

Modificación superficial de membranas electrohiladas de poliacrilonitrilo con plasma de oxígeno para separación de aceites emulsionados

Héctor Leonel Medina Pérez¹, Cristian Carrera Figueiras², Andrés Iván Oliva³, Alejandro Ávila Ortega^{2,*}

¹Instituto Tecnológico Superior de Poza Rica, Luis Donaldo Colosio Murrieta S/N, Poza Rica, Veracruz, 93230.

²Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Yucatán, Periférico Norte, Km 33.5, Tablaje Catastral 13615, Chuburná de Hidalgo Inn. Mérida, Yucatán, 97203.

³Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida, Mérida, Yucatán, México.

Fecha de recepción: 28 de noviembre de 2023 - Fecha de aceptación: 25 de junio de 2025

Resumen

Las membranas electrohiladas de poliacrilonitrilo (PAN) representan una alternativa eficiente para la filtración y retención de emulsiones aceite-agua. Se obtuvieron membranas electrohiladas a partir de una solución de PAN al 10% en N, N dimetilformamida usando una distancia de 14 cm respecto a la placa colectora y el inyector del polímero con un voltaje de 10.8kV por 3h. Las membranas, tanto tratadas como sin tratar, fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y medición del ángulo de contacto, para evaluar los cambios en su morfología y propiedades superficiales. Los resultados mostraron que las membranas tratadas con plasma presentaron una superficie más hidrofílica, con un ángulo de contacto reducido en comparación con las membranas no tratadas, lo que sugiere una mayor afinidad por el agua. Sin embargo, la espectroscopía UV-Vis reveló que la mejora en la eficiencia de separación de las emulsiones aceite-agua fue mínima. Los análisis estadísticos, a través de la prueba F y la prueba t, indicaron que no hubo diferencias estadísticamente significativas entre las membranas tratadas y no tratadas en términos de su capacidad de rechazo de aceite emulsionado. Aunque la modificación con plasma de oxígeno alteró las propiedades superficiales de las membranas, no se observó una mejora considerable en su eficiencia de separación. Se sugiere que futuros estudios exploren ajustes en las condiciones del tratamiento para mejorar el rendimiento de las membranas.

Palabras clave: Membranas, Electrohilado, Poliacrilonitrilo, Plasma, Emulsión agua-aceite.

*alejandro.avila@correo.uady.mx

Surface modification of electrospinning polyacrylonitrile membranes with oxygen plasma for separation of emulsified oils

Abstract

Electrospun polyacrylonitrile (PAN) membranes represent an efficient alternative for filtration and retention of oil-water emulsions. Electrospun membranes were obtained from a 10% PAN solution in N,N dimethylformamide using a 14 cm distance from the collector plate and the polymer injector with a voltage of 10.8 kV for 3 h. The membranes, both treated and untreated, were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and contact angle measurement, to evaluate the changes in their morphology and surface properties. The results showed that plasma-treated membranes presented a more hydrophilic surface, with a reduced contact angle compared to untreated membranes, suggesting a higher affinity for water. However, UV-Vis spectroscopy revealed that the improvement in the separation efficiency of oil-water emulsions was minimal. Statistical analyses, via F-test and t-test, indicated that there were no statistically significant differences between the treated and untreated membranes in terms of their emulsified oil rejection capacity. Although oxygen plasma modification altered the surface properties of the membranes, no significant improvement in their separation efficiency was observed. Future studies are suggested to explore adjustments in the treatment conditions to improve the performance of the membranes.

Keywords: Membranes, Electrospinning, Polyacrylonitrile, Plasma, Emulsion water-oil.

1. Introducción.

Uno de los desafíos en el tratamiento de aguas residuales son las emulsiones, que son mezclas heterogéneas de dos líquidos inmiscibles como lo son agua y aceite. Estas emulsiones pueden encontrarse en aguas residuales domésticas provenientes del aceite de cocina o en aguas marinas debido a la extracción de hidrocarburos.(Pérez Páez, 2009). Las emulsiones químicas pueden contener detergentes, jabones y otros aditivos que evitan la coalescencia. En este sentido, se pueden encontrar emulsiones múltiples de petróleo en agua (o/w), agua en petróleo (w/o), así como aceite complejo en agua en petróleo (o/w/o) (Cerff et al., 2021) siendo residuos en cuerpos de agua. Las aguas residuales aceitosas son un

problema importante en muchas industrias, como la producción de petróleo crudo, las refinerías de petróleo, el procesamiento de lubricantes, en las industrias metalúrgicas, alimenticias y textiles, lo que las convierte en uno de los contaminantes más comunes en todo el mundo (Ma et al., 2013). En cuanto a la contaminación se ha observado que la toxicidad causada por sistemas emulsionados puede aumentar el daño a los ecosistemas tanto terrestres como acuáticos. Esto sugiere que las emulsiones pueden tener un impacto negativo en la calidad del suelo y del agua, lo que a su vez afecta la biodiversidad y la salud de los ecosistemas (Rodríguez Rodríguez, 2013).

En la actualidad, se utilizan diversos métodos convencionales para la separación

de aceites emulsionados. Estos métodos pueden clasificarse en tres categorías principales: químicas (uso de floculantes) (Kumar Bairagi et al., 2021), físicas (mecánicas, térmicas, microondas, eléctricas, ultrasónicas y de membranas) y biológicas (Saad et al., 2019). Aunque estos métodos son ampliamente utilizados y efectivos en algunos casos, presentan limitaciones significativas en términos de eficiencia, consumo de energía y costos de operación (Kovaleva et al., 2019).

En los últimos años, se ha prestado gran atención a la nanotecnología y al uso de membranas para abordar el problema de la separación de aceites emulsionados (Tummons et al., 2020). Estas membranas se han diseñado con propiedades específicas, como nanoestructuras superficiales y selectividad mejorada, para mejorar la separación (Zhang et al., 2018).

Algunos investigadores han explorado la modificación de membranas con tratamientos químicos y físicos obteniendo propiedades más selectivas que mejoran su eficiencia en la separación de aceites emulsionados. Esto incluye el uso de plasma (Wang et al., 2018), radiación UV, tratamientos químicos de superficie y adición de una capa delgada de polímero con propiedades diferentes a la utilizada. (José Ríos Rojas et al., 2021).

Las membranas electrohiladas de poliacrilonitrilo (PAN) emergen como elementos cruciales en el ámbito de la separación debido a sus propiedades distintivas que las diferencian en este contexto. Su alta área superficial y porosidad son atributos fundamentales que las posicionan como herramientas excepcionales en aplicaciones de separación (Ryšánek et al., 2019). La estructura porosa de las membranas PAN proporciona una superficie considerable, permitiendo una eficiente adsorción y separación de

componentes, lo cual es especialmente relevante en el tratamiento de emulsiones como las de aceites y agua. Estos poros, ajustables en tamaño, posibilitan la retención selectiva de partículas, permitiendo el paso controlado de ciertos componentes (Ávila-Ortega et al., 2021). Estas características únicas no solo mejoran la eficacia de la separación, sino que también aumentan la versatilidad de estas membranas, haciéndolas adecuadas para una variedad de aplicaciones en campos que van desde la industria ambiental hasta la alimentaria. En consecuencia, las membranas electrohiladas de PAN se destacan como una alternativa en el avance de técnicas de separación, contribuyendo significativamente a la eficiencia y sostenibilidad en diversas áreas industriales.

La introducción del plasma de oxígeno como técnica de modificación de superficies representa un avance significativo en la mejora de propiedades materiales, particularmente en el ámbito de los polímeros. Este método implica la generación de especies reactivas de oxígeno mediante la aplicación de energía, típicamente a través de radiofrecuencia o microondas, sobre un gas de oxígeno (Zheng et al., 2022). La interacción resultante con la superficie de los materiales poliméricos, como en el caso de las membranas electrohiladas de poliacrilonitrilo (PAN), da lugar a cambios notables en sus propiedades. El plasma de oxígeno ha sido empleado exitosamente en diversas aplicaciones para modificar superficies poliméricas, mejorando características como la hidrofobicidad, adhesión, y resistencia a la corrosión (Kravets et al., 2018). En el contexto específico de las membranas PAN, la modificación con plasma de oxígeno ofrece la posibilidad de ajustar selectivamente la afinidad superficial y otras propiedades clave para optimizar la separación de aceites

emulsionados. Esta técnica no solo proporciona un control preciso sobre las modificaciones superficiales, sino que también se destaca por su capacidad para realizar estos cambios sin introducir productos químicos adicionales, lo que lo convierte en un método prometedor y sostenible para mejorar la funcionalidad de materiales poliméricos en aplicaciones de separación y más allá (Can Herrera, 2017).

El electrohilado es una técnica que usa el control de diversos parámetros para obtener micro y nanofibras por medio de una fuerza eléctrica aplicada a una solución polimérica viscoelástica (Barrionuevo Carmilema, 2022). El método de electrohilado consiste en la expulsión de una solución polimérica por medio de un inyector capilar, utilizando dos electrodos uno aplicado en el inyector y el otro se aplica al colector mediante una fuente de alto voltaje formando fibras al momento de que se volatiliza el solvente y forma un cono que dispersa el polímero, también conocido como cono de Taylor.

Las membranas obtenidas por electrohilado tiene aplicaciones diversas. Cabrera et al. (2019) mencionan que, entre las más usadas, son destinadas al desarrollo de la nanoelectrónica, al diseño y desarrollo de materiales nanoestructurados, al desarrollo de aplicaciones biomédicas. Dentro de estas últimas, aquellas relacionadas con la liberación controlada de agentes bioactivos, membranas, catálisis y las del campo denominado ingeniería de tejidos son las que están captando mayor interés. Las membranas de poliacrilonitrilo (PAN) electrohiladas se han mostrado prometedoras en diversas aplicaciones. Naragund & Panda (2022) encontraron que las membranas de PAN más delgadas logran una mayor eficiencia de filtración de partículas, lo que las hacía adecuadas para mascarillas faciales. Roche &

Yalcinkaya, (2019) demostraron la alta eficiencia de filtración de aire y polvo de las membranas nanofibrosas de PAN, lo que las hace ideales para la limpieza del aire en el punto de uso. Parekh et al. (2018) mejoraron la funcionalidad de las membranas PAN recubriéndolas con nanopartículas de plata, lo que dio como resultado una filtración de agua eficaz y con propiedades antimicrobianas. Por último, Feng et al. (2022) ampliaron la aplicación de las membranas PAN creando un compuesto con hidroxiapatita para la eliminación de iones de plomo de soluciones acuosas. Así mismo, una alternativa para la eliminación de los aceites emulsionados es la filtración usando membranas poliméricas electrohiladas de poliacrilonitrilo (Ávila-Ortega et al., 2021) formando membranas estables que favorecen a la retención de los aceites emulsionados. Estos estudios resaltan colectivamente la versatilidad y el potencial de las membranas PAN electrohiladas en diversas aplicaciones de filtración y purificación.

El presente trabajo caracteriza físicoquímicamente las membranas electrohiladas de poliacrilonitrilo modificadas superficialmente con plasma de oxígeno con el objetivo de mejorar la separación del aceite emulsionado en agua.

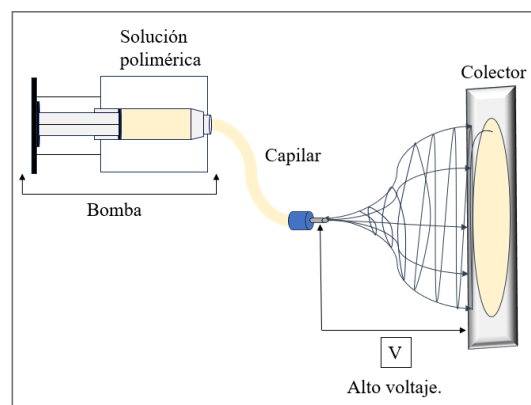


Fig. 1. Esquema del electrohilado.

2. Metodología

Electrohilado. Se preparó una solución al 10% p/v de Poliacrilonitrilo PAN en N, N-dimetilformamida (DMF), manteniéndola en agitación durante 24 horas, luego se inyectó la solución resultante por el sistema de electrohilado (**Fig. 1**) a 10.80 kV a un flujo de 1 ml/h a 14 cm de distancia de la placa colectora, cada membrana se dejó electrohilar por 3h.

Modificación con plasma.

Las modificaciones superficiales de las membranas de PAN con plasma de oxígeno se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio de 8.2 cm de diámetro y 30 cm de longitud. El reactor consta de dos electrodos capacitivos internos conectados a un acoplamiento de impedancia y un generador de radiofrecuencia de 13.56 MHz (Advanced Energy) (Can Herrera, 2017). El oxígeno fue introducido a la cámara por diferencia de presión entre la cámara y el contenedor de oxígeno usando una válvula Young para regular el paso del oxígeno a la cámara de plasma (**Fig. 2**)

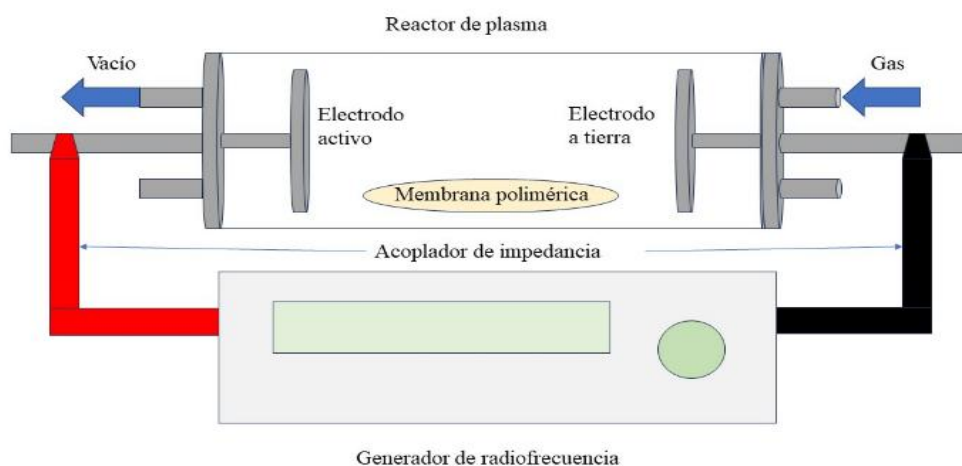


Fig. 2. Esquema del reactor de plasma.

Microscopía electrónica de barrido (SEM). Los cambios morfológicos producidos por el tratamiento con plasma de oxígeno se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las micrografías SEM se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6360LV. Las micrografías se tomaron de diferentes zonas de la membrana, utilizando un gran aumento (10000×) con un voltaje de aceleración de 10-20 kV.

Espectroscopia de rayos X (XPS). A las membranas se les realizó XPS, antes y después de la modificación superficial con plasma de oxígeno, utilizando un equipo ESCA/SAM, modelo 560 (Perkin-Elmer) con una radiación de MgK $\alpha_{1,2}$ a 600 W (10 kV-60 ma) y un ángulo de análisis de 50°. Los espectros se obtuvieron en dos condiciones diferentes: (i) un modo de espectro de estudio de 0 a 1200 eV para examinar la composición de los elementos presentes (en porcentaje atómico), y (ii) se

realizó un modo de escaneo repetitivo múltiplex a través de los O1, C1 y ventanas N1. Se utilizó un paso de escaneo de 1 eV/paso y 0.2 eV/paso con un intervalo de 50 ms para los modos de inspección y múltiplex, respectivamente.

Ángulo de contacto.

El ángulo de contacto es una medida crítica para evaluar las propiedades superficiales de las membranas, específicamente su afinidad o repulsión hacia líquidos como el agua y los aceites. Se utilizó el método de la gota sésil para determinar el valor del ángulo de contacto en las membranas. Para esta medición se utilizó el equipo de ángulo de contacto Dataphysics OCA 15EC. La película se colocó sobre una base lisa y completamente horizontal. Cada medición se realizó con aceite de motor (5 µL) sobre la película. Una vez depositada la gota se midió el ángulo de contacto realizando una captura digital mediante el software del equipo. Se realizaron 5 mediciones para cada membrana y se informó el promedio y la desviación estándar del ángulo de contacto.

Aceites emulsionados. La preparación de los aceites emulsionados se realizó con aceite de motor (RALOY SAE 25W-50 API SL/CF), surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y agua destilada, con una relación p/p/v 10:1:2000. Para los experimentos de filtración por gravedad se ocupó un embudo Büchner de 5 cm de diámetro cortando la membrana a medida del embudo añadiendo agua destilada para evitar fugas y se pegara al embudo, se tomó un volumen de 20ml de emulsión para filtración en 10 muestras de cada membrana de PAN y 10 en PANP con una sola repetición pasando todo el volumen obteniendo un filtrado con una concentración final el cual se midió por medio de UV-Vis.

UV-Vis.

Las mediciones de UV-Vis se realizaron por medio del equipo Evolution 220 Uv-Visible Spectrophotometer.

La concentración de aceite emulsionado de la solución madre de alimentación y las soluciones filtradas se midieron mediante espectrofotometría UV-Vis a una longitud de onda de 223 nm cada filtrado obtenido.

Para evaluar la capacidad de rechazo (R) de aceites emulsionados en las membranas se utilizó la **Ec. 1**.

$$R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde: C_0 es la concentración inicial (ppm), y C_1 es la concentración final (ppm) (Ávila-Ortega et al., 2021).

Para evaluar la diferencia en la varianza y las medias de los resultados obtenidos entre las membranas de poliacrilonitrilo (PAN) y las membranas modificadas con plasma de oxígeno (PANP), se realizaron análisis estadísticos utilizando la prueba F y la prueba t. Estas pruebas permiten determinar si las diferencias observadas en los datos de absorbancia y rechazo de aceite emulsionado son estadísticamente significativas.

Para la prueba F: La hipótesis nula en una prueba Fisher se rechaza si se cumple alguna de estas dos condiciones:

$$0,05 > P(F \leq f) \text{ una cola}$$

$$F > \text{Valor crítico para F (una cola).}$$

Vemos que ambas se cumplen, por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula y las varianzas de notas de los dos cursos no son iguales.

Para la prueba t con hipótesis de varianzas iguales: la hipótesis nula de nuestra prueba

t Excel, la cual se rechaza si se cumple alguna de estas dos condiciones:

$0,05 > P(T \leq t)$ dos colas

Valor crítico de t (dos colas) < Estadístico t.

Vemos que se cumple lo anterior, por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula de nuestra prueba t Excel, es decir, las medias de las notas de los dos cursos son distintas (Cruz, n.d.).

3. Discusión y Resultados

Microscopía electrónica de barrido, SEM.

La caracterización morfológica de las membranas de poliacrilonitrilo (PAN), tanto sin tratamiento como después de la modificación superficial con plasma de oxígeno (PANP), se realizó mediante SEM. Las micrografías obtenidas, presentadas en la **Figura 3**, revelan diferencias claras en la morfología superficial de las membranas antes y después del tratamiento con plasma. En las membranas sin tratamiento (PAN), las micrografías mostraron una superficie relativamente suave y homogénea, con fibras bien definidas y distribuidas uniformemente, lo que es característico del proceso de electrohilado. Estas fibras

presentan un diámetro promedio uniforme, con una baja presencia de defectos o irregularidades.

Por otro lado, las membranas tratadas con plasma de oxígeno (PANP) mostraron un aumento notable en la rugosidad superficial. Este cambio en la morfología se debe a la acción del plasma, que genera modificaciones en la superficie polimérica mediante la incorporación de grupos funcionales oxigenados, como hidroxilos y carboxilos. La mayor rugosidad superficial es favorable para aplicaciones de separación, ya que puede incrementar la interacción de las membranas con las moléculas presentes en las emulsiones aceite-agua, facilitando su retención.

Estos hallazgos coinciden con estudios previos que indican que la modificación con plasma introduce cambios significativos en la estructura superficial de las membranas poliméricas, mejorando su afinidad por los líquidos polares (Can Herrera, 2017; Wang et al., 2018). Sin embargo, a pesar de los cambios observados en la morfología superficial, los resultados de eficiencia de separación no mostraron una mejora significativa, lo que sugiere que la morfología, aunque relevante, no es el único factor determinante en la capacidad de separación de emulsiones.

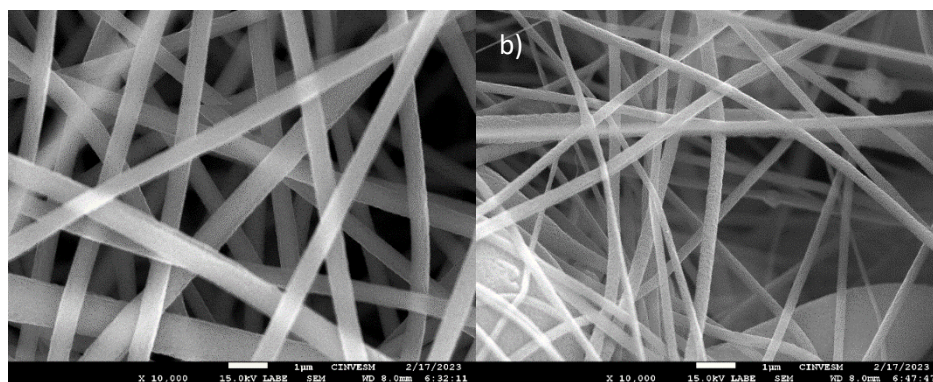


Fig. 3. Micrografías SEM de las membranas electrohiladas a) sin tratamiento de plasma b) con tratamiento de plasma.

XPS

El análisis de la composición superficial de las membranas de poliacrilonitrilo (PAN), tanto antes como después del tratamiento con plasma de oxígeno (PANP), se realizó utilizando espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Esta técnica permitió identificar los cambios en los elementos presentes en la superficie de las membranas, así como los grupos funcionales introducidos por el tratamiento con plasma. Los espectros XPS obtenidos para ambas membranas se muestran en la **Figura 4**. En las membranas sin tratar (PAN), los principales picos observados corresponden al carbono (C1s) y nitrógeno (N1s), con una baja proporción de oxígeno (O1s), lo que es característico de la estructura química del poliacrilonitrilo. Sin embargo, tras el tratamiento con plasma de oxígeno, se observó un incremento en el pico de oxígeno, lo que sugiere la incorporación de grupos oxigenados, como hidroxilos (-OH) y carboxilos (-COOH), en la superficie de las fibras de PAN.

Este aumento en el contenido de oxígeno es indicativo de la modificación química

inducida por el plasma de oxígeno, la cual favorece la hidrofiliidad de la membrana. La presencia de estos grupos funcionales es crucial para mejorar la interacción de las membranas con moléculas polares, como el agua, facilitando la separación de las emulsiones aceite-agua. El análisis cuantitativo mostró un incremento en la proporción de oxígeno, del 5% al 20%, lo que confirma la efectividad del tratamiento en modificar la superficie del material.

Estos resultados están en línea con estudios previos que han demostrado que el tratamiento con plasma introduce grupos funcionales oxigenados en la superficie de los polímeros, mejorando sus propiedades de mojabilidad y adsorción (Wang et al., 2018; Can Herrera, 2017). A pesar de estos cambios en la composición superficial, los resultados de la eficiencia de separación no mostraron una mejora significativa, lo que sugiere que la modificación química superficial, aunque importante, debe complementarse con otros factores para maximizar el rendimiento de las membranas.

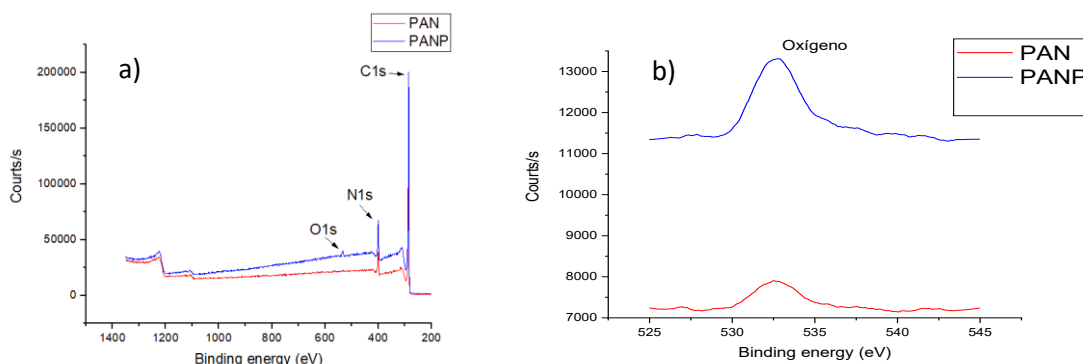


Fig. 4. Espectroscopias fotoelectrónica de rayos X (XPS) a) XPS de las membranas electrohiladas de PAN b) gráfica del pico del oxígeno en XPS.

Ángulo de contacto

Las mediciones del ángulo de contacto en las membranas, tanto tratadas como no tratadas con plasma, se realizaron mediante videograbación, lo que permitió observar el comportamiento de las gotas de prueba en tiempo real. En el tiempo inicial (0 segundos), se registró un ángulo de contacto de 180° en ambas membranas, como se muestra en la **Fig. 5a y 5b**, lo que indica una superficie altamente hidrofóbica. A los 20 segundos, se observó una absorción completa de las gotas en la membrana de PAN sin tratamiento, tal como se ilustra en

la **Fig. 5c**, mientras que en la membrana tratada con plasma (PANP) se registró una absorción más lenta de la gota de aceite a los 20 segundos de su colocación sobre la membrana (**Fig. 5d**). Este comportamiento indica una modificación en la superficie de las membranas tratadas con plasma, lo que sugiere una mejora en su hidrofiliidad. La lenta absorción del aceite en la membrana PANP confirma la incorporación de grupos funcionales oxigenados durante el tratamiento con plasma, lo que modifica su afinidad por los líquidos y mejora su capacidad de adsorción y ralentiza la absorción de los aceite

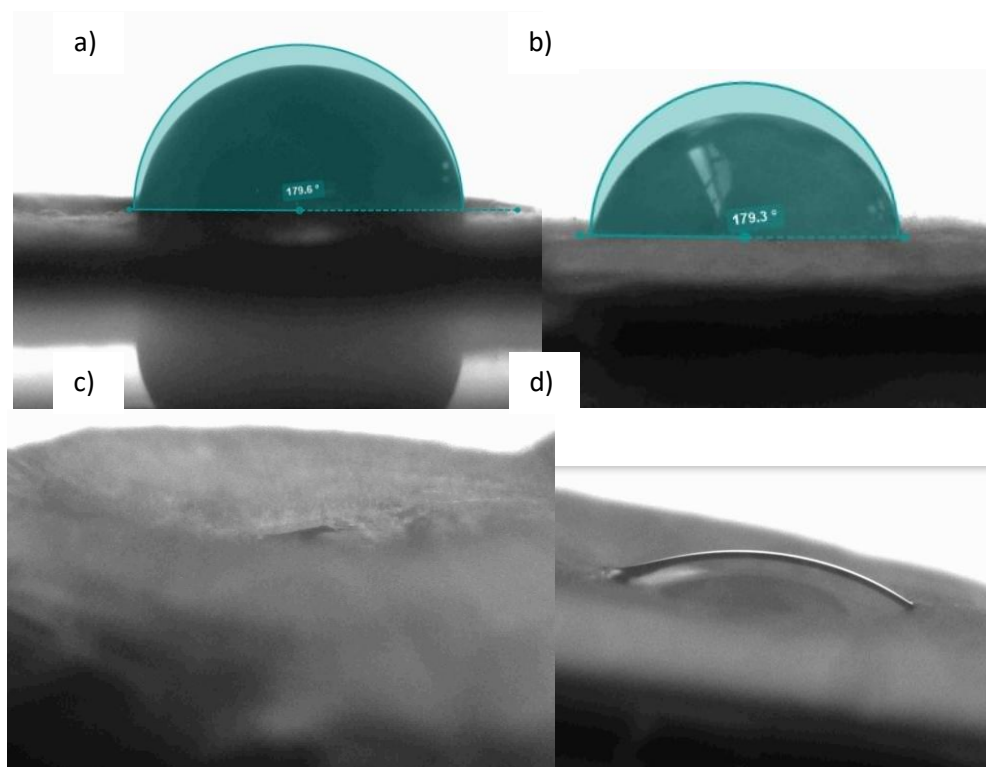


Fig. 5. Ángulo de contacto con gotas de aceite: a) membrana de PAN sin plasma y b) membrana de PAN tratada con plasma en el tiempo inicial de 0 segundos, c) absorción total de la gota a los 20 segundos en la membrana PAN sin tratamiento, y d) absorción total de la gota en la membrana PANP a los 20 segundos.

UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis se utilizó para cuantificar la eficiencia de las membranas de poliacrilonitrilo (PAN) y de las membranas modificadas con plasma de oxígeno (PANP) en la separación de emulsiones de aceite en agua. Las absorbancias de las muestras de filtrado

fueron medidas a 223 nm, longitud de onda característica del aceite utilizado en la emulsión (RALOY SAE 25W-50). Los resultados se presentan en la **Tabla 1**, donde se comparan las absorbancias obtenidas para ambos tipos de membranas.

Tabla 1. Absorbancias (UV-Vis) de los filtrados obtenidos con las membranas sin plasma (PAN) y modificadas con plasma de oxígeno (PANP) así como sus respectivos intervalos de espesor.

PAN Absorbancia	Espesor (mm)	Absorbancia	Espesor (mm)
4.12	0.14±0.4	3.98	0.08±0.3
3.75	0.08±0.3	3.91	0.18±0.6
3.87	0.06±0.14	3.76	0.05±0.2
3.91	0.06±0.14	3.91	0.1±0.3
2.98	0.11±0.6	3.84	0.18±0.5
3.09	0.12±0.2	3.86	0.2±0.5
3.60	0.15±0.21	1.57	0.1±0.2
3.95	0.2±0.4	3.90	0.1±0.2
3.77	0.13±0.25	2.28	0.05±0.1
1.32	0.1±0.25	2.47	0.08±0.26

Las membranas no tratadas (PAN) mostraron absorbancias promedio de 3.436, lo que indica que una cantidad significativa de aceite emulsionado permaneció en el filtrado. Esto sugiere una eficiencia moderada de rechazo del aceite emulsionado. Por otro lado, las membranas

modificadas con plasma de oxígeno (PANP) presentaron absorbancias promedio ligeramente menores, en torno a 3.348, lo que indica una mejora en la capacidad de separación de las emulsiones, aunque no de manera contundente.

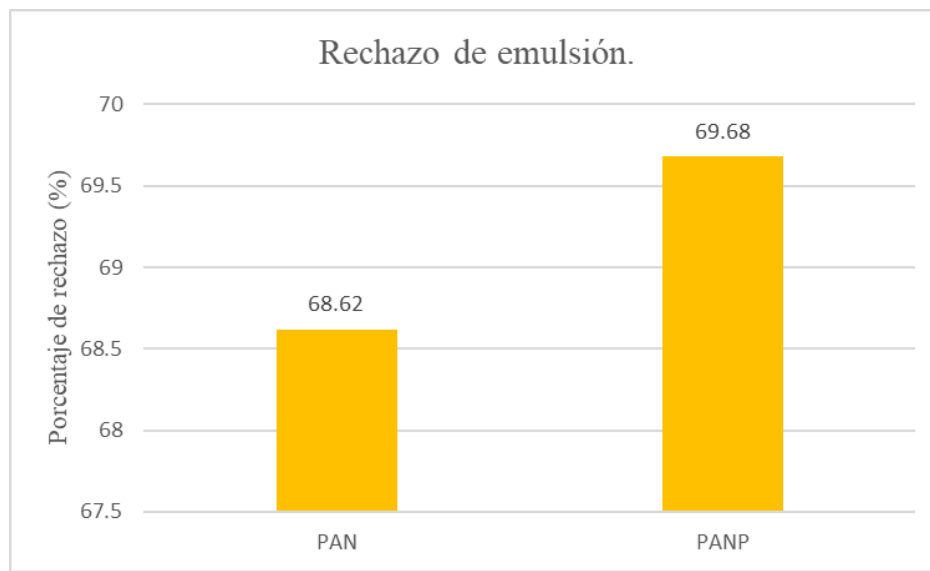


Fig. 6. Gráfico de rechazo de emulsión entre las membranas de PAN y PANP

A partir de los valores de absorbancia y empleando una curva de calibración previamente establecida, se calcularon las concentraciones de aceite emulsionado en el filtrado, encontrándose valores promedio de 1568.82 ppm para las membranas PAN y 1515.88 ppm para las membranas PANP, en comparación con la concentración inicial de 5000 ppm antes del proceso de filtración. Estos datos permiten calcular el porcentaje de rechazo de aceite emulsionado, el cual fue del 68.6% para las membranas PAN y del 69.7% para las membranas PANP (**Fig. 6**). El ligero incremento en la eficiencia de rechazo observado en las membranas tratadas con plasma puede atribuirse a la modificación superficial generada por el tratamiento con oxígeno. Esta modificación introduce grupos funcionales hidrofílicos, como hidroxilos y carboxilos, que aumentan la afinidad de las membranas por las

Resultados de la Prueba F y t

Prueba F

La prueba F se utilizó para comparar las varianzas de las absorbancias obtenidas para las membranas PAN y PANP, con el fin de determinar si las dos muestras presentan

moléculas de agua, favoreciendo la separación del aceite. No obstante, la diferencia en el rendimiento entre las membranas PAN y PANP no fue estadísticamente significativa, tal como se evidenció en las pruebas estadísticas realizadas (prueba F y prueba t), lo que sugiere que la modificación con plasma no fue suficiente para generar un cambio considerable en la eficiencia global del proceso de filtración.

Estos resultados están en línea con estudios previos que demuestran que, si bien el tratamiento con plasma puede mejorar las propiedades hidrofílicas de las membranas, la eficiencia de separación depende de múltiples factores, incluyendo la morfología de las membranas, la densidad de poros y las características de la emulsión (Wang et al., 2018; Ávila-Ortega et al., 2021).

varianzas homogéneas o heterogéneas. Los resultados de la prueba F, mostrados en la **Tabla 2**, indicaron un valor de $F = 0.873$, con un valor de $p = 0.421$ ($p > 0.05$). Dado que el valor de p es mayor que 0.05, no se

rechaza la hipótesis nula, lo que indica que las varianzas de las dos muestras no son significativamente diferentes. Por tanto, se

asume que las varianzas de las dos poblaciones son iguales.

Tabla 2. Tabla de prueba F.

Prueba F para varianzas de dos muestras

	<i>PAN</i>	<i>PANP</i>
Media	3.436	3.348
Varianza	0.68747111	0.78695111
Observaciones	10	10
Grados de libertad	9	9
F	0.87358808	
P(F<=f) una cola	0.42187299	
Valor crítico para F (una cola)	0.31457491	

Prueba t

Una vez establecido que las varianzas de las muestras son iguales, se aplicó una prueba t para muestras con varianzas iguales, con el objetivo de comparar las medias de las absorbancias entre las membranas PAN y PANP. Los resultados de la prueba t se resumen en la **Tabla 3**. El valor de $t = 0.229$ y el valor de $p = 0.821$ ($p > 0.05$) indican que no hay una diferencia significativa entre las medias de las dos muestras.

En consecuencia, se acepta la hipótesis nula de que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las absorbancias de las membranas PAN y PANP. Esto sugiere que, aunque hubo una ligera mejora en el rechazo de aceite emulsionado en las membranas tratadas con plasma de oxígeno, dicha mejora no es lo suficientemente grande como para considerarse significativa desde un punto de vista estadístico.

Tabla 3. Tabla de prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	<i>PAN</i>	<i>PANP</i>
Media	3.436	3.348
Varianza	0.68747111	0.78695111
Observaciones	10	10
Varianza agrupada	0.73721111	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	18	
Estadístico t	0.22917737	
P(T<=t) una cola	0.41065744	
Valor crítico de t (una cola)	1.73406361	
P(T<=t) dos colas	0.82131487	
Valor crítico de t (dos colas)	2.10092204	

Los resultados de las pruebas F y t indican que la modificación superficial con plasma de oxígeno no produjo una variación significativa en el rendimiento de las membranas en términos de rechazo de emulsiones aceite-agua. Aunque el análisis visual y las técnicas de caracterización física mostraron diferencias en la estructura superficial de las membranas, estas no se tradujeron en una mejora considerable en la eficiencia de separación del aceite.

Es posible que la cantidad de grupos funcionales introducidos durante el tratamiento con plasma no haya sido suficiente para generar un cambio significativo en la capacidad de filtración de las membranas, lo que sugiere que se podrían explorar ajustes en los parámetros del tratamiento, como el tiempo de exposición al plasma o la potencia del reactor, para obtener mejores resultados.

4. Conclusión

En este estudio, se logró la modificación superficial de membranas electrohiladas de poliacrilonitrilo (PAN) mediante el uso de plasma de oxígeno, con el objetivo de mejorar su desempeño en la separación de emulsiones aceite-agua. Los resultados experimentales mostraron que el tratamiento con plasma de oxígeno fue efectivo para aumentar la hidrofobicidad de las membranas, como lo demuestra la disminución significativa del ángulo de

contacto. Este cambio se atribuye a la introducción de grupos funcionales oxigenados en la superficie de las membranas, lo que favoreció su afinidad por el agua y su capacidad de adsorción de aceite.

Sin embargo, los análisis mediante espectroscopía UV-Vis y las pruebas estadísticas (prueba F y t) revelaron que la mejora en la eficiencia de rechazo de las emulsiones fue mínima. Las diferencias en la capacidad de separación entre las membranas tratadas y no tratadas no fueron estadísticamente significativas, lo que sugiere que el tratamiento con plasma de oxígeno, en las condiciones evaluadas, no fue suficiente para producir un cambio considerable en el rendimiento de las membranas.

Por lo tanto, se concluye que, aunque el tratamiento con plasma de oxígeno modifica las propiedades superficiales de las membranas, no se logró una mejora sustancial en su capacidad de separación de emulsiones. Se recomienda continuar explorando modificaciones en los parámetros del tratamiento con plasma, tales como la potencia, el tiempo de exposición o la incorporación de otros tratamientos complementarios, con el fin de optimizar las propiedades funcionales de las membranas y su eficiencia en aplicaciones de separación

Referencias

- Ávila-Ortega, A., Avalos-Hernández, J. P., Trejo-Tzab, R., Oliva, A. I., & Juárez-Moreno, J. A. (2021). Influence of deposited amine-functionalized Si-MCM-41 in polyacrylonitrile electrospun membranes applied for separation of water in oil emulsions. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(30), 1–11. <https://doi.org/10.1002/app.50737>
- Barrionuevo Carmilema, D. F. (2022). “Electrohilado (electrospun) como técnica para fabricar nanofibras poliméricas de polimetilmetacrilato (PMMA)”. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. <http://dspace.espacech.edu.ec/bitstream/123456789/19811/1/66T00065.pdf>
- Cabrera, L., Felix, M., Perez-Puyana, V., & Romero, A. (2019). Membrana de nanofibras procesadas mediante electrohilado con potencial uso en la encapsulación de enzimas. *AFINIDAD*, 180–188.

Can Herrera, L. A. (2017). Modificación superficial de andamios electrohilado de policaprolactona mediante plasma de aire para su uso potencial en ingeniería de tejidos. Centro de Investigación Científica de Yucatán.

Cerff, B., Key, D., & Bladergroen, B. (2021). A review of the processes associated with the removal of oil in water pollution. *Sustainability (Switzerland)*, 13(22). <https://doi.org/10.3390/su132212339>

Feng, T., Fan, Z., Wu, S., Chen, L., & Tian, Z. (2022). Electrospun polyacrylonitrile/hydroxyapatite composite nanofibrous membranes for the removal of lead ions from aqueous solutions. *New Journal of Chemistry*, 46(22), 10957–10966. <https://doi.org/10.1039/D2NJ00809B>

José Ríos Rojas, M., Jacqueline Hurtado González, W., Octavio Sahid Boy Rangel, A., & Pilar González-Muñoz, M. (2021). Modelización del mecanismo de modificación superficial de membranas poliméricas.

Kovaleva, M. A., Shram, V. G., Lysyannikova, N. N., Vinichenko, T. N., Lysyannikov, A. V., & Kravtsova, E. G. (2019). Evaluation of the methods of separation into phases of the emulsion of the intermediate layer formed in the process of oil preparation. *Journal of Physics: Conference Series*, 1399(5). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1399/5/055006>

Kravets, L. I., Elinson, V. M., Ibragimov, R. G., Mitu, B., & Dinescu, g. (2018). Plasma surface modification of polypropylene track-etched membrane to improve its performance properties. 7th International Workshop and Summer School on Plasma Physics (IWSSPP'16). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/982/1/012011>

Kumar Bairagi, A., Ravikumar, K. P., Sahoo, A., & Mohapatra, S. S. (2021). Separation of Emulsied Oil from Industrial Wastewater Using Poly Silicate Ferro-Aluminum Sulphate (PSFAS): A Novel Methodology for the Attainment of Very High Separation Eciency. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-693209/v1>

Ma, W., Zhang, Q., Hua, D., Xiong, R., Zhao, J., Rao, W., Huang, shenlin, Zhan, X., Chen, F., & Huang, C. (2013). Electrospun Fibers for Oil-Water Separation. *J. Name*, 00, 1–3. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>

Pérez Páez, R. (2009). Aplicación de microondas en el tratamiento de emulsiones del tipo agua en aceite (w/o) y aceite en agua (o/w). Universidad Politécnica de Valencia. <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/4328/tesisUPV2981.pdf?fbclid=IwAR3jTy0>

Rodríguez Rodríguez, L. (2013). Análisis del riesgo ambiental de la emulsión rubiales-agua por medio de la ecotoxicidad y biodegradabilidad. Universidad Pontificia Bolivariana.

Ryšánek, P., Benada, O., Tokarský, J., Syrový, M., Čapková, P., & Pavlík, J. (2019). Specific structure, morphology, and properties of polyacrylonitrile (PAN) membranes prepared by needleless electrospinning; Forming hollow fibers. *Materials Science and Engineering C*, 105. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110151>

Saad, M. A., Kamil, M., Abdurahman, N. H., Yunus, R. M., & Awad, O. I. (2019). An overview of recent advances in state-of-the-art techniques in the demulsification of crude oil emulsions. *Processes*, 7(7). <https://doi.org/10.3390/pr7070470>

Tummons, E., Qi, H., Tanudjaja, H. J., Hejase, C. A., Chew, J. W., & Tarabara, V. V. (2020). Membrane fouling by emulsified oil: A review.

Wang, J., Chen, X., Reis, R., Chen, Z., Milne, N., Winther-Jensen, B., Kong, L., & Dumée, L. F. (2018). Plasma modification and synthesis of membrane materials—a mechanistic review. In *Membranes* (Vol. 8, Issue 3). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/membranes8030056>

Zhang, G., Li, L., Huang, Y., Hozumi, A., Sonoda, T., & Su, Z. (2018). Fouling-resistant membranes for separation of oil-in-water emulsions. *RSC Advances*, 8(10), 5306–5311. <https://doi.org/10.1039/c7ra13605f>

Zheng, Q., Xie, Y., Tan, J., Xu, Z., Luo, P., Wang, T., Liu, Z., Liu, F., Zhang, K., Fang, Z., Zhang, G., Jin, W., & Zhang, A. G. (2022). Coupling of dielectric barrier discharge plasma with oxygen permeable membrane for high efficient low-temperature permeation. *Puzhu Road(S)*, 30.

Cruz, J., Prueba t Excel: aprende cómo aplicarla y prueba tu destreza. (n.d.). Retrieved November 27, 2023, from <https://www.ninjaexcel.com/formulas-y-funciones-de-excel/prueba-t>.