

Modelo estadístico de diseño experimental: aplicación sobre ensayos de transmisión de vapor de agua.

A. Elisei., N. Schicchi, G. De Titto, P Eisenberg
INTI Plásticos.
aelisei@inti.gov.ar

Introducción

Los diseños experimentales (DOEs) permiten establecer los efectos e interacciones de los factores que influyen en la respuesta experimental, pero con la ventaja de minimizar el número de mediciones experimentales (Montgomery, 2001). Se denomina respuesta al resultado de cada uno de los experimentos, y factores a las variables de las que se considera que depende la respuesta. (A. Falcó-Rojas, 2009)

Objetivo

En este trabajo se propone emplear un modelo estadístico para determinar el vínculo matemático que existe entre dos factores, la humedad relativa en un ambiente (%HR) y el espesor de una película, sobre la transmisión de vapor de agua (WVT) en películas de un material hidrofílico, como el alcohol polivinílico (PVA).

Desarrollo Experimental

Películas de PVA. La disolución de PVA (Celvol 805) en agua se realizó a 70 °C durante media hora con agitación mecánica en una proporción de 10 % m/v PVA respecto al agua. Variando la cantidad de sólidos totales se consiguieron películas con diferentes espesores, 300, 200 y 100 µm.

Medición de WVT. Siguiendo los lineamientos descritos en la norma ASTM E96-2016, se trabajó con soluciones sobresaturadas de tres sales diferentes a fin de generar y evaluar tres %HR distintas. Las sales empleadas fueron; nitrato de magnesio hexahidratado (Biopack, 57% HR), nitrato de potasio (Biopack, 72% HR) y cloruro de sodio (Anedra, 86% HR).

Las cápsulas para realizar el ensayo son similares a las descritas en Gennadios et al. 1994, de 20 cm² de área efectiva. En su interior se agregó sílica gel como desecante dejando un capa de aire de aproximadamente 7 mm. Luego de ensamblar las películas de PVA en las cápsulas, se colocaron en el interior de la cámara de acondicionamiento a (23±1) °C, a las distintas HR%, y se registraron los cambios en su peso cada 24hs.

El valor de WVT se obtuvo por medio de la Ecuación 1

$$WVT = \frac{G}{tA} \quad [\text{Ecuación 1}]$$

Donde G= cambio de peso de las cápsulas; t= tiempo; A= área de la película.

Diseño experimental. Se estableció un diseño experimental de dos factores (espesor y %HR) en dos niveles, altos y bajos, y un punto central (Tabla 1), lo que se corresponde con un ajuste lineal con interacción de acuerdo con la Ecuación 2

Tabla 1: Condiciones para el DOE.

	alto	bajo	punto central
%HR	86	57	73
espesor	300	100	200

$$WVT = C_0 + C_1 * HR + C_2 * espesor + C_3 * HR * espesor \quad [\text{Ecuación 2}]$$

Cn: se refiere a los coeficientes del polinomio de ajuste.

El agregado de punto central al diseño factorial de dos niveles, ayuda a detectar si existe curvatura en los datos ajustados; en caso afirmativo la respuesta promedio en el punto central será mayor o menor que la respuesta promedio de todos los puntos (axiales) factoriales lo que indicaría que el modelo lineal en base a dos factores es incorrecto y que corresponde el ajuste por un polinomio de grado mayor.

Resultados

En la Tabla 2 se informan las mediciones de WVT (g/h m²) realizadas por triplicado para cada condición. Para el punto central se realizaron dos mediciones independientes.

Tabla 2. Resultados WVT para cada condición.

Nivel codificado		WVT (g/h.m2)	
HR	espesor	Promedio	desvío estándar
57	100	0,0988	0,0049
57	300	0,0450	0,0063
72	200	0,448	0,075
72	200	0,497	0,068
86	100	7,09	0,59
86	200	4,13	0,28

Los gráficos de efectos principales indican que el aumento de la %HR incrementa la WVT mientras que a espesores mayores la WVT disminuye. Por otra parte la ubicación del punto central (en rojo) muestra el no cumplimiento del modelo lineal propuesto evidenciando la existencia de curvatura, Fig. 1.

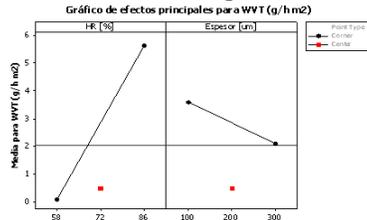


Fig 1. Gráfico de efectos especiales.

En función de los resultados obtenidos, se postuló un modelo cuadrático con interacción [Ecuación 3], incorporando al punto central para el cálculo de los coeficientes. En la expresión resultante, el espesor tiene unidades de micrones [µm] y la humedad relativa en %, entonces WVT deviene en g/h.m2.

$$WVT = C_0 + C_1 * \text{Espesor} + C_2 * \text{Espesor}^2 + C_3 * HR + C_4 * HR^2 + C_5 * HR * \text{espesor} \quad [\text{Ecuación 3}]$$

El análisis de varianza para el modelo resulta significativo ($p=2.24 \times 10^{-15}$). El único término que no resulta significativo es el término cuadrático del espesor. Recalculando los coeficientes luego de eliminar el término C_2 (ver Ecuación 4), el modelo posee un R_2 ajustado de 0,9767.

$$WVT = C_0 + C_1 * \text{espesor} + C_3 * \%HR + C_4 * \%HR^2 + C_5 * HR * \text{espesor} \quad [\text{Ecuación 4}]$$

Tabla 3: Coeficientes para el modelo con término lineal en el espesor

Coef.	Valor	Error estandard	Valor p	R2
(C0)	43,78	4,24	$3,13 \times 10^{-9}$	-
(C1)	0,0236	0,0047	$8,16 \times 10^{-5}$	0,0677
(C3)	-1,46	0,12	$2,05 \times 10^{-10}$	0,6228
(C4)	0,0121	0,0008	$1,08 \times 10^{-11}$	0,6650
(C5)	$-4,09 \times 10^{-4}$	$0,62 \times 10^{-4}$	$2,82 \times 10^{-6}$	0,0034

Se puede representar gráficamente el modelo en una superficie de respuesta (ver Figura 3). Una superficie de respuesta permite ver gráficamente la relación entre los factores y la respuesta elegida permitiendo una mayor comprensión visual.

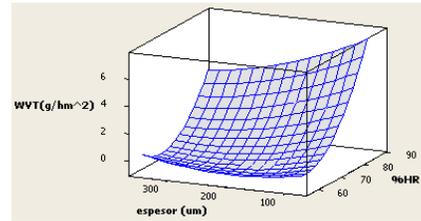


Fig 3. Gráfico de WVT frente a espesor y %HR

El modelo se validó en cuatro puntos para verificar la aplicabilidad de la Ecuación 4 como expresión de la dependencia de la WVT respecto de la HR y el espesor.

Tabla 4: Puntos de validación e intervalo de predicción (95%)

Punto	HR %	Espesor (µm)	WVT (g/h.m2)	Intervalo de predicción 95% (g/h.m2)
1	80	351	1,292	(0,602 ; 2,570)
2	80	310	1,563	(0,992 ; 2,614)
3	80	110	3,881	(2,807 ; 4,442)
4	80	135	2,874	(2,588 ; 4,206)

La Figura 4 es un gráfico de contorno. Sobre este gráfico se buscó el valor de WVT para los cuatro puntos de la tabla 4. Puede observarse los valores encontrados entran dentro del intervalo de predicción 95% para los valores de WVT obtenidos experimentalmente.

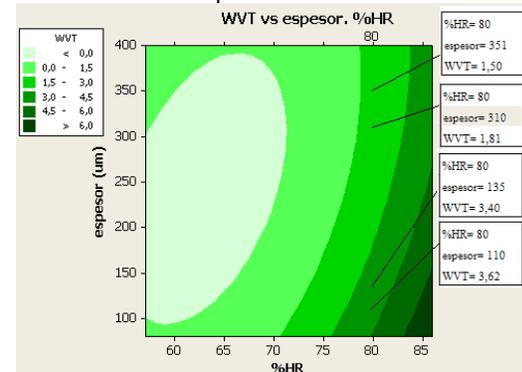


Fig. 4. Gráfico de contorno para los factores %HR y espesor (µm) y WVT (g/h.m2) se muestra en el contorno.

Conclusiones

La aplicación de diseños experimentales permitió establecer la relación funcional de la transmisión de vapor de agua con la humedad relativa y el espesor de las películas de alcohol polivinílico. La validez de esta relación fue puesta a prueba satisfactoriamente analizando un punto dentro de los intervalos de espesor y humedad evaluados.

En polímeros hidrofílicos como el PVA, resulta de particular interés la sensibilidad de la WVT frente a la %HR, en consecuencia al informar los

resultados es de importancia indicar adecuadamente su valor.

Bibliografía.

ASTM E96 / E96M-16, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 201.

Falcó-Rojas. Diseño de experimentos, Módulo 16. 2009

Gennadios, C. Weller, "Measurement Errors in Water Vapor Permeability of Highly Permeable, Hydrophilic Edible Films", Journal of Food Engineering, vol. 21, pp. 395-409, 1994.

Montgomery, D.- "Design and Analysis of Experiments". 5th