

Análisis estadístico de la influencia de las variables de síntesis en el flujo permeado de agua pura en membranas poliméricas.

Estela M. Romero Dondiz¹, Jorge E. Almazán¹, Verónica B. Rajal^{1,2} & Elza F. Castro Vidaurre¹

(1) *Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI-CONICET, UNSa), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta (UNSa), Avenida Bolivia N° 5150, Salta. eromerodondiz@yahoo.com.ar, emilioalmazan8787@gmail.com, elza@unsa.edu.ar*

(2) *Fogarty International Center, University of California in Davis, USA. vrajal@unsa.edu.ar*

RESUMEN: En este trabajo se prepararon membranas de acetato de celulosa (AC), mediante el método de inversión de fase por inmersión-precipitación y simultáneamente se realizó un análisis estadístico para explicar la influencia de las variables de síntesis en el valor del flujo permeado de agua pura. Las membranas fueron sintetizadas modificando seis variables de síntesis, lo cual afecta directamente el flujo permeado de agua pura. Las variables evaluadas fueron: concentración de polímero; concentración de formamida; concentración de acetona; espesor del extensor; tiempo de evaporación a la atmósfera y temperatura del tratamiento térmico. Se utilizó el análisis estadístico de Regresión Lineal Multivariable para explicar la correlación e influencia de las variables de síntesis en el flujo permeado de agua pura. Se encontró un modelo matemático que permite predecir el flujo permeado de agua pura a partir de las condiciones de síntesis. El coeficiente de determinación calculado para el modelo obtenido fue de 0,67. El análisis de varianza mostró que todas las variables tienen un efecto significativo en la respuesta del sistema, siendo la concentración de polímero y el tiempo de evaporación a la atmósfera los factores más influyentes en el flujo permeado de agua.

Área: Ciencias Aplicadas. Disciplina: Ciencias Tecnológicas. Subdisciplina: Ingeniería Química.

1 INTRODUCCIÓN

Las membranas están presentes en gran parte de las actividades que se realizan a lo largo de la vida. No tan solo en nuestro cuerpo y la naturaleza, sino también en un amplio espectro de aplicaciones a nivel industrial, tales como: farmacéutico, biológico, alimenticio, medio ambiental (Mulder, 1991). Los procesos de separación con membranas en la industria se ha diversificado ampliamente desde sus comienzos a principios de los años sesenta, debido a las ventajas que presentan en relación a otras tecnologías como la evaporación, destilación, entre otras (Cheryan, 1998; Soltanieh, 1981). Sin embargo, la fabricación de membranas aún se encuentra en etapa de desarrollo. La investigación y el perfeccionamiento en la síntesis de membranas buscan optimizar las propiedades permeoselectivas (flujo permeado y rechazo) y aumentar la resistencia mecánica.

Existen diversos procesos de fabricación de membranas, tales como sinterización, estiramiento, inversión de fase entre otros. Este último método es uno de los procesos más importantes y muy utilizados para la fabricación de membranas poliméricas, tanto simétricas como asimétricas (Baker, 2004; Van de Witte, 1996). El

proceso de inversión de fase por inmersión-precipitación, consiste en preparar una solución polimérica homogénea a partir de un polímero base y solventes, luego, con la ayuda de un extensor, se extiende la solución formando un film delgado. Posteriormente, en algunos, se deja evaporar por un corto tiempo el solvente a la atmósfera. En una etapa posterior, se sumerge el film en un baño coagulante de no solvente, donde se produce el intercambio de solvente y no solvente y como consecuencia la separación de fase, formando la membrana constituida por una fase rica y otra pobre en polímero.

La morfología y las propiedades permeoselectivas de la membrana resultante puede ser modificada variando las condiciones de síntesis, es decir: el polímero base, los solventes empleados, la composición de la solución polimérica, condiciones ambientales: temperatura; humedad, espesor del extensor, tiempo de evaporación, temperatura y composición del baño coagulante, el tipo de post-tratamiento, entre otras (Idris, 2002; Ismail, 2006; Pandey, 2001; Sanchez, 1999).

De acuerdo al trabajo de Pesek (1994) la concentración de polímero ha sido identificada como uno de los parámetros más importantes para conseguir las propiedades deseadas de las membranas. Otros trabajos experimentales

revelaron que cuando se incrementa la concentración de polímero, se forma una capa selectiva muy delgada y densa, lo que aumenta el rechazo para determinadas sustancias pero disminuyen el flujo (Murphy, 1995; Pesek, 1994). Otros autores analizaron el efecto de algunas variables de síntesis y post-tratamiento para la fabricación de membranas (Schwarz, 1987; Li, 2006). Mohammadi (2009) evalúa el efecto de la composición de la solución polimérica y la temperatura del baño coagulante en función a la morfología y el flujo permeado de agua, observando que estas variables ejercen un efecto en el espesor y la estructura de las membranas.

Estos trabajos científicos, analizan la influencia de las condiciones de síntesis a partir de los resultados obtenidos de la caracterización morfológica y permeoselectiva de las membranas. Es por ello que consideramos importante y necesario incorporar y aprovechar los beneficios que nos otorgan el uso del análisis estadístico de datos. Particularmente el Análisis de Regresión Lineal Múltiple permite, a partir de más de una variable independiente predecir un modelo matemático que arroje una respuesta. En la regresión lineal múltiple se utiliza más de una variable explicativa, lo cual ofrece la ventaja de utilizar más información en la construcción del modelo y, consecuentemente, realizar estimaciones más precisas (Walpole, 1999). Este análisis estadístico, permite identificar las variables explicativas que tienen mayor influencia en la variable dependiente.

El objetivo de este trabajo es realizar un análisis estadístico que permite explicar y determinar la influencia y correlación que existen entre las diversas variables modificadas durante la síntesis de membranas poliméricas fabricadas mediante el método de inversión de fase por inmersión – precipitación.

2 MATERIALES Y METODOS

2.1 Materiales

Se utilizó un polímero comercial de acetato de celulosa (AC) con un contenido promedio en acetilo de 39,8 %p, provisto por Sigma-Aldrich, Mw = 30.000. El polímero se secó en estufa a 60 °C por 48 horas, previo a su disolución. En este estudio, se seleccionó este polímero puesto que es muy versátil y permite la obtención de todo tipo de estructuras: densas y porosas, simétricas y asimétricas. Su utilidad en el futuro se ve garantizada por su bajo costo, su disponibilidad en variedad de grados de viscosidad, ductilidad, la gran cantidad de información que se tiene sobre

él y su razonable resistencia a la oxidación con cloro (Marchese, 1995).

Se utilizó acetona y formamida como solventes, provistos por Cicarelli y Merck, respectivamente. Todos los reactivos son de grado analítico y se los utilizaron como fueron recibidos.

2.2 Síntesis de membranas

Se sintetizaron 37 membranas poliméricas diferentes modificando las condiciones de síntesis de seis variables explicativas. Todas las membranas se fabricaron por triplicado. La técnica empleada para la preparación de las membranas fue la de inversión de fase por inmersión-precipitación descrita por Mulder (1991). Durante la síntesis de las membranas se mantuvieron las mismas condiciones ambientales; temperatura (15-20 °C) y humedad relativa (55-60 %).

Las soluciones poliméricas fueron preparadas utilizando en todos los casos AC, variando la concentración del polímero entre 17 y 22 % p. El polímero se disolvió en mezclas de solvente con diferentes concentraciones de formamida y/o acetona, con agitación a 20 °C.

Una vez obtenida la solución homogénea, fue esparcida con un extensor sobre un soporte “non-woven” de polipropileno y polietileno comercial, VILEDON Nonwoven (novatexx 2430 ND), donado por Freudenberg Vliesstoffe KG, Germany. Se utilizó tres extensores con distinto espesor de esparcimiento: A = 600 µm; D = 400 µm y B = 250 µm.

Posteriormente, se dejó evaporar el solvente a la atmósfera durante cuatro tiempos diferentes 0, 30, 60 y 90 segundos respectivamente, transcurrido el tiempo de evaporación se sumergió las membranas en un baño de agua destilada a 4 °C por un período de 1-2 horas. La temperatura del baño fue mantenida constante.

Una vez producida la membrana se la sumergió en otro baño de agua destilada a temperatura ambiente para evitar tensiones térmicas y lograr la remoción total de los solventes, manteniéndose en el mismo hasta el momento de su utilización.

Luego, se seleccionaron al azar algunas membranas para someterlas a un proceso de post-tratamiento térmico. El mismo consistió en sumergir la membrana en un baño termostático con agua destilada caliente durante 10 minutos. La temperatura del baño fue variada entre 75, 80, 85 y 88 respectivamente. Luego, se retiró la muestra del baño y se dejó disminuir su temperatura en el aire por 1 minuto. Una vez producida la membrana se la sumergió en otro baño de agua a temperatura ambiente para evitar

tensiones térmicas, la muestra se mantuvo en el baño hasta su utilización.

2.3 Caracterización Permeoselectiva

2.3.1 Equipo de filtración

Los ensayos se llevaron a cabo en un equipo de filtración, a escala laboratorio, de flujo tangencial con recirculación como se muestra en la Fig. 1.

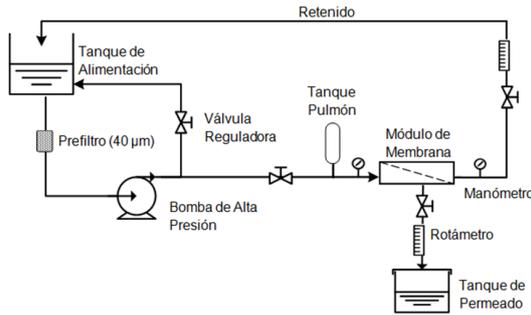


Fig. 1. Esquema del equipo de filtración a escala laboratorio.

La solución de alimentación se bombea a la celda de filtración, mediante una bomba a pistón. La celda de filtración utilizada es rectangular plana de acero inoxidable, con una superficie efectiva de membrana de 0,004 m². En todos los ensayos la velocidad de alimentación fue de 31 L/h, la presión transmembrana (PTM) fue de 20 bar y la solución de alimentación fue agua de grifo a 20°C.

2.3.2 Ensayos de filtración con agua

Antes de llevar a cabo los ensayos de filtración, las membranas fueron compactadas a una presión de 20 bar durante aproximadamente dos horas utilizando para ello agua del grifo.

Posteriormente, se determinó el flujo permeado de agua pura a una PTM de 20 bar para cada una de las membranas sintetizadas. El flujo permeado en estado estacionario se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$J_w = \frac{Q}{A \times \Delta T} \quad (1)$$

Donde Q es el volumen permeado de agua (L), A es el área efectiva de la membrana (m²) y ΔT es el tiempo de permeación (h).

El flujo permeado de agua pura es la variable dependiente seleccionada para este análisis estadístico, puesto que es un parámetro característico de cada membrana que permite predecir el comportamiento de la membrana en el proceso de filtración. Es importante destacar que la determinación del flujo permeado de agua implica destinar gran cantidad de recursos y tiempo experimental.

2.4 Análisis estadístico

A partir de las condiciones de síntesis y los valores obtenidos de flujo permeado de agua pura para cada membrana se realizó un análisis estadístico de los datos mediante el uso de la Regresión Lineal Múltiple utilizando el programa InfoStat. En general, se plantea que se tienen k variables independientes x_1, x_2, \dots, x_k y n observaciones y_1, y_2, \dots, y_n . Cada observación se puede expresar por la ecuación:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \dots + \beta_k x_{ki} + \varepsilon_i \quad (2)$$

Donde y_i es son las respuestas observadas, es decir los valores de flujo permeado de agua pura, x_{ki} son las variables explicativas o condiciones de síntesis de las membranas, ε_i contiene los efectos adicionales debido a otras variables que no se incluyen en el modelo por no ser consideradas relevantes y β_k son los parámetros del modelo matemático.

En este caso particular, las variables explicativas o independientes son seis: x_1 : concentración de AC; x_2 : concentración de formamida; x_3 : concentración de acetona; x_4 : tiempo de evaporación del solvente a la atmósfera; x_5 : temperatura del tratamiento térmico y x_6 : espesor del extensor.

2.4.1 Análisis de varianza

Para analizar la calidad de la ecuación de regresión estimada se realiza un análisis de varianza. Este consiste en una descomposición o partición aritmética de la "suma de cuadrados", que es la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores de la muestra y la media de la misma. El análisis de la varianza permite verificar que el modelo es globalmente o conjuntamente explicativo mediante el contraste de la regresión, que consiste a un contraste de hipótesis usando el estadístico F.

2.4.2 Cálculo de coeficiente de determinación múltiple, R²

El coeficiente de determinación (R²) es un criterio que, por lo general, se utiliza para ilustrar lo adecuado de un modelo de regresión ajustado, es una medida numérica que evalúa de manera sencilla si el ajuste es bueno o no. Se define como:

$$R^2 = \frac{SC_{reg}}{SC_{total}} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (3)$$

Este coeficiente mide la proporción de variabilidad explicada por el modelo, cuando toma un valor próximo a cero, la proporción de variabilidad explicada por el modelo es pequeña y

el ajuste es malo; cuando toma un valor próximo a uno, la proporción de variabilidad explicada por el modelo es grande y el ajuste es bueno (Walpole, 1999).

3 DISCUSIONES Y RESULTADOS

3.1 Ensayos de filtración con agua

Se midió el flujo permeado de agua de grifo para cada una de las membranas, obteniéndose valores muy similares para las tres replicas de cada tipo de membrana. Al comparar los flujos permeados de agua en estado estacionario para las 37 membranas sintetizadas se observaron resultados muy dispares que van desde valores próximos 8 hasta 1.016 L/m²h (Fig. 2).

Los valores de flujo permeado más bajos se obtuvieron, como era de esperar, en las membranas sintetizadas a partir de las soluciones poliméricas con altas concentraciones de AC, mientras que los valores más altos se observaron en el caso de membranas fabricadas con menor concentraciones de polímero, tiempo de evaporación a la atmosfera y espesor de extensor.

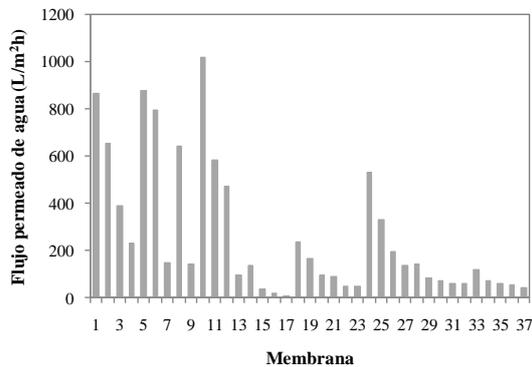


Fig. 2. Valores promedios de flujo permeado de agua pura obtenido experimentalmente para las diversas membranas sintetizadas.

3.2 Análisis estadístico: determinación de los coeficientes

A partir de las condiciones de síntesis de las membranas y los datos experimentales obtenidos para el flujo permeado de agua se planteo el Modelo estadístico de Regresión Lineal múltiple, obteniéndose los parámetros de dicho modelo, con sus respectivos valores para los límites inferiores y superiores para cada coeficiente (Tabla 1).

Tabla 1. Valor estimado, amplitud y límite inferior y superior de los coeficientes del Modelo de Regresión Lineal múltiple.

Coficiente	Valor estimado	Amplitud	Límite inferior (95%)	Límite superior (95%)
β_0	1004,88	792,48	212,40	1797,36
β_1	-57,58	27,97	-85,55	-29,61
β_2	5,83	7,41	-1,58	13,24
β_3	1,55	6,91	-5,35	8,46
β_4	-3,40	0,97	-4,38	-2,43
β_5	0,13	1,40	-1,27	1,53
β_6	0,18	0,465	-0,28	0,65

De acuerdo a los resultados obtenidos, el modelo propuesto que permite relacionar las condiciones de síntesis de las membranas poliméricas de acetato de celulosa con el flujo permeado de agua pura es:

$$y = 1004,88 - 57,58 x_1 + 5,83 x_2 + 1,55 x_3 - 3,40 x_4 + 0,13 x_5 + 0,18 x_6 \quad (4)$$

A partir de este modelo se puede predecir con un cierto grado de certeza, el valor esperado del flujo permeado de agua pura teniendo en cuenta cualquier condición de síntesis para membranas de AC sin necesidad de fabricarlas.

3.3 Análisis de varianza

Los resultados obtenidos del análisis de varianza se pueden observar en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis de varianza.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F _o
Regresión	6	5872941,77	838991,68	30,68
Error	106	2871046,67	27,343,30	
Total	112	8743988,44		

Con el cuadro de análisis de varianza se realizó el contraste de la regresión. Este consiste en plantear una hipótesis útil que determina si una cantidad significativa de la variación se explica mediante el modelo, sirve para aclarar la calidad de la ecuación de regresión.

La hipótesis nula (H₀) planteada en este caso fue: H₀: $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = \beta_5 = \beta_6 = 0$ (5)

Como hipótesis alternativa (H₁) se planteo que: H₁: por los menos uno de los parámetros $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6$ es diferente de cero.

Esta prueba es una prueba de cola superior. El rechazo de H₀ implica que la ecuación de

regresión es distinta de una constante. Es decir al menos una variable regresora es importante.

Utilizando las tablas de Distribución F, tomando un intervalo de confianza de 99%, se obtiene que el valor de F crítico es 2,96. El valor de F_0 del cuadro de análisis de la varianza es de 30,68 por lo que se encuentra en la zona de rechazo de la hipótesis nula. Se puede afirmar que el modelo es conjuntamente válido.

3.4 Cálculo de coeficiente de determinación múltiple

El coeficiente de determinación múltiple para este caso fue de 0,67. Esta cantidad indica que proporción de la variación total en la respuesta, Y se explica con el modelo ajustado. Es decir que el 67% de la variación en el flujo permeado de las membranas estudiadas se explica con el modelo de regresión lineal planteado.

Cabe destacar que se realizaron varias combinaciones con las variables explicativas, para obtener el mejor modelo de regresión lineal multivariable, obteniéndose el mayor valor del coeficiente de determinación múltiple, R^2 , para el modelo propuesto en este trabajo. Es decir que, la mejor correlación entre la variable respuesta y las explicativas se obtuvo para el modelo planteado anteriormente.

3.5 Análisis de varianza para cada coeficiente

Se realizó el cuadro de análisis de varianza para cada coeficiente. Se calculó el estadístico F para cada uno y el valor p correspondiente (Tabla 3). Este cuadro es sumamente útil debido a que permite realizar una significación de los datos mediante el valor p. El valor p surge como ayuda en la toma de decisiones, y está íntimamente ligado al estadístico de la prueba apropiada (en este caso F). Se lo puede definir como el nivel de significancia más bajo en que el valor observado de la estadística de prueba es significativo. (Walpole, 1999) Es el nivel mínimo de significancia en el cual la hipótesis nula (H_0) sería rechazada cuando se usa un procedimiento de prueba especificado con un conjunto dado de información. La hipótesis nula, en este caso, es que el coeficiente sea 0. A grandes rasgos se puede decir que p es la probabilidad de que no se cumplan las condiciones de la hipótesis nula. Mientras menor sea p, mayor es el aporte de esa variable explicativa al modelo, porque nos alejamos de la posibilidad que el coeficiente correspondiente sea 0.

Tabla 3. Análisis de varianza para cada coeficiente.

Coefficiente	Error típico	Cuadrado medio	F	p-valor
β_0	399,67	-	-	-
β_1	14,11	1987136,58	72,67	<0,0001
β_2	3,74	226093,18	8,27	0,0106
β_3	3,48	134333,65	4,91	0,5223
β_4	0,49	1341485,26	49,06	<0,0001
β_5	0,71	31,0866,97	0,01	0,9340
β_6	0,23	24357,53	0,62	0,4349

De los resultados obtenidos se observó que los coeficientes β_1 y β_4 son los que tienen menores valores de p. Es decir, que en el modelo propuesto los efectos más significativos sobre el flujo permeado fueron la concentración de acetato de celulosa y el tiempo de evaporación a la atmósfera durante la etapa de síntesis de la membrana.

4 CONCLUSIONES

Este trabajo permitió obtener un modelo de regresión lineal multivariable globalmente explicativo para la variación del flujo permeado de las diferentes membranas sintetizadas en el laboratorio, modificando seis condiciones de síntesis (variables explicativas) durante la fabricación de las membranas poliméricas de acetato de celulosa. Este modelo estadístico, permitió identificar que la concentración de acetato de celulosa en la solución polimérica y el tiempo de evaporación a la atmósfera son las variables explicativas más significativas en el modelo obtenido. El coeficiente de determinación (R^2) calculado para el modelo obtenido fue de 0,67.

Es importante destacar que el modelo de regresión lineal planteado en este trabajo no es el único modelo que se puede utilizar para explicar los datos y que el modelo podría ser más efectivo con la inclusión de otras variables o también con la supresión de una o más variables.

5 REFERENCIAS

- Baker R. W., Membrane Technology and Application, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2004.
- Cheryan M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic: Lancaster, PA, 1998.

- Idris, A., A. F. Ismail, M.Y. Noordin S.J. & Shilton, Optimization of cellulose acetate hollow fiber reverse osmosis membrane production using Taguchi method, *J. Membr. Sci.* 205, 223-237, 2002.
- Ismail, A. F. & A. R. Hassan, Formation and characterization of asymmetric nanofiltration membrane: Effect of shear rate and polymer concentration, *J. Membr. Sci.*, 270, 57-72, 2006.
- Li Z., Ren J., Fane, A.G., Li,D.F. & F-S Wong, Influence of solvent on the structure and performance of cellulose acetate membranes, *J. Membr. Sci.* 279, 601-607, 2006.
- Marchese, José, *Membranas: Procesos con membranas*, Editorial Universitaria San Luis, San Luis, 1995.
- Murphy D. & M. de Pinho, An ART-FTIR study of water in cellulose acetate membranes prepared by phase inversion, *J. Membr. Sci.* 106, 245-257, 1995.
- Mohammadi T. & E. Saljoughi., Effect of production conditions on morphology and permeability of asymmetric cellulose acetate membranes, *Desalination*, 243, 1-7, 2009.
- Mulder Marcel, *Basic Principles of Membrane Technolog.*, Kluwer Academic publishers, London, 1991.
- Pandey, P. & R. S. Chauhan, Membranes for gas separation, *Prog. Polym. Sci.* 26, 853-893, 2001.
- Pesek, S.C. & W. J. Koros, Aqueous quenched asymmetric polysulfone hollow fibers prepared by dry/wet phase separation, *J. Membr. Sci.* 88, 1-19, 1994.
- Walpole, R.E., R.H., Myers, S.L. Myers, *Probabilidad y estadística para ingenieros*, Pearson Educación. México, 1999.
- Soltanieh M. & W. N. Gill, Review of reverse osmosis membranes and transport models, *Chemical Engineering Communications* 12, 279-363, 1981.
- Sanchez B. T., Basurto, R. I. & E.B. De La Fuente, Effect of non-solvents on properties of spinning solutions and polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 152, 19-28, 1999.
- Schwarz H.H., Richau, K. & H.G. Hicke., Annealing effect in porous cellulose acetate membranes, *J. Membr. Sci.* 34, 283-296, 1987.
- Van de Witte P., P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg & J. Feijen, Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation, *J. Membr. Sci.* 177, 1-31, 1996.