_s		Fracción volumétrica del polímero 0,74
Φ_{RH}		Humedad relativa del aire
$D_{e,v}$	m ² /s	Difusividad efectiva del vapor de agua
C_v	mol/m ³	Concentración de agua
C_v^*	mol/m ³	Concentración de vapor de agua saturado

▪ **Balances de masa y energía del modelo**

Balance de masa- Etapa I

En la primera etapa Kill establece que: la velocidad con la cual el vapor de agua sale de la superficie líquida al aire es igual a la velocidad de agua removida desde la película. Con esta deducción, se llegó a la ecuación diferencial B.3, cuya condición de frontera es: $L_{s1} = 0$ cuando $t = 0$.

$$\frac{dL_{s1}}{dt} = \frac{K_{g,v} M_w}{\rho_w R_c T} (P_v^* (T_F) - P_{VB}) \tag{B. 3}$$

El término P_{VB} se calcula por medio de la ecuación B.4, teniendo en cuenta que ϕ_{RH} es la humedad relativa y T_B temperatura del *bulk* del aire.

$$P_{VB} = P_v^*(T_B)\phi_{RH} \quad (B. 4)$$

Para las presiones de saturación se utiliza la ecuación de Antoine con las constantes $A=8,10765$, $B=1750,286$ y $C=235$. Cabe resaltar que la temperatura (T) debe estar en °C para esta expresión.

$$\log P_v^*(T) = \left(A - \frac{B}{T+C}\right) \cdot 133,322 \quad (B. 5)$$

Luego de solucionar la ecuación B.3 para cada tiempo, se puede calcular la pérdida de peso y la fracción de agua que se encuentra en la película.

$$W = \rho_w l_0 (1 - \phi_0)(1 - X_1) \quad (B. 6)$$

$$x_w = \frac{\rho_w(1-\phi_0)X_1}{\rho_w(1-\phi_0)X_1 + \rho_p\phi_0} \quad (B. 7)$$

Donde los términos X_1 , l_{s10} y l_0 se calculan por medio de las ecuaciones B.8, B.9 y B.10 respectivamente.

$$X_1 = \frac{(l_{s10} - l_{s1}) + (l_0 - l_{s10})(1 - \phi_s)}{l_0(1 - \phi_0)} \quad (B. 8)$$

$$l_{s10} = \frac{(\phi_s - \phi_0) l_0}{\phi_s} \quad (B. 9)$$

$$l_0 = \left(\frac{W_w}{A}\right) \frac{1}{x_{wi}\rho_w} \quad (B. 10)$$

Balance de energía- Etapa I

El balance de energía tiene en cuenta la transferencia de calor del aire por convección, radiación a la película y el término de transferencia por conducción del sustrato hacia la película. Teniendo en cuenta lo anterior, para calcular la temperatura de la película se llega a la ecuación diferencial B.11.

$$\frac{dT_F}{dt} = \frac{h_c(T_B - T_F) - \Delta H_{vap} \rho_w \left(\frac{dl_{s1}}{dt} \right) + k_{sub} \left(\frac{dT_{sub}}{dl} \right) \Big|_{l_0} + \varepsilon C_R [T_B^4 - T_F^4]}{[\rho_w(l_0(1-\phi_0) - l_{s1}) + l_0 \phi_0 \rho_p] C_{pl}} \quad (B. 11)$$

donde el término conductivo se calcula a través de la ecuación B.12.

$$k_{sub} \frac{dT_{sub}}{dl} \Big|_{l_0} = \left(\frac{k_{sub}}{l_{sub}} \right) (T_B - T_F) \quad (B. 12)$$

La condición de frontera es: $T_F = T_B$, $t = 0$.

Balance de masa- Etapa II

En esta fase Kill define al principio 3 zonas (figura B-3): (I) interfase agua-aire-polímero, (II) capa seca porosa de polímero y (III) zona húmeda. En cada una de estas zonas se plantea una ecuación diferencial. La solución de la segunda ecuación sirve para remplazar en la ecuación diferencial B.13.

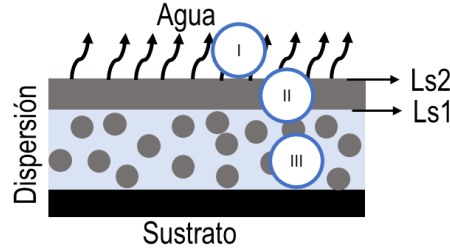


Figura B- 4: Esquema de las tres zonas analizadas en la segunda etapa de secado.

(I) Interfase agua-aire-polímero.

$$\frac{dl_{s1}}{dt} = \frac{D_{e,v} M_w}{\rho_w (1-\phi_s)} \frac{dC_v}{dl} \Big|_1 \quad (B. 13)$$

- Condición de frontera $l_{s1} = l_{s1}$ al final de la etapa I en el tiempo de finalización de la etapa I.

(II) Capa seca porosa de polímero

$$D_{e,v} \frac{d^2 C_v}{dl^2} = 0 \quad (B. 14)$$

- Condición de frontera $C_v(l_{s1}) = C_v^*(T_F)$ y $D_{e,v} \frac{dC_v}{dl} \Big|_{l_{s2}} = k_{g,v}(C_v(l_{s2}) - C_{vB})$.

(III) Zona húmeda

$$\frac{dls_2}{dt} = (1 - \phi_s) \frac{dls_1}{dt} \quad (B. 15)$$

Al solucionar la ecuación diferencial de segundo orden B.14 y reemplazando en la ecuación B.13 se obtiene la ecuación B.16.

$$\frac{dls_1}{dt} = \frac{D_{e,v} M_w}{\rho_w (1 - \phi_s)} \frac{K_{g,v} \left[\left(\frac{K_{g,v} C_{vB} (ls_2 - ls_1) + C_v^*(T_F) D_{e,v}}{D_{e,v} - K_{g,v} (ls_2 - ls_1)} \right) - C_{vB} \right]}{D_{e,v}} \quad (B. 16)$$

Al igual que en la etapa I, se puede hacer el cálculo de la pérdida de peso y la fracción másica de agua.

$$W = \rho_w l_0 (1 - \phi_0) (1 - X_2) \quad (B. 17)$$

$$X_w = \frac{\rho_w (1 - \phi_0) X_2}{\rho_w (1 - \phi_0) X_2 + \rho_p \phi_0} \quad (B. 18)$$

donde el término X_2 se calculan por medio de la ecuación B.19.

$$X_2 = \frac{(ls_0 - ls_1)(1 - \phi_s)}{l_0(1 - \phi_0)} \quad (B. 19)$$

Balance de energía- Etapa II

El balance de energía es similar a la primera etapa, la única diferencia es que aquí se tiene en cuenta la fracción volumétrica del polímero. La ecuación diferencial B.20 se usa para encontrar la temperatura en la segunda etapa.

$$\frac{dT_F}{dt} = \frac{h_c(T_B - T_F) - \Delta H_{vap} \rho_w (1 - \phi_s) \left(\frac{dls_1}{dt} \right) + k_{sub} \left(\frac{dT_{sub}}{dt} \right) \Big|_{l_0} + \varepsilon C_R [T_B^4 - T_F^4]}{[\rho_w (l_0 - ls_1) (1 - \phi_s) + l_0 \phi_0 \rho_p] C_{p1}} \quad (B. 20)$$

Condición de frontera $T_F = T_{F1}$ en el primer tiempo de iniciación de T_2

▪ Método de solución del modelo

El modelo de Kill se solucionó por medio del método numérico de euler para sistemas de ecuaciones diferenciales. Este método se programó en Matlab R2017a y las ecuaciones diferenciales que se emplearon fueron B.3 y B.11 para la etapa I y B.15, B.16, B.20 para la segunda etapa.

En primer lugar, se deben definir las constantes h , $K_{g,v}$, K_{sub} , $D_{e,v}$ por medio de las ecuaciones B.21-B.23

$$Nu = \frac{hL_c}{K_{air}} = 0.664 Re_L^{1/2} Pr^{1/3} \quad (B. 21)$$

$$Sh = \frac{k_{g,v} L_c}{D_v} = 0.664 Re_L^{1/2} Sc^{1/3} \quad (B. 22)$$

$$D_v = 21,2 \times 10^{-6} (1 + 0,0071T) \quad (B. 23)$$

▪ Resultados

En las Figuras B-5 y B-6 se encuentran los resultados de los modelos respecto a las curvas de secado. Se puede observar que el modelo no diferencia la pendiente entre las dispersiones poliméricas, especialmente en las condiciones de 20°C-60%RH.

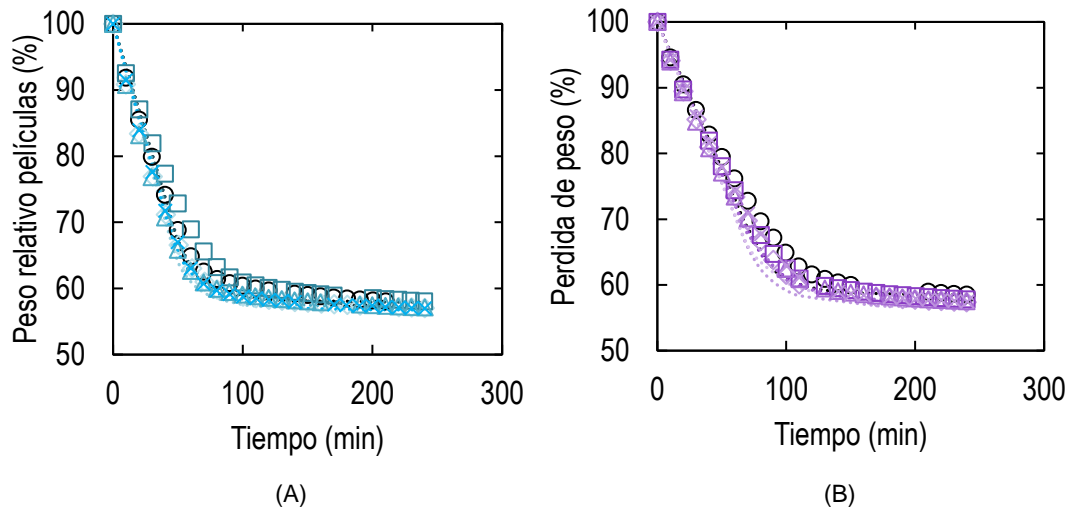


Figura B- 5: Resultado del modelo de la curva secado. (A) 20°C-40%RH: ○TME, □25TMA, △50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (B) 20°C-60%RH: ○ TME, □ 25TMA, △ 50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.

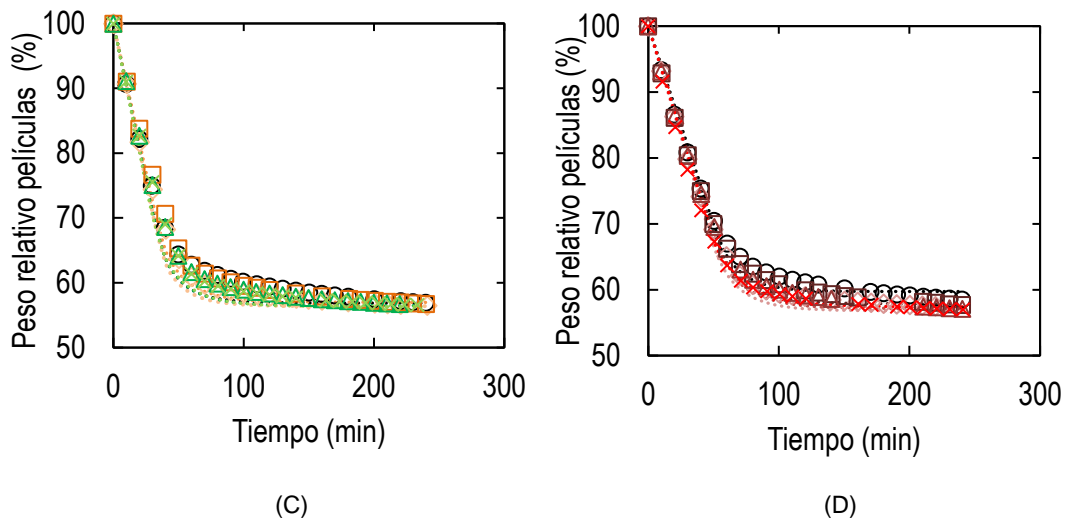


Figura B- 6. Primera etapa del proceso de secado. (C) 30°C-40%RH: ○ TME, □25TMA, △ 50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (D) 30°C-60%RH: ○ TME, □ 25TMA, △ 50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.

Por otro lado, al calcular la velocidad de evaporación de agua, los mejores ajustes se dan en las condiciones de 20°C-40%RH y 30°C-60%RH. No obstante, alguna dispersión que tenga diferencias con otra se desajusta el modelo B-7.

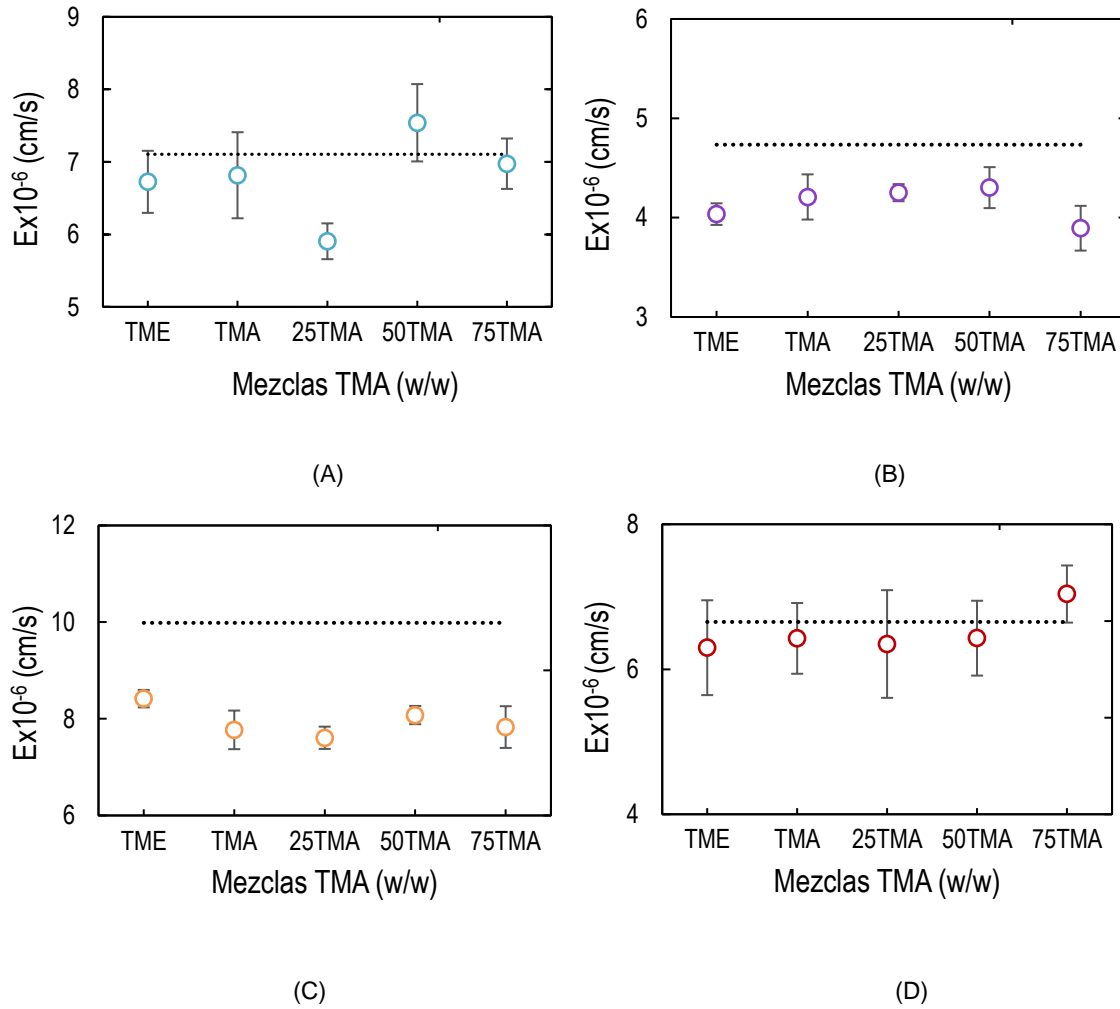


Figura B- 7: Resultados de los modelos con las velocidades de evaporación de agua -- Modelo Kilil: (A) 20°C-40%RH, (B) 20°C-60%RH, (C) 30°C-40%RH y (D) 30°C-60%RH.

En la segunda parte del modelo se calcula el coeficiente de difusividad efectivo del agua y la porosidad de la muestra (tabla B-4). Estos coeficientes no ajustan bien la curva, esto puede ser porque el modelo simplifica el fenómeno de compactación y deformación de las partículas.

Tabla B- 4:Tabla de símbolos y su significado.

	Muestra	Dev (m²/s)	ε_p	Muestra	Dev (m²/s)	ε_p
20°C-60%RH	TMA1	3,97E-6	0,41	50TMA2R2	3,98E-6	0,41
	TMA2	3,97E-6	0,41	50TMA3	4,49E-6	0,43
	TMA3	3,74E-6	0,39	50TMA2R	3,96E-6	0,41
20°C-40%RH	TMA1	1,54E-6	0,25	50TMAR	2,09E-6	0,29
	TMAR	1,75E-6	0,27	50TMA2	1,99E-6	0,29
	TMA3	1,55E-6	0,25	50TMA3	1,85E-6	0,28
30°C-40%RH	TMA1	1,44E-6	0,24	50TMA1	1,68E-6	0,26
	TMA2	1,48E-6	0,24	50TMA2	1,64E-6	0,26
	TMA3	1,44E-6	0,24	50TMA3	1,67E-6	0,26
30°C-60%RH	TMA1	3,33E-6	0,35	50TMA1	3,74E-6	0,39
	TMA2	3,19E-6	0,35	50TMA2	3,54E-6	0,38
	TMA3	3,18E-6	0,35	50TMA3	3,20E-6	0,36
20°C-60%RH	TME1	3,09E-6	0,36	75TMAR	4,38E-6	0,43
	TME2	3,54E-6	0,38	75TMA2	4,47E-6	0,43
	TME3	3,51E-6	0,38	75TMA3	4,50E-6	0,41
20°C-40%RH	TME1	1,49E-6	0,25	75TMAR	2,14E-6	0,30
	TMER	1,70E-6	0,26	75TMA2	1,99E-6	0,29
	TME3	1,66E-6	0,26	75TMA3	2,24E-6	0,30
30°C-40%RH	TME1	1,49E-6	0,24	75TMA1	1,77E-6	0,27
	TME2	1,48E-6	0,24	75TMA2	1,74E-6	0,27
	TME3	1,49E-6	0,25	75TMA3	1,87E-6	0,28
30°C-60%RH	TME1	2,90E-6	0,34	75TMA1	3,71E-6	0,39
	TME2	2,79E-6	0,33	75TMA2	3,71E-6	0,39
	TME3	2,88E-6	0,35	75TMA3	3,70E-6	0,39
20°C-60%RH	25TMAR	6,78E-6	0,53			
	25TMA2	4,01E-6	0,41			
	25TMA3	4,04E-6	0,41			
20°C-40%RH	25TMA1	1,90E-6	0,28			
	25TMA2	1,97E-6	0,29			
	25TMAR2	1,73E-6	0,27			
30°C-40%RH	25TMA1	1,66E-6	0,26			
	25TMA2	1,67E-6	0,27			
	25TMA3	1,78E-6	0,25			
30°C-60%RH	25TMA1	3,33E-6	0,37			
	25TMA2	3,36E-6	0,37			
	25TMA3	3,40E-6	0,38			

▪ **Modificaciones del modelo**

Las modificaciones al modelo se hicieron teniendo en cuenta la ecuación de reducción de presión de vapor. Al hacer esta modificación el modelo de Kiil es capaz de cambiar la pendiente dependiendo del tamaño de partícula. Sin embargo, esta ecuación tiende a

subestimar la presión de vapor, por lo que a condiciones de 20°C-60%RH y 30°C-60%RH hay desviaciones en el modelo (Figura B-8).

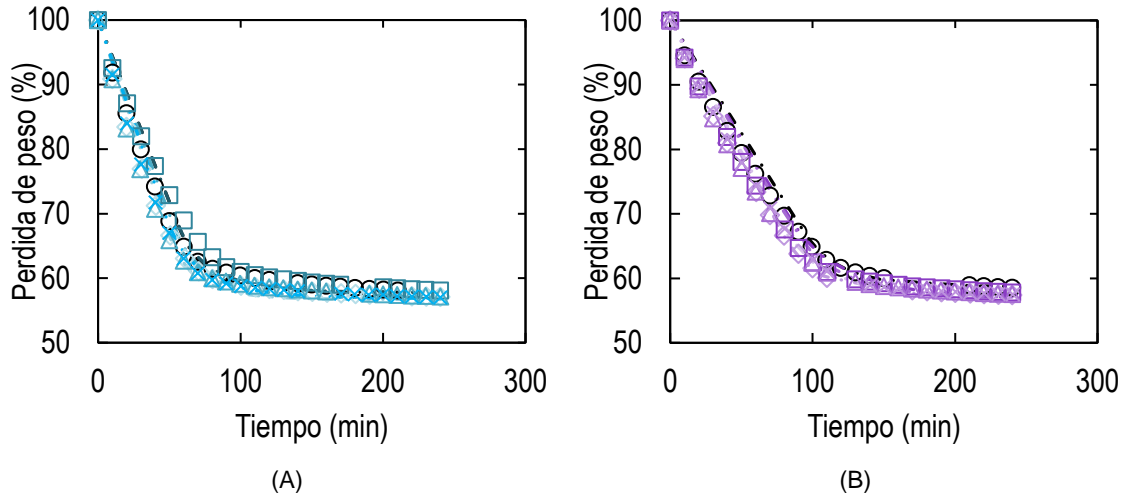


Figura B- 8: Resultado del modelo de la curva secado. (A) 20°C-40%RH: ○TME, □25TMA, △50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (B) 20°C-60%RH: ○ TME, □ 25TMA, △ 50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.

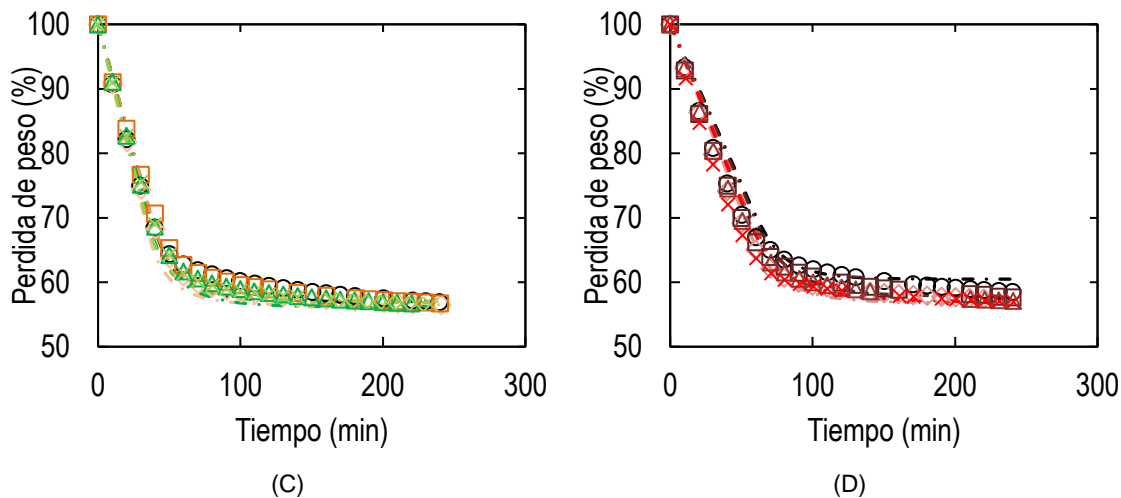


Figura B- 9: Primera etapa del proceso de secado. (C) 30°C-40%RH: ○TME, □ 25TMA, △ 50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (D) 30°C-60%RH: ○ TME, □ 25TMA, △ 50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.

El ajuste del modelo mejora en la velocidad de evaporación de agua para las condiciones de 20°C-40%RH y 20°C-60%RH. Sin embargo, a condiciones de velocidad de evaporación alta la modifica no logra ajustar a los datos experimentales Figura B-10.

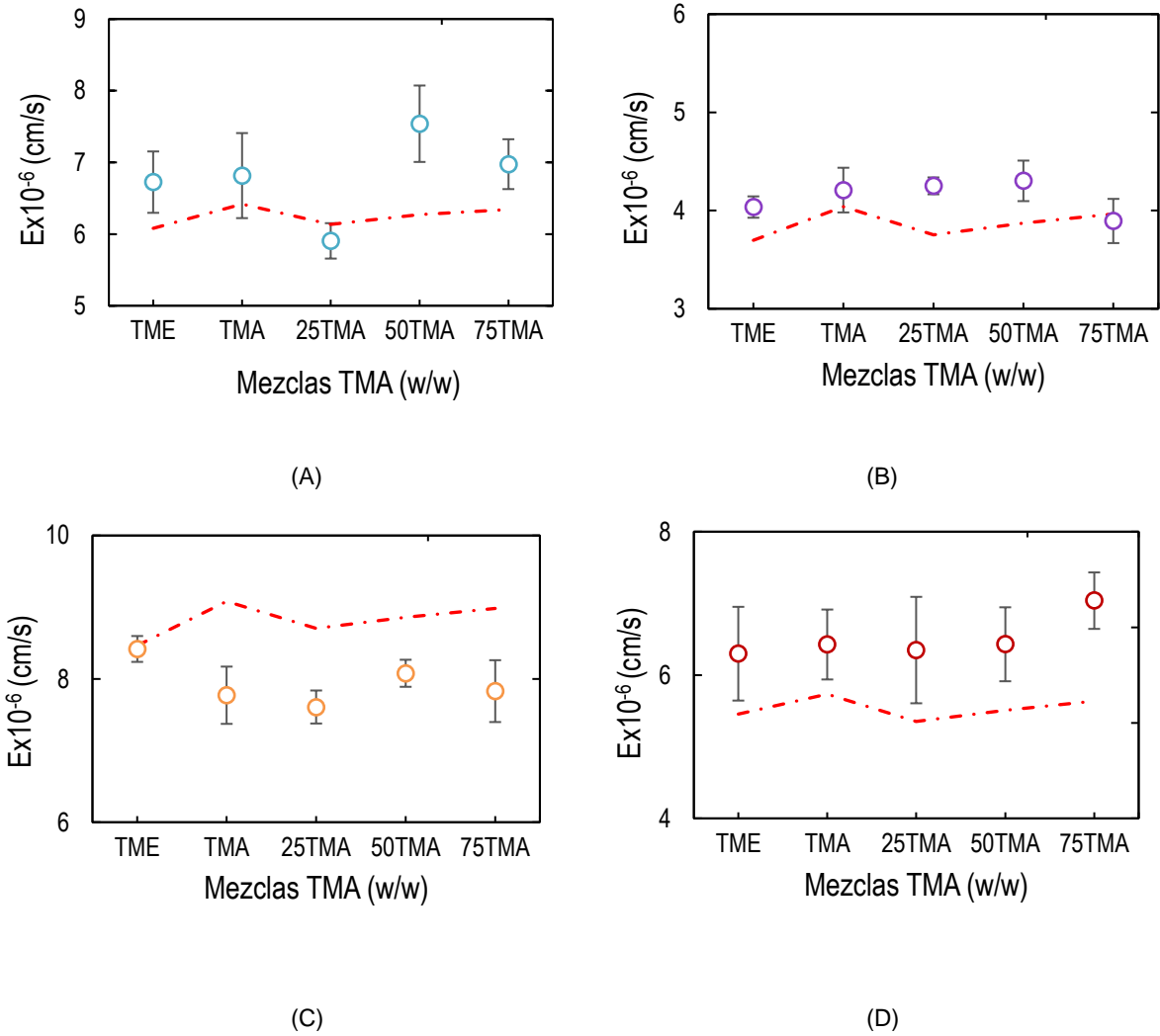


Figura B-10: Resultados de los modelos con las velocidades de evaporación de agua Modelo Kiil modificado: (A) 20°C-40%RH, (B) 20°C-60%RH, (C) 30°C-40%RH y (D) 30°C-60%RH.

▪ **Modificación 2 de kill**

Este modelo es la combinación de dos modelos el original y la modificación. La primera parte consta de la evaporación lineal de solvente que después de un tiempo empieza a disminuir de la velocidad de evaporación sin dejar de ser constante. Esto se debe al efecto por la formación de los meniscos. En las figuras B-11 y B12 se encuentran los resultados experimentales y el modelo Kiil modificación 2.

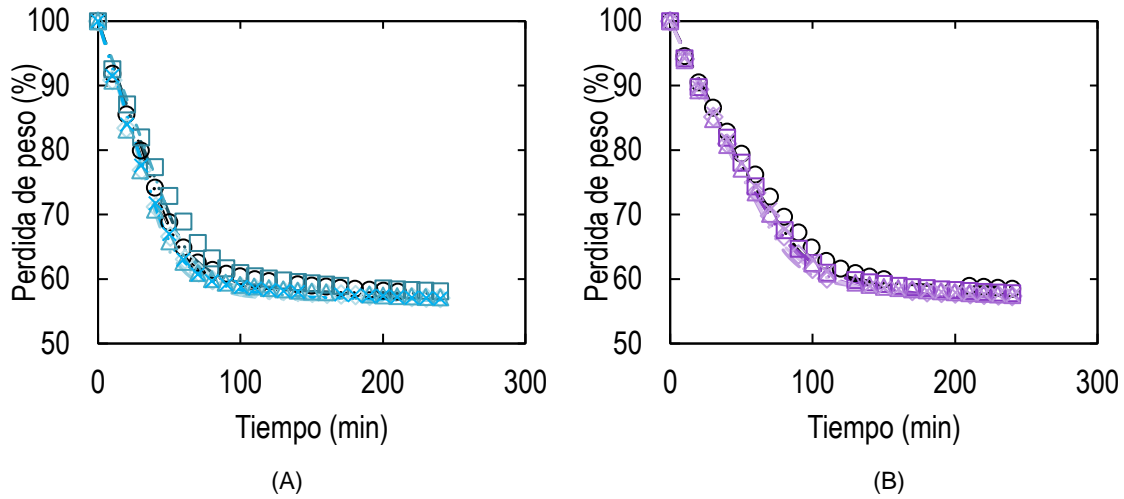


Figura B- 11: Resultado del modelo de la curva secado. (A) 20°C-40%RH: ○TME, □25TMA, △50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (B) 20°C-60%RH: ○ TME, □ 25TMA, △ 50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.

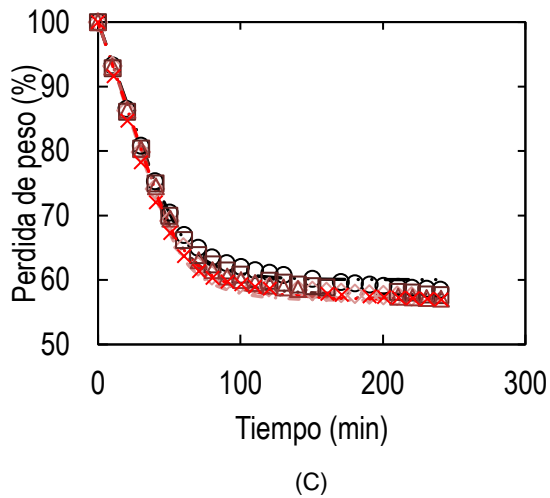


Figura B- 12: Primera etapa del proceso de secado. (C) 30°C-60%RH: ○TME, □25TMA, △ 50TMA, ×75TMA, ◇TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.

En la segunda parte del modelo se calcula el coeficiente de difusividad efectivo del agua y la porosidad de la muestra (tabla B-5).

Tabla B- 5: Coeficientes de difusividad y porosidad ajustados para el modelo modificado Kill .

	Muestra	Kill modificado		Kill modificado 2	
		Dev (m ² /s)	ϵ_p	Dev (m ² /s)	ϵ_p
20°C-60%RH	TMA1	3,97E-6	0,41	4,10E-6	0,41
	TMA2	3,97E-6	0,41	4,10E-6	0,41
	TMA3	3,74E-6	0,39	4,10E-6	0,41
20°C-40%RH	TMA1	1,54E-6	0,25	1,77E-6	0,27
	TMAR	1,75E-6	0,27	1,88E-6	0,28
	TMA3	1,55E-6	0,25	1,85E-6	0,28
30°C-40%RH	TMA1	1,44E-6	0,24	1,55E-6	0,25
	TMA2	1,48E-6	0,24	1,60E-6	0,25
	TMA3	1,44E-6	0,24	1,59E-6	0,25
30°C-60%RH	TMA1	3,33E-6	0,35	3,64E-6	0,38
	TMA2	3,19E-6	0,35	3,64E-6	0,38
	TMA3	3,18E-6	0,35	3,74E-6	0,38
20°C-60%RH	TME1	3,09E-6	0,36	4,11E-6	0,41
	TME2	3,54E-6	0,38	4,36E-6	0,43
	TME3	3,51E-6	0,38	4,24E-6	0,42
20°C-40%RH	TME1	1,49E-6	0,25	1,80E-6	0,27
	TMER	1,70E-6	0,26	2,14E-6	0,30
	TME3	1,66E-6	0,26	1,90E-6	0,28
30°C-40%RH	TME1	1,49E-6	0,24	1,68E-6	0,26
	TME2	1,48E-6	0,24	2,24E-6	0,30
	TME3	1,49E-6	0,25	1,70E-6	0,27
30°C-60%RH	TME1	2,90E-6	0,34	3,39E-6	0,36
	TME2	2,79E-6	0,33	3,49E-6	0,37
	TME3	2,88E-6	0,35	3,74E-6	0,40
20°C-60%RH	25TMAR	6,78E-6	0,53	9E-6	0,61
	25TMA2	4,01E-6	0,41	5,11E-6	0,46
	25TMA3	4,04E-6	0,41	5,24E-6	0,47
20°C-40%RH	25TMA1	1,90E-6	0,28	2,39E-6	0,31
	25TMA2	1,97E-6	0,29	2,30E-6	0,31
	25TMAR2	1,73E-6	0,27	1,93E-6	0,28
30°C-40%RH	25TMA1	1,66E-6	0,26	1,95E-6	0,28
	25TMA2	1,67E-6	0,27	1,67E-6	0,26
	25TMA3	1,78E-6	0,25	1,97E-6	0,29
30°C-60%RH	25TMA1	3,33E-6	0,37	4,18E-6	0,42
	25TMA2	3,36E-6	0,37	4,01E-6	0,41
	25TMA3	3,40E-6	0,38	4,49E-6	0,43
20°C-60%RH	50TMA2R2	3,98E-6	0,41	5,26E-6	0,47
	50TMA3	4,49E-6	0,43	5,79E-6	0,49
	50TMA2R	3,96E-6	0,41	4,98E-6	0,45
20°C-40%RH	50TMAR	2,09E-6	0,29	2,50E-6	0,32
	50TMA2	1,99E-6	0,29	2,29E-6	0,31
	50TMA3	1,85E-6	0,28	2,24E-6	0,30
30°C-40%RH	50TMA1	1,68E-6	0,26	1,90E-6	0,28
	50TMA2	1,64E-6	0,26	1,99E-6	0,29
	50TMA3	1,67E-6	0,26	1,90E-6	0,28
30°C-60%RH	50TMA1	3,74E-6	0,39	4,49E-6	0,43
	50TMA2	3,54E-6	0,38	4,49E-6	0,43
	50TMA3	3,20E-6	0,36	3,91E-6	0,40
20°C-60%RH	75TMAR	4,38E-6	0,43	5,39E-6	0,47
	75TMA2	4,47E-6	0,43	5,99E-6	0,50
	75TMA3	4,50E-6	0,41	5,51E-6	0,48
20°C-40%RH	75TMAR	2,14E-6	0,30	2,37E-6	0,31
	75TMA2	1,99E-6	0,29	2,30E-6	0,31
	75TMA3	2,24E-6	0,30	2,40E-6	0,32
30°C-40%RH	75TMA1	1,77E-6	0,27	1,97E-6	0,29
	75TMA2	1,74E-6	0,27	1,94E-6	0,28
	75TMA3	1,87E-6	0,28	1,97E-6	0,29
30°C-60%RH	75TMA1	3,71E-6	0,39	4,49E-6	0,43

75TMA2	3,71E-6	0,39	4,69E-6	0,44
75TMA3	3,70E-6	0,39	4,53E-6	0,43

Finalmente, en la tabla B-6 se puede observar los errores relativos de los modelos Kill original y sus modificaciones para la segunda fase de secado. Los mejores ajustes de las curvas con el modelo son principalmente a la condición de 30°C-60%RH.

Tabla B- 6:Errores relativos de los modelos de Kill y sus modificaciones

25TMA																			
20°C-40%RH					20°C-60%RH					30°C-40%RH					30°C-60%RH				
Tiempo (min)	Ve	Kill	Kill mod	Kill 2	σ	Ve	Kill	Kill mod	Kill 2	σ	Ve	Kill	Kill mod	σ	Ve	Kill	Kill mod	Kill 2	σ
40	0,6	4,5	0,1	2,2	1,3	1,8	0,6	4,1	0,6	0,7	0,1	7,9	3,3	0,8	0,5	0,5	6,1	0,5	3,0
50	1,1	7,6	1,4	3,9	1,3	0,3	1,5	4,6	1,5	0,7	2,1	5,8	3,1	0,7	0,5	2,0	6,8	2,0	3,5
60	0,4	7,9	3,6	5,3	1,6	1,5	2,9	4,8	1,6	0,7	2,3	4,7	3,0	0,6	1,2	3,3	5,0	2,3	2,8
80	1,9	4,7	2,7	3,4	0,8	0,6	4,3	4,5	1,9	0,7	0,8	4,4	3,6	0,5	1,4	3,6	0,5	2,5	1,2
90	2,4	3,6	2,2	2,7	0,6	0,9	3,3	4,1	0,8	0,5	0,3	4,1	3,5	0,4	1,2	3,5	0,6	2,6	0,9
100	2,1	3,2	2,3	2,6	0,7	2,2	2,1	3,7	0,1	0,4	0,1	3,7	3,2	0,5	0,9	3,4	1,3	2,7	0,8
110	1,7	3,0	2,4	2,6	0,8	2,9	1,5	3,3	0,4	0,2	0,2	3,4	3,1	0,4	0,5	2,8	1,8	2,4	0,7
120	1,4	2,8	2,4	2,5	0,8						0,2	3,0	2,7	0,4					
50TMA																			
Tiempo (min)	Ve	Kill	Kill mod	Kill 2	σ	Ve	Kill	Kill mod	Kill 2	σ	Ve	Kill	Kill mod	σ	Ve	Kill	Kill mod	Kill 2	σ
40	0,6	0,7	4,4	0,7	1,0	2,2	0,9	3,8	0,9	0,8	1,7	6,5	0,2	1,4	0,1	0,8	6,5	0,2	3,1
50	0,5	2,5	4,4	1,2	1,4	0,1	2,3	3,9	2,3	0,9	2,7	5,9	2,2	0,7	0,5	1,0	6,6	0,2	3,6
60	2,0	3,0	2,2	1,8	1,2	1,2	3,8	3,9	2,6	1,2	1,7	6,1	3,7	0,4	1,3	2,9	4,8	1,1	3,1
70	2,5	2,6	0,5	1,7	0,6	1,4	5,7	3,7	3,0	1,3	0,7	6,2	4,4	0,3	1,2	3,5	2,0	1,8	2,3
80	2,0	2,7	0,8	2,1	0,3	0,8	7,1	2,0	4,2	1,4	0,0	6,0	4,7	0,3	1,2	3,2	0,6	1,7	1,2
90	1,4	2,7	1,5	2,4	0,3	0,1	5,9	1,1	3,4	1,7	0,4	5,6	4,6	0,3	0,8	3,0	0,3	1,7	0,8
100	0,9	2,7	2,0	2,5	0,2	1,2	4,3	0,7	2,2	1,5	0,6	5,1	4,4	0,2	0,5	2,7	0,5	1,6	0,8
110	0,7	2,5	2,1	2,5	0,2	2,6	3,3	0,4	1,7	1,2	0,7	4,6	4,1	0,2	0,3	2,4	0,5	1,4	0,6
120	0,5	2,3	2,1	2,4	0,2	3,0	2,8	0,1	1,5	0,8	0,7	4,2	3,7	0,2	0,1	2,0	0,4	1,2	0,6
75TMA																			
Tiempo (min)	Ve	Kill	Kill mod	Kill 2	σ	Ve	Kill	Kill mod	Kill 2	σ	Ve	Kill	Kill mod	σ	Ve	Kill	Kill mod	Kill 2	σ
40	1,1	0,8	3,5	0,7	0,9	1,9	1,5	2,4	1,5	1,2	0,1	7,5	4,9	0,5	0,8	2,1	7,7	2,1	1,4
50	0,2	2,3	1,8	1,6	1,5	0,3	3,2	1,9	2,1	1,3	1,7	5,2	3,2	0,5	0,0	0,4	7,1	1,2	1,6
60	1,7	1,1	1,7	0,3	1,2	1,4	5,1	1,4	2,9	1,1	2,4	3,7	2,0	0,3	1,4	0,1	5,4	1,5	1,3
70	2,6	0,4	1,7	0,3	0,7	1,3	7,0	0,6	3,9	0,9	1,8	3,5	2,1	0,2	2,0	0,0	3,8	1,2	0,6
80	2,3	0,7	0,9	0,0	0,4	0,5	6,3	0,5	3,9	1,0	1,0	3,5	2,3	0,2	1,8	0,5	2,3	0,5	0,2
100	1,3	1,4	0,4	0,8	0,2	1,8	4,0	0,6	2,4	0,7	0,3	3,2	2,2	0,2	0,8	1,3	0,1	1,0	0,1
110	0,9	1,6	0,8	1,1	0,2	2,9	2,6	0,1	1,5	0,2	0,1	3,0	2,0	0,2	0,6	1,3	0,6	1,2	0,1

B.3 Modelo Imke-Ludwig Velocidad constante de evaporación (2008).

▪ Consideraciones del modelo

El modelo de velocidad constante de evaporación que se encuentra en el artículo de Imke-Ludwig del 2008. Este modelo tiene las siguientes consideraciones:

- El agua que se evapora prácticamente es pura y se desprecia la concentración de surfactante o de otras sustancias volátiles.
- El agua y el polímero son poco miscibles
- Se supone condiciones isotérmicas en la película.
- El agua que se evapora prácticamente es pura y se desprecia la concentración de surfactante o de otras sustancias volátiles.

▪ Términos del modelo

Tabla B- 7: unidades y símbolos del modelo

Símbolo	Unidades	Significado
$\beta_{w,g}$	m/s	Coefficiente de transferencia de masa del agua en aire
$\delta_{w,g}$	m ² /s	Coefficiente de difusión del agua en aire
L	m	Longitud característica
T	K	Temperatura aire
P	bar	Presión
a_w		Coefficiente de actividad del agua
ϕ_w		Fracción volumétrica del agua
ϕ_p		Fracción volumétrica del polímero
X_{wp}		Constante de interacción agua-polímero
X	g _w /g _p	Masa de agua sobre masa de polímero
C _w	Kg/m ³	Concentración de agua
δ	m ² /s	Coefficiente de difusión de agua-polímero
h	m	Altura de la capa
Δt	s	Delta de tiempo
C _w ^{ph}	Kg/m ³	Concentración de vapor de agua en la interfase agua-aire
P*	Pa	Presión de saturación del vapor de agua
P _T	Pa	Presión
ρ_{aire}	mol/m ³	Densidad molar del aire
M_{agua}	Kg/mol	Peso molecular del agua

▪ **Constantes.**

Para los dos perfiles primero es necesario contar con constantes como el coeficiente de transferencia de masa agua-aire, coeficiente de actividad y difusión de agua en la dispersión o película.

▪ **Coefficiente de transferencia de masa agua-aire.** Este coeficiente se calcula por medio de la correlación de Sherwood (ecuación B.24). Con el fin de calcular este coeficiente es necesario utilizar la ecuación de Fuller para obtener el coeficiente de difusión del agua en la fase gaseosa.

$$Sh = \frac{\beta_{w,g}L}{\delta_{w,g}} = 0,664 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (B. 24)$$

$$\delta_{w,g} = \frac{(1,013E-7)T^{1,75} \left(\left(\frac{1}{28,98} \right) + \left(\frac{1}{18,02} \right) \right)^{0,5}}{P[(20,1)^{\frac{1}{3}} + (12,7)^{\frac{1}{3}}]} \quad (B. 25)$$

▪ **Coefficiente de actividad.** Imke define dos maneras para calcular el coeficiente de actividad entre al agua y el polímero: El primero utiliza la ecuación de Flory-Huggins (ecuación B.26) .

$$\ln a_w = \ln \phi_w + \phi_p + \chi_{wp} \phi_p^2 \quad (B. 26)$$

▪ **Ecuaciones**

La ecuación B.27 es el flux de masa del agua y B.28 es la concentración de agua en la interfase agua-aire.

$$\dot{M}_w = \beta_{w,g} (C_w^{ph} - C_w^{\infty}) \quad (B. 27)$$

$$C_w^{ph} = \frac{a_w P^*(T_F)}{P} \tilde{\rho}_{aire} \tilde{M}_{agua} \quad (B. 28)$$

El modelo alcanza a ajustar a las velocidades en los primeros tiempos de secado pero después se aleja de los datos experimentales (Figura B-13 y B-14)

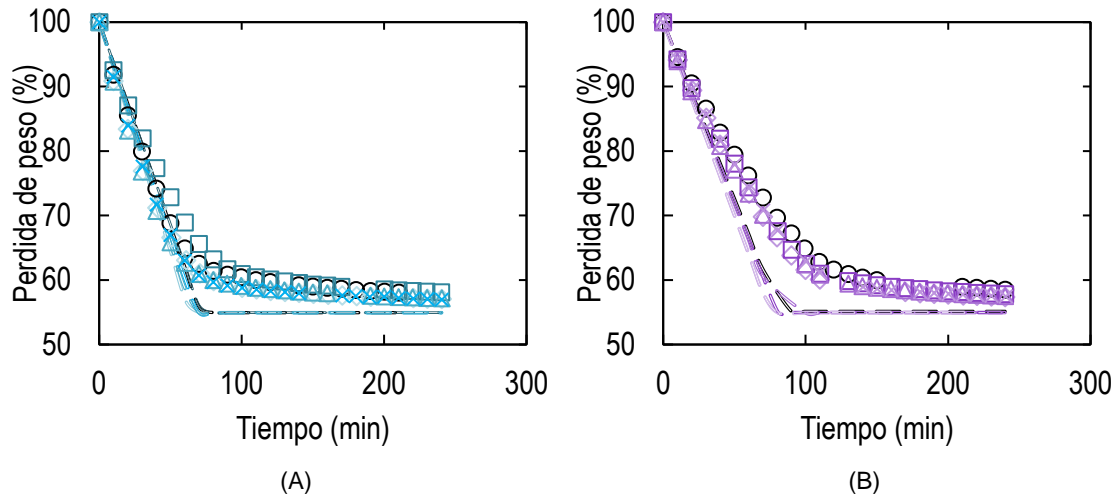


Figura B- 13: Resultado del modelo de la curva secado. (A) 20°C-40%RH: ○TME, □25TMA, △50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (B) 20°C-60%RH: ○ TME, □ 25TMA, △ 50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.

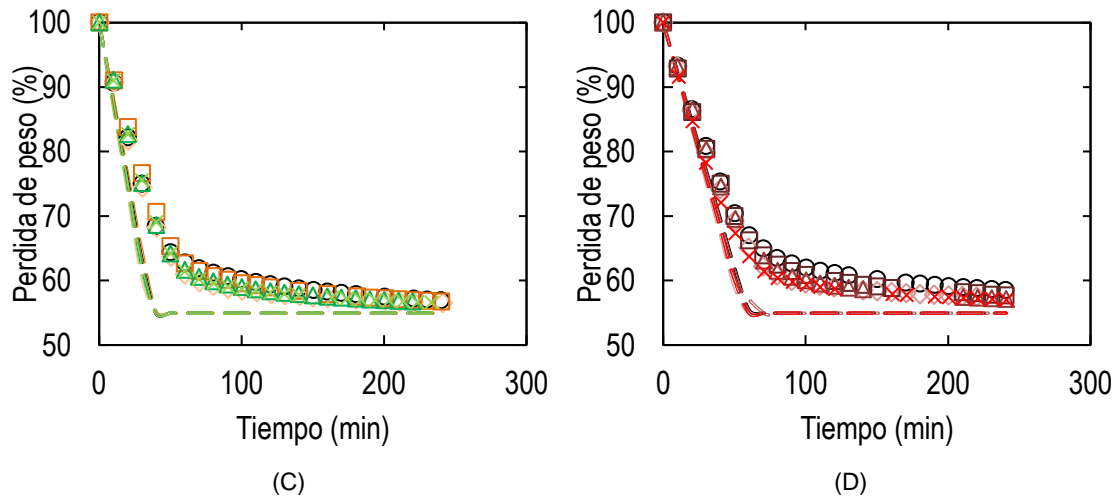


Figura B- 14: Primera etapa del proceso de secado. (C) 30°C-40%RH: ○TME, □ 25TMA, △ 50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME,modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (D) 30°C-60%RH: ○ TME, □25TMA, △50TMA, ×75TMA, ◇TMA,modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA ymodelo TMA.

La modificación de la presión de vapor en este modelo permite mejorar el ajuste, específicamente para las condiciones de 20°C-40%RH, 30°C-60%RH y 30°C-40%RH. No obstante, en la segunda fase el modelo se desvía de los datos experimentales. Esto se

debe a que el modelo de Imke no tiene en cuenta la compactación y deformación de las partículas poliméricas.

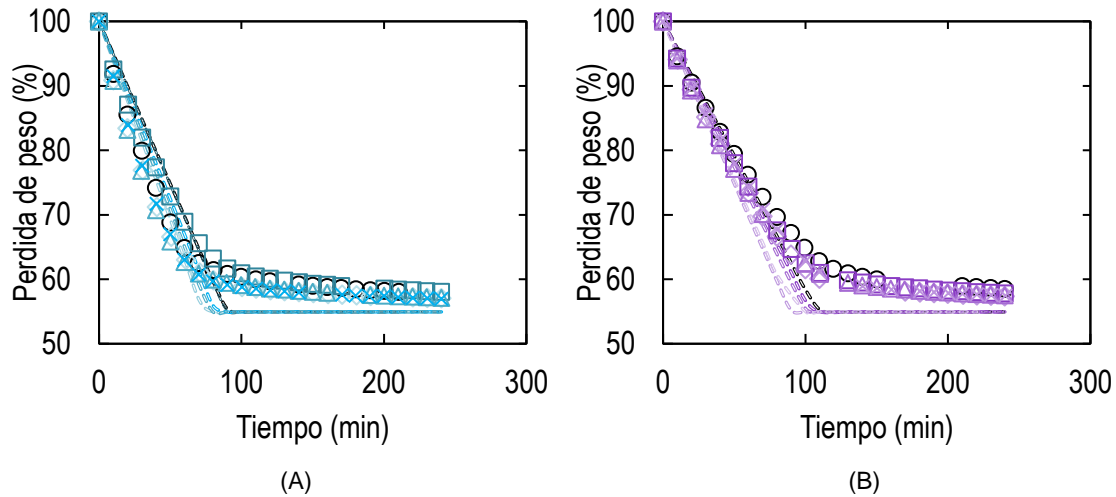


Figura B- 15: Resultado del modelo de la curva secado. (A) 20°C-40%RH: ○TME, □25TMA, △50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (B) 20°C-60%RH: ○ TME, □ 25TMA, △ 50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.

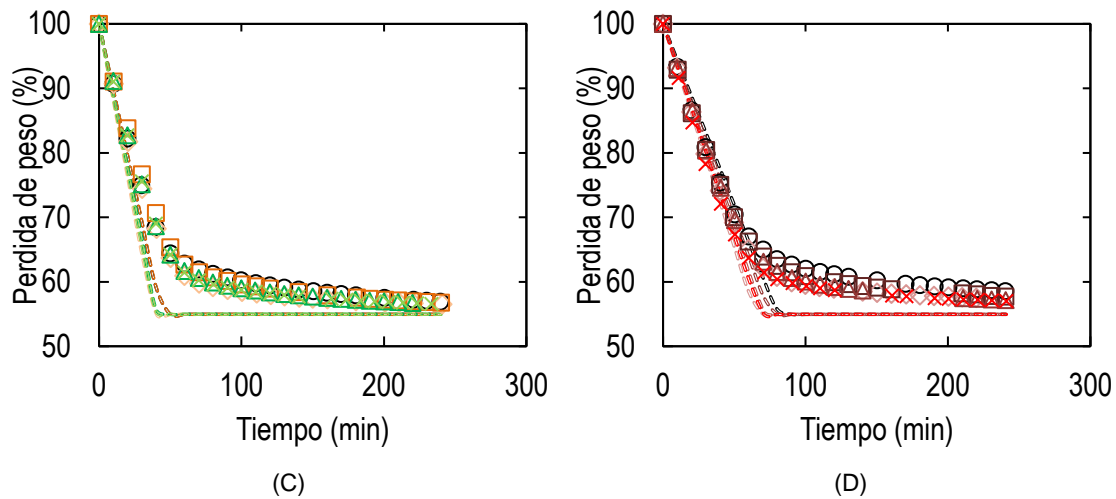


Figura B- 16: Primera etapa del proceso de secado. (C) 30°C-40%RH: ○TME, □ 25TMA, △ 50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA. (D) 30°C-60%RH: ○ TME, □ 25TMA, △ 50TMA, ×75TMA, ◇ TMA, modelo TME, modelo 25TMA, modelo 50TMA, modelo 75TMA y modelo TMA.

Bibliografía

- Agudelo, D. C. (2019). *Pronósticos sobre el mercado de recubrimientos base agua*. Impra Latina.
<https://www.zonadepinturas.com/201909028195/noticias/empresas/pronosticos-sobre-el-mercado-de-recubrimientos-base-agua.html>
- Andercol S.A. (2017). *Foro técnico recubrimientos*.
- Baesch, S., Price, K., Scharfer, P., Francis, L., & Schabel, W. (2018). *Influence of the drying conditions on the particle distribution in particle filled polymer films : Experimental validation of predictive drying regime maps*. 123(November 2017), 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.10.018>
- Benavides, G. (1992). *Fundamentos de química* (3rd ed.). Universidad estatal a distancia.
- Boudhani, H., Fulchiron, R., & Cassagnau, P. (2009). Rheology of physically evolving suspensions. *Rheologica Acta*, 48(2), 135–149. <https://doi.org/10.1007/s00397-008-0304-1>
- Burgos, M. (2015). *Análisis del recurso energético eólico para la ciudad de Bogotá DC para los meses de diciembre y enero , Colombia*. 12.
- Calvo Carbonell, J. (2014). *Pinturas y barnices : tecnología básica*.
<https://books.google.com.co/books?id=jmkWBQAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=pinturas+y+barnices&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwj1otfWtfjpAhX6lXlEHXiBDgAQ6AEIJzAA#v=onepage&q=pinturas+y+barnices&f=false>
- Carbonell, J. (2009). *Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología* (1st ed.). Ediciones Díaz Santos.
- Carrington, S., & Hill, A. (2006). *Comprendiendo la relación entre las características de las partículas y la reología*. 2990(011).
- Carter, F. T. (2016). *Factors affecting the drying process of latex films*. University of Surrey.
- Çengel, Y., & Cimbala, J. (2012). *Mecánica de fluidos: Fundamentos y aplicaciones* (2nd ed.). McGRAW-HILL.

- Chevalier, Y., Pichot, C., Graillat, C., Joanicot, M., Wong, K., Maquet, J., Lindner, P., & Cabane, B. (1992). Film formation with latex particles. *Colloid & Polymer Science*, 270(8), 806–821. <https://doi.org/10.1007/BF00776153>
- Choudhury, A. K. R. (2014). *Principles of colour appearance and measurement* (1st ed.). Elsevier.
- Croll, S. G. (1984). Drying of latex paint. *Journal of Coatings Technology*, 58(734), 41–49.
- Désor, U., Krieger, S., Apitz, G., & Kuroпка, R. (1999). Water-borne acrylic dispersions for industrial wood coatings. *JOCCA - Surface Coatings International*, 82(10), 488–496. <https://doi.org/10.1007/BF02692644>
- Dillard, D. ., & Pocius, A. . (2002). *The mechanics of adhesion* (1st ed., Issue 1). Elsevier. <https://doi.org/0444511407>
- Duffy, J. (2015). The physical characteristics of dispersed particles have a large impact on overall rheological properties. *Chemical Engineering*, 122(January), 34–39.
- Faghri, A., & Zhang, Y. (2006). Solid-Liquid-Vapor Phenomena and Interfacial Heat and Mass Transfer. *Transport Phenomena in Multiphase Systems*, 331–420. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-370610-2.50010-6>
- Fairchild, M. D. (2013). Color Appearance Models. In *Color Appearance Models*. <https://doi.org/10.1002/9781118653128.ch10>
- García, Á. R. (2010). *Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales*.
- Giorgiutti, F., & Pauchard, L. (2018). Drying drops Drying drops containing solutes : From hydrodynamical to mechanical instabilities. *The European Physical Journal E*, 41. <https://doi.org/10.1140/epje/i2018-11639-2>
- Gonzalez, E., & Keddie, J. L. (2013). Use of a Routh – Russel Deformation Map To Achieve Film Formation of a Latex with a High Glass Transition Temperature. *American Chemical Society*.
- Gupta, R. K. (2000). Polymer and Composite Rheology. In *Polymer and Composite Rheology*. <https://doi.org/10.1201/9781482273700>
- Huang, H. (2018). *Drying Inhomogeneity during Film Formation of Waterborne Latex Systems – A Mechanistic Study on Skin Layer Formation*. Lehigh University.
- Hull, D. (1981). *An introduction to composite materials* (1st ed.). University of Cambridge press.
- IDEAM. (2019). *Estudio de la caracterización climática de Bogotá y cuenca alta del río*

Tunjuelo.

- Islam, O., Dragnevski, K. I., & Siviour, C. R. (2012). On some aspects of latex drying – ESEM observations. *Progress in Organic Coatings*, 75(4), 444–448.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.06.012>
- Jensen, D. ., & Morgan, L. . (1991). Particle Size as it Relates to the Minimum Film Formation Temperature of Latices. *Journal of Applied Polymer Science*, 42(10), 2845–2849.
- Keddie, J., & L. Routh, A. F. (2010). *Fundamentals of latex film formation*.
- Kiil, S. (2006). Drying of latex films and coatings: Reconsidering the fundamental mechanisms. *Progress in Organic Coatings*, 57(3), 236–250.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.09.003>
- LATINPIN. (2016). *Estadísticas - LATINPIN*. <http://www.latinpin.com/seccion/?se=10>
- Law, K. Y., & Zhao, H. (2015). Surface wetting: Characterization, contact angle, and fundamentals. In *Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25214-8>
- Liu, X., Liu, W., Carr, A. J., Santiago, D., Nykypanchuk, D., Majewski, P. W., Routh, A. F., & Bhatia, S. R. (2018). Stratification during evaporative assembly of multicomponent nanoparticle films. *Journal of Colloid And Interface Science*, 515, 70–77.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.005>
- Liu, Y. (2015). *Water Transport and Sorption in Primary and Secondary Emulsion Polymer Films* (Issue March). University of Surrey.
- Lovell, P. A., & El-Aasser, M. S. (1997). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Wiley.
- Ludwig, I. (2008). *Drying Film Formation and Open Time of Aqueous Polymer Dispersions* [universitätsverlag Karlsruhe]. <https://doi.org/978-3-86644-284-9>
- Ma, M., Jiang, K., Qiu, G., Wang, D., Hu, X., Jin, X., & Chen, Z. G. (2005). Fundamental study on electro-reduction of solid titania in molten calcium chloride. *Progress in Organic Coatings*, 23(SUPPL. 1), 46–49.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.07.023>
- Makepeace, D. K., Fortini, A., Markov, A., Locatelli, P., Lindsay, C., Moorhouse, S., Lind, R., Sear, R. P., & Keddie, J. L. (2017). Stratification in binary colloidal polymer films: Experiment and simulations. *Soft Matter*, 13(39), 6969–6980.
<https://doi.org/10.1039/c7sm01267e>

- Markets and markets. (2019). *GLOBAL FORECAST TO 2024*.
- Marsh, H., & Rodríguez, F. (2016). *Activated Carbon - Libros*. Elsevier Ltd.
[https://books.google.com.co/books?id=UaOXSk2vFVQC&pg=PA229&dq=kelvin+equation+meniscus&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwiojuLDvtLrAhUEjlkKHf0rDzAQ6AEwAHoECAUQA#v=onepage&q=kelvin equation meniscus&f=false](https://books.google.com.co/books?id=UaOXSk2vFVQC&pg=PA229&dq=kelvin+equation+meniscus&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwiojuLDvtLrAhUEjlkKHf0rDzAQ6AEwAHoECAUQA#v=onepage&q=kelvin%20equation%20meniscus&f=false)
- Mercado Ortega, M. L. (2015). *Obtención y caracterización de una emulsión acrílica para su uso en la fabricación de recubrimientos para madera*.
<http://www.bdigital.unal.edu.co/49614/>
- Nijenhuis, T. K., & Zohrehvand, S. (2005). Film formation from monodisperse acrylic latices: 2. Influence of drying temperature on the film formation process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(1), 129–138.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.077>
- Nikiforow, I., Adams, J., König, A. M., Langhoff, A., Pohl, K., Turshatov, A., & Johannsmann, D. (2010). Self-stratification during film formation from latex blends driven by differences in collective diffusivity. *Langmuir*, 26(16), 13162–13167.
<https://doi.org/10.1021/la101697r>
- Pintuco. (2020). *Recubrimientos base agua, una solución sostenible para el mantenimiento industrial | Pinturas Pintuco Pinturas Pintuco*. 2020.
<https://pintuco.com.co/blog-pintuco/recubrimientos-base-agua-solucion-sostenible/>
- Poling, B., Thomson, G., Friend, D., Rowley, R., & Wilding, V. (2008). *Perry's chemical engineers handbook* (8th ed.). The McGraw-Hill Companies.
<https://doi.org/10.1036/0071511253>
- Quintana, F. A. O., Galván, E. S., Rivero, R. A., & Gallo, R. T. (2015). Efecto de la temperatura y concentración sobre las propiedades reológicas de la pulpa de mango variedad Tommy Atkins/Effect of temperature and concentration on rheological properties of mango pulp variety Tommy Atkins/Efeito da temperatura e da concentraç. *Revista Ion*, 28(2), 79.
- Rangappa, S., Parameswaranpillai, J., & Siengchin, S. (2021). *Polymer Coatings Technologies and Applications* (S. Rangappa, J. Parameswaranpillai, & S. Siengchin (Eds.); 1st ed.). CRC Press.
- Reyes, Y., Campos-Terán, J., Vázquez, F., & Duda, Y. (2007). Properties of films obtained from aqueous polymer dispersions: Study of drying rate and particle polydispersity effects. *Modelling and Simulation in Materials Science and*

- Engineering*, 15(3), 355–368. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/15/3/012>
- Rhee, S. K. (1977). Surface energies of silicate glasses calculated from their wettability data. *Journal of Materials Science*, 12(4), 823–824.
<https://doi.org/10.1007/BF00548176>
- Routh, A. F. (2013). Drying of thin colloidal films. *Reports on Progress in Physics*, 76(4).
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046603>
- Routh, A. F., & Russel, W. B. (1998). *Horizontal Drying Fronts During Solvent Evaporation from Latex Films*. 44(9).
- Russel, W. B., Wu, N., & Man, W. (2008). Generalized Hertzian model for the deformation and cracking of colloidal packings saturated with liquid. *Langmuir*, 24(5), 1721–1730.
<https://doi.org/10.1021/la702633t>
- Salamanca, J. M., Ciampi, E., Faux, D. A., Glover, P. M., McDonald, P. J., Routh, A. F., Peters, A. C. I. A., Satguru, R., & Keddie, J. L. (2001). *Lateral Drying in Thick Films of Waterborne Colloidal*. 18, 3202–3207.
- Schweigger, E. (2005). *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*. Ediciones Díaz Santos.
- Seabright, R. (2019). *The Structure-Property Relationships in Drying Polystyrene/Acrylic Latex Films*. <http://etheses.whiterose.ac.uk/27077/>
- Smith, M. I., & Sharp, J. S. (2011). Effects of substrate constraint on crack pattern formation in thin films of colloidal polystyrene particles. *Langmuir*, 27(13), 8009–8017. <https://doi.org/10.1021/la2000624>
- Tirumkudulu, M. S., & Russel, W. B. (2005). *Cracking in Drying Latex Films*. 15(4), 4938–4948.
- Vanderhoff, J. W., Bradford, E. B., & W.K., C. (1973). The transport of water through latex films. *Journal of Polymer Science*, 41(41), 155–174.
- Velaga, S. P., Nikjoo, D., & Vuddanda, P. R. (2018). Experimental Studies and Modeling of the Drying Kinetics of Multicomponent Polymer Films. *AAPS PharmSciTech*, 19(1), 425–435. <https://doi.org/10.1208/s12249-017-0836-8>
- Velev, O. D., Denkov, N. D., Kralchevsky, P. A., Ivanov, I. B., Yoshimura, H., & Nagayama, K. (1993). Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrata. *Progress in Colloid & Polymer Science*, 93(17), 366–367. <https://doi.org/10.1007/bfb0118623>
- Weerakkody, T. G. (2009a). *Physical characterisation of latex film formation and film*

properties [University of Surrey].

<https://ethos.bl.uk/OrderDetails.do?uin=uk.bl.ethos.511101>

Weerakkody, T. G. (2009b). *Physical characterisation of latex film formation and film properties*. University of Surrey.

Wen, M., & Dusek, K. (2017). Protective Coatings. In M. Wen & K. Dušek (Eds.), *Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 49, Issue 1). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-51627-1>

With, G. de. (2018). *Polymer coatings: a guide to chemistry, characterization, and selected applications*. Wiley.

Wypych, G. (2012). *Handbok of Polymers*. ChemTec Pu.

Young, H., & Freedman, R. (2009). *Física universitaria: Volumen 1* (12th ed.). Pearson educación.

Zhou, J., Jiang, Y., & Doi, M. (2017). Cross Interaction Drives Stratification in Drying Film of Binary Colloidal Mixtures. *Physical Review Letters*, *118*(10), 1–5.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.108002>