

# Universidad de Granada

## Facultad de Ciencias



COLEGIO UNIVERSITARIO DE JAEN

DEPARTAMENTO DE FISICA APLICADA

### MODELOS DE PROCESOS DE TRANSPORTE EN MEMBRANAS ARTIFICIALES MEDIANTE TERMODINAMICA DE REDES. SIMULACION.



Biblioteca Universitaria de Granada



01533645

TESIS DOCTORAL

*José Horno Montijano*





BIBLIOTECA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
GRANADA

Estante 15

Tabla \_\_\_\_\_

Núm. 80



R.33,057



**COLEGIO UNIVERSITARIO DE JAEN**

**DEPARTAMENTO DE FISICA APLICADA**

**MODELOS DE PROCESOS DE TRANSPORTE**

**EN MEMBRANAS ARTIFICIALES MEDIANTE**

**TERMODINAMICA DE REDES. SIMULACION**

Memoria presentada por  
JOSE HORNO MONTIJANO  
para aspirar al Grado  
de Doctor en Ciencias,  
Sección de Físicas.



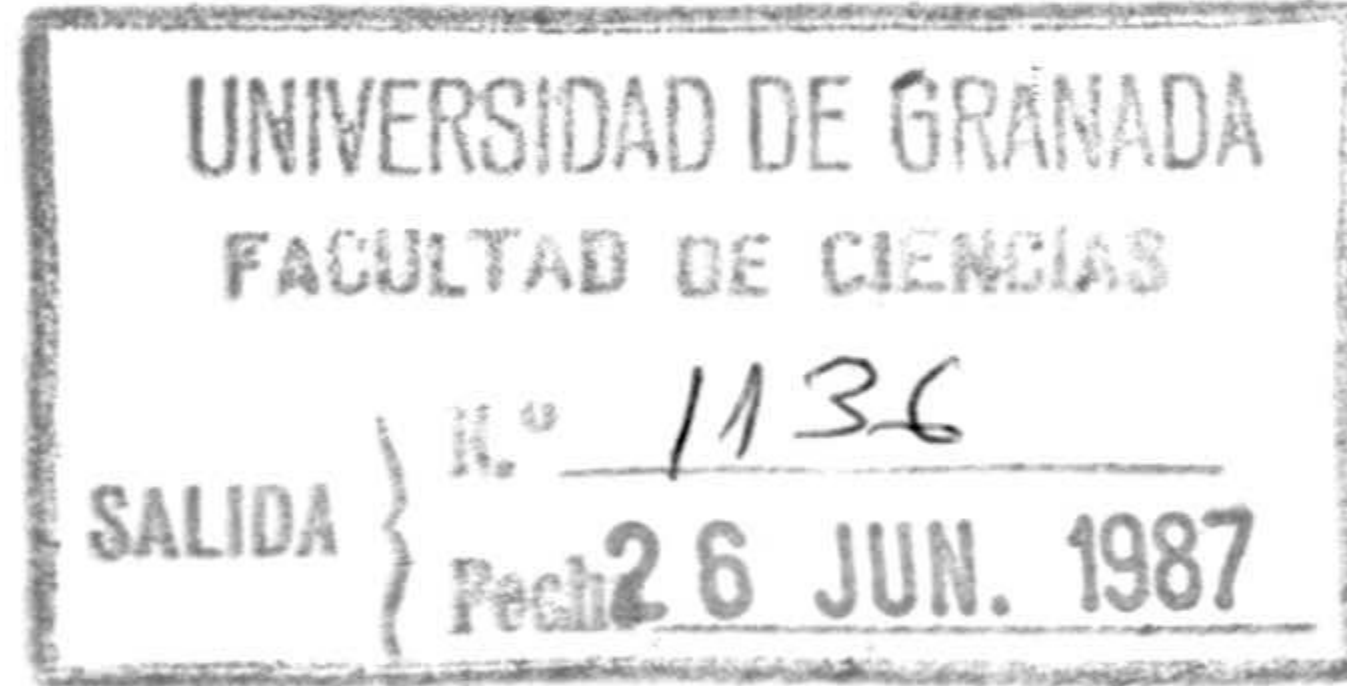
T  
13  
45

**MODELOS DE PROCESOS DE TRANSPORTE**

**EN MEMBRANAS ARTIFICIALES MEDIANTE**

**TERMODINAMICA DE REDES. SIMULACION**

Visado en Granada, a 8  
de Abril de 1987.



DIRECTORES DE LA TESIS

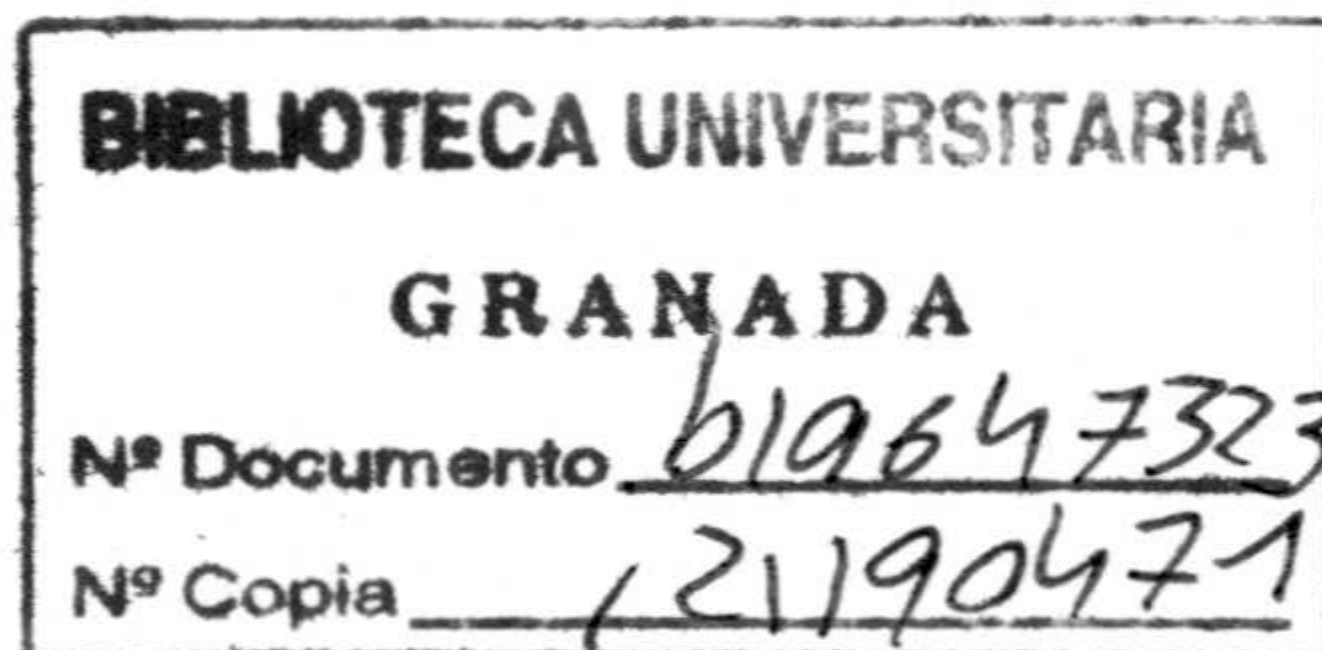
Prof.Dr.D.Carlos F. González Fernández  
Profesor Titular del Departamento de  
Física Aplicada.

Memoria presentada para  
aspirar al Grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS  
(SECCION FISICAS)

Prof.Dr.D.Fernando González Caballero  
Catedrático del Departamento de  
Física Aplicada.

Granada, 8 de Abril de 1987

José Horno Montijano  
Licenciado en Ciencias  
Sección de Físicas



- Facultad de Ciencias. Universidad de Granada -





**MODELOS DE PROCESOS DE TRANSPORTE  
EN MEMBRANAS ARTIFICIALES MEDIANTE  
TERMODINAMICA DE REDES. SIMULACION**

Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias  
Sección de Físicas

por

José Horno Montijano

Realizada bajo la dirección del Prof. Dr. D. Carlos F. González Fernández y del Prof. Dr. D. Fernando González Caballero, en la Sección de Físicas de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el 29 de Mayo de 1987, en dicha Facultad, por el siguiente Tribunal:

**PRESIDENTE:** Prof.Dr.D. Gerardo Pardo Sánchez  
Catedrático de Física Aplicada. Facultad de Ciencias  
Universidad de Granada.

**VOCALES:** Prof.Dr.D. Cristobal Fernández Pineda  
Catedrático de Física Aplicada. Facultad de Ciencias  
Universidad de Málaga.

Prof.Dr.D. José López Barneo  
Catedrático de Física Médica. Facultad de Medicina  
Universidad de Sevilla.

Prof.Dr.D. David Jou Mirabent  
Profesor Titular de Física Aplicada. Facultad de Física  
Universidad Autónoma de Barcelona.

**SECRETARIO:** Prof.Dr.D. Antonio Hayas Barrú  
Profesor Titular de Física Aplicada. Facultad de Ciencias  
Universidad de Granada.

Obteniendo la calificación de

**APTO "CUM LAUDE"**



Deseo expresar mi más profunda gratitud a los Directores de esta Tesis Doctoral, Prof. González Fernández y Prof. González Caballero por sus constantes estímulos y valiosas sugerencias y aportaciones, gracias a las cuales ha sido posible la realización de esta Memoria.

Mi más sincero agradecimiento al Colegio Universitario de Jaén y a su equipo directivo por la dotación, apoyo y estímulo que ha recibido esta investigación.

A mis compañeros, Prof. Morales Bruque por la ayuda e información que me ha proporcionado en la utilización del ordenador, y Prof. Hayas Barrú con el que he contrastado puntos de vista y mantenido discusiones que han sido de gran utilidad en este trabajo.

Así mismo, quiero hacer constar mi gratitud al Departamento de Electrónica de esta Universidad por las facilidades dadas en la utilización del programa de computación SPICE2.

Mi gratitud para el Sr. Montoro por el esmero puesto en los dibujos y rotulación.



A Egi, Jose y Antonio

A mis padres



## **I.- INTRODUCCION**

I.1.- Línea de investigación. . . . .	1
I.2.- Objetivos y justificación. . . . .	7
I.3.- Orientación del trabajo. . . . .	11

## **II.- TERMODINAMICA DE REDES**

II.1.- Puertas energéticas. Propiedades topológicas y geométricas de una red. . . . .	14
II.2.- Análisis, síntesis y conversión de multipuertas. . . . .	23
II.3.- Rendimiento en la conversión energética. . . . .	41

## **III.- TRATAMIENTO POR TERMODINAMICA DE REDES DEL PROCESO DE DIFUSION EN MEMBRANAS**

III.1.- Introducción. Modelo de Oster, Perelson y Katchalsky. . . . .	46
III.2.- Difusión no estacionaria a través de membranas homogéneas.	
III.2.1.- Modificación al modelo de la difusión.	55
III.2.2.- Extensión del modelo a diferentes situaciones experimentales. . . . .	61
III.2.3.- Efecto de la variación de los parámetros del sistema. . . . .	81
III.3.- Difusión no estacionaria en membranas no homogéneas. . . . .	93



III.3.1.- Modelo en red de la difusión no estacionaria en membranas multicapas.	94
III.3.2.- Aplicación del modelo a diferentes situaciones experimentales. . . . .	100

**IV.- PROCESOS DE DIFUSION-CONVECCION**

IV.1.- Introducción. Bipuerta de Peusner. . . . .	112
IV.2.- Modelo de difusión-convección no-estacionaria.	117
IV.3.- Difusión-convección estacionaria en membranas homogéneas. . . . .	122
IV.4.- Difusión-convección estacionaria en membranas heterogéneas.	
IV.4.1.- Membranas multicapas. . . . .	130
IV.4.2.- Membranas heterogéneas lineales. . . . .	139
IV.5.- Efecto de la convección en la difusión no-estacionaria. . . . .	143
IV.6.- Difusión-convección no-estacionaria. . . . .	151

**V.- FENOMENOS ELECTROCINETICOS**

V.1.- Introducción. . . . .	159
V.2.- Fenómenos de flujo y electroósmosis no-estacionarios. . . . .	165
V.3.- Polarización de concentración.	



V.3.1.- Consideraciones previas. . . . .	178
V.3.2.- Efecto de la polarización de concentración en el potencial de flujo. Modelo en red. . .	183
V.3.3.- Simulación de los efectos de polarización.	190
V.3.4.- Modelo alternativo de la polarización de concentración. . . . .	201
<b>VI.- <u>CONCLUSIONES</u></b> . . . . .	209
<b>VII.- <u>BIBLIOGRAFIA</u></b> . . . . .	214
<b><u>APENDICES</u></b> . . . . .	227

## I.- INTRODUCCION

I.1.- Línea de investigación.

I.2.- Objetivos y justificación.

I.3.- Orientación del trabajo.



## I.1.- LINEA DE INVESTIGACION

Con este trabajo se inicia una línea de investigación, en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, sobre el análisis de sistemas dinámicos mediante la termodinámica de redes, que pretendemos continúe en posteriores estudios. Como en todo trabajo pionero, surge la necesidad de exponer, siquiera brevemente, el tema de investigación desde sus fundamentos, para mejor fijar la orientación, los objetivos y el desarrollo de la investigación que nos ocupa. Con esta idea, comenzamos estas páginas con unas consideraciones que pretenden introducir los métodos y alcance de este análisis de sistemas.

Según Mikulecky (1983), la termodinámica de redes (Network Thermodynamics), en su más estricto sentido, es "una extensión del método termodinámico que hace uso de conceptos topológicos, principalmente teoría de grafos, para incluir la estructura o morfología de un sistema en sus propiedades termodinámicas". Como resultado de la combinación de la termodinámica con métodos topológicos, la termodinámica de redes es independiente de la electrónica y de la teoría de redes eléctricas, por lo que no se trata de una nueva versión de "circuitos equivalentes" o de "modelos analógicos de computación", dado que, aunque hay obvias similitudes, su alcance y profundidad va más allá que dichos planteamientos. Sin embargo, ello no implica negar la gran contribución que han representado para este método los enormes progresos realizados en el tratamiento de las redes eléctricas, de las que ha tomado la simbología, y que, en el sentido más amplio, podrían considerarse como un caso especial dentro del alcance de la termodinámica de redes.

Surgida en la década de los setenta (Oster et al.



(1971,1973), Peusner (1970)), se propició en la búsqueda de dos objetivos diferentes, aunque no explícitamente diferenciados en las publicaciones al respecto. Uno era el tratar de dotar a la termodinámica de un estructura matemática similar a la de la teoría de sistemas dinámicos. El otro se conectaba con la dificultad que presenta el estudio de sistemas dinámicos altamente organizados mediante la termodinámica de procesos irreversibles, como consecuencia de existir fenómenos no estacionarios, frecuentemente alineales, y la práctica imposibilidad de tener en cuenta, en su descripción analítica, la estructura compleja del sistema, que influye notablemente su comportamiento.

Ciertamente no se partía de cero, dado que existían una serie de contribuciones que, si bien en otros campos y con otras perspectivas, fueron determinantes a la hora de establecer este método. Así, la gran exactitud obtenida en la descripción del comportamiento dinámico de sistemas continuos mediante la utilización de redes analógicas (Kron (1943, 1944, 1945, 1946, 1948), Olson (1958)) y la comprobación posterior de que ello no era accidental, sino una consecuencia natural de la subyacente unidad de la estructura matemática de las redes y de la teoría de campos, al demostrar Branin (1966) que la estructura operacional de la teoría de grafos lineales y del cálculo vectorial eran idénticas. También Trent (1955) demostró que se puede establecer un isomorfismo entre un sistema físico y un grafo lineal, mientras que Meixner (1966) considerando una red eléctrica como sistema termodinámico, mostraba la posibilidad de deducir las ecuaciones de la red mediante una adecuada aplicación de la termodinámica del no-equilibrio, así como representar el comportamiento de un continuo material, asiento de un proceso irreversible, mediante una red apropiada, al menos



cuando las desviaciones respecto del estado de equilibrio no fuesen demasiado grandes. Oster y Desoer, ya en 1971, en base a la igualdad de los fundamentos topológicos de la teoría de redes y del cálculo vectorial, es decir, del isomorfismo estructural entre las descripciones discreta y continua, que permite profundizar en la estructura de los sistemas dinámicos, señalaron la posibilidad de que las potentes técnicas de las teorías de grafos y de redes pudieran ser puestas a contribución del análisis termodinámico de estructuras biológicas complejas.

En la termodinámica de redes, los efectos disipativos, de almacenamiento y de conversión energética en un sistema, se incorporan a la geometría del grafo, que junto con su topología, que incluye las leyes de conservación y continuidad que se pueden ahora denominar leyes de flujo y de fuerza de Kirchhoff, definen al sistema por completo.

La organización o topología se hace explícita mediante la utilización de una representación esquemática, como los grafos lineales o los bond graphs. Los primeros fueron propuestos por Peusner (1970) y guardan un estrecho paralelismo con las redes eléctricas. Los bond graphs, utilizados por el grupo de Katchalsky (Oster et al., 1971, 1973) son una notación propuesta inicialmente por Paynter (ver Thoma, 1975) y posteriormente desarrollada por Karnopp y Rosenberg (1975) para el análisis de la dinámica de sistemas. Si bien Oster et al. (1971, 1973) consideran la notación bond graph especialmente adecuada para tratar las transformaciones energéticas que se dan en los procesos acoplados, lo cierto es que la posibilidad del uso de transductores alcanza a ambas representaciones, y quizás la ventaja de los bond graphs sobre los grafos lineales radique en la mayor facilidad de conectar distintos procesos para





mostrar la estructura dinámica del sistema, al margen de otros detalles de menor relieve.

Las relaciones constitutivas para las ramas de la red proporcionan la información empírica acerca de la función de las distintas partes del sistema, que son deliberadamente idealizadas, como en la teoría de circuitos, por conveniencia tanto conceptual como computacional. De este modo, un sistema complejo puede ser visualizado mediante un esquema que consiste en un conjunto de elementos disipativos (resistores), de almacenamiento energético (capacitores) y de conversores de energía (transductores) entre otros. La generalización de los conceptos de capacidad y resistencia, y las leyes topológicas antes mencionadas, permiten construir una estructura matemática análoga a la de la teoría de sistemas dinámicos, que da lugar a una serie de profundas implicaciones. Así, por ejemplo, el teorema de Tellegen le permite a Peusner (1986) obtener tanto las relaciones de reciprocidad clásicas como las de reciprocidad de Onsager.

La termodinámica de redes permite aplicar los métodos termodinámico y de topología de redes a cualquier sistema termodinámico, al margen de su modo concreto de operación, ya exista o no reversibilidad, régimen estacionario, linealidad o reciprocidad.

Dado que el tratamiento de la termodinámica de redes posibilita acceder a problemas tanto teóricos como prácticos, desde un punto de vista formal puede ser considerada tanto un método de elaboración de grafos, que pretenden ser una exacta representación de las características algebraicas del proceso que se describe, como un lenguaje de representación del modelo fenomenológico de un determinado sistema, aspecto éste que es el que aquí



nos ha interesado.

Claro que un modelo siempre implica una simplificación más o menos drástica de un sistema real. Pero el proceso de simplificación, al construir el modelo, es revelar los mecanismos e interacciones que, se suponen o se conocen, son responsables de un fenómeno particular. Todos los detalles que no lo influyen directamente o lo modifican sólo cuantitativamente no se tienen en cuenta en el modelo, al menos en su versión, digamos, básica.

En la descripción de muchos de los procesos que intervienen en los fenómenos biológicos, por ejemplo, se puede utilizar un modelo cinético de reacción, que puede ser tan detallado como para mostrar cada uno de los pasos individuales moleculares que se cree constituyen el fenómeno a analizar, o bien, en el otro extremo, globalizarlos en un único proceso. En el primer caso se podría hablar de un modelo molecular; en el segundo, de un modelo fenomenológico o de caja negra. Pero incluso en el caso de un modelo molecular, en el sentido dado, todavía se está muy lejos de lo que se entiende en física por descripción microscópica, dado que un proceso parcial es ya el resultado de la eliminación de un número de grados de libertad microscópicos, lo que se traduce en el hecho de que las ecuaciones de proceso no son invariantes bajo inversión temporal. Además, cuanto más detallada es la descripción del proceso, en el sentido expuesto, mayor es el número de parámetros involucrados. De este modo, si sólo se dispone de una cantidad limitada de información experimental, puede no ser adecuado un modelo con un gran número de parámetros, ya que el ajuste de éstos a los datos empíricos podría resultar un procedimiento bastante ambiguo. Este es un punto crucial a la hora de diseñar modelos físicos para determinados sistemas. Sobre esta base, los modelos fenomenológicos, en



especial para sistemas biológicos, suelen ser más realistas que los moleculares.

En función de lo anterior, el lenguaje de la termodinámica de redes es especialmente apropiado para el análisis de una gran variedad de sistemas dinámicos. Permite elaborar modelos de sistemas que satisfacen las leyes termodinámicas, que tienen en cuenta los procesos e interacciones que se supone son básicos en el fenómeno real y que, en definitiva, proporcionan su estructura dinámica esencial.

Sin embargo, dado que este tratamiento no aporta ningún aspecto físico sustancialmente nuevo, y disponiendo del potente bagaje termodinámico, puede plantearse su necesidad o utilidad. En una perspectiva general, la respuesta podría reducirse a una cuestión de conveniencia, ya que la utilización de un lenguaje apropiado es a menudo un paso decisivo a la hora de formular y resolver un problema. Pero desde un punto de vista más concreto, resulta que el proporcionar una representación gráfica de los procesos que acontecen en el sistema, además de proporcionar obvias ventajas intuitivas, revela el papel de la topología del sistema en su comportamiento dinámico, hasta el punto de que, como señalan Oster et al. (1973), características de sistemas dinámicos previamente consideradas como restricciones energéticas, pueden ser clasificadas más apropiadamente como "ligaduras topológicas" y, como tales, consecuencia de la estructura del sistema. Por otra parte, las ecuaciones dinámicas pueden ser generadas algorítmicamente del modelo de red, de modo que los diagramas pueden considerarse realmente como una notación alternativa de dichas ecuaciones, conteniendo incluso información adicional al especificar la topología del sistema (distintas estructuras pueden dar lugar a las mismas



ecuaciones). Y el que, a partir del modelo de red puedan ser generadas las ecuaciones dinámicas no importa si lineales o no lineales, ni la complejidad del sistema, plantea la posibilidad de diseñar programas de computador que, aceptando los grafos como entradas, sean capaces de computar el comportamiento dinámico directamente del modelo, sin tratar con las ecuaciones diferenciales explícitamente. En la mayoría de los casos la complejidad del sistema impide soluciones analíticas, resultando más fácil tratar directamente con la representación gráfica, mucho más intuitiva.

En definitiva, y en función de la utilización que aquí hemos hecho, la termodinámica de redes puede considerarse como un tratamiento de sistemas dinámicos mediante grafos lineales dirigidos, que permiten visualizar su estructura dinámica, y especialmente adaptado al análisis de procesos termodinámicos complejos por existir conversiones energéticas, acoplamientos, no linealidades, ser dependientes del tiempo y tener lugar en medios heterogéneos.

## I.2.- OBJETIVOS Y JUSTIFICACION

Como ya hemos señalado con anterioridad, la utilización que aquí se pretende de la termodinámica de redes es como lenguaje idóneo de representación del modelo fenomenológico de un determinado sistema, que presenta ventajas tanto sobre el tratamiento de caja negra como sobre el tratamiento continuo. En el primer caso, porque es capaz de proporcionar información adicional acerca del comportamiento del sistema y de su estructura, entendida ésta como la topología relativa no tanto a la conexión



espacial de posibles subsistemas, como a las interacciones de distintos procesos. La ignorancia que sobre la estructura y organización de sistemas complejos presupone, de principio, la técnica de caja negra, se convierte en la característica distintiva de la termodinámica de redes al proporcionar un modelo de estructura dinámica del sistema, mediante el cual es posible predecir un comportamiento definido del mismo cuando está sometido a unas condiciones externas determinadas.

Mediante el tratamiento continuo, aun en el caso en que puedan obtenerse soluciones, estas se hacen menos transparentes según aumenta la complejidad del sistema y, a menudo, deben ser analizadas por computador, o bien, no son posibles soluciones en forma cerrada y es preciso aplicar alguna técnica de análisis numérico. Sin embargo, usualmente los problemas son intratables matemáticamente. En estos casos, los modelos de redes proporcionan una alternativa eficaz, no sólo por permitir obtener la respuesta del sistema, sino también por poder aproximar tal respuesta, en el grado deseado, a la que se obtendría de un tratamiento continuo, sin más que reticular convenientemente al sistema. Según Oster et al. (1973), el problema de analizar un sistema complejo y organizado, utilizando las ecuaciones clásicas de campo, es análogo a intentar describir un aparato de televisión integrando las ecuaciones de Maxwell, lo que si bien es posible "en principio", "en la práctica" sería preciso tanta cantidad de información para integrar sobre tal sistema heterogéneo, que resulta inviable.

La especificación de la estructura del sistema puede llevarse a cabo mediante grafos lineales o bond graphs. Al margen de cualquier otro tipo de consideraciones, nos inclinamos por los primeros, que son esencialmente circuitos, y así poder utilizar el avanzado programa de



simulación de circuitos eléctricos SPICE2.

El programa SPICE2 (Nagel y Pederson, 1977) admite en las redes elementos semiconductores, autoinducciones, transformadores, resistencias y condensadores lineales y no lineales, así como fuentes independientes, sean de tensión o de intensidad. Pero el mayor poder de los programas de simulación al tratar con redes está en las fuentes controladas, origen de las notables ventajas que presenta la simulación frente a la computación analógica. Las fuentes controladas pueden constituir un gran problema si se pretenden construir físicamente. Al utilizar los programas de simulación, por el contrario, se "crean" mentalmente, siendo útiles para un gran número de propósitos importantes, como son la especificación de acoplos energéticos. Tales fuentes controladas tensión-intensidad pueden venir especificadas mediante funciones lineales o no-lineales. En SPICE2, las funciones han de ser de tipo polinómico, mono o multivariable, lo cual, en ciertos casos, puede representar una cierta limitación.

A la hora de diseñar un modelo de un sistema dinámico, los objetivos que pueden perseguirse son esencialmente de dos tipos. Uno es la predicción, es decir, conocido el modelo, y suponiendo que es una representación válida del sistema real, mediante técnicas de análisis o de computación, determinar la respuesta dinámica del sistema en función del estímulo o señal de entrada. La aplicación de la termodinámica de redes a la predicción de la respuesta dinámica de un sistema muestra su gran utilidad aún en el caso de fenómenos no excesivamente complicados, si se compara con la predicción del comportamiento del sistema en base a la resolución de las ecuaciones diferenciales características, incluso con grandes simplificaciones.



El otro objetivo es la síntesis, esto es, diseñar el modelo, que puede ser enfocado bajo dos perspectivas. Bien que, dado un conjunto de señales de entrada y de salida, obtenidas usualmente por experimentación en sistemas reales, el modelo sea consistente con tal conjunto de datos; o bien que, conocidos los estímulos, el modelo satisfaga un conjunto de respuestas prefijadas que se desean obtener. La primera es el objetivo de las experiencias científicas; la segunda está más conectada con propósitos técnicos en general.

Aquí nos vamos a centrar, aunque no exclusivamente, en la predicción de la respuesta del sistema, por constituir un instrumento básico esencial en la síntesis de un modelo, cualquiera que sea el objetivo específico que se persiga.

Dentro de un planteamiento general, pues, los objetivos van a consistir en, formular modelos de procesos mediante la termodinámica de redes, y, principalmente, pasar del modelo general, al específico, que tiene en cuenta las características concretas del sistema particular en estudio, incorporando tanto condiciones de contorno, como condiciones iniciales, determinadas por la situación experimental. Y a partir del modelo cuantitativo, predecir características cualitativas y cuantitativas del sistema, en base a su estructura de red topológica y haciendo uso de las técnicas de análisis de redes.

En un planteamiento más concreto, los objetivos precedentes se aplicarían a procesos de transporte a través de membranas artificiales, específicamente a la difusión, difusión-convección y fenómenos electrocinéticos de flujo y electroósmosis, procesos de gran interés por sí mismos y que



van a permitir abordar la problemática asociada con membranas heterogéneas, acoplamientos energéticos y efectos de polarización, así como el análisis de sistemas en condiciones no-estacionarias.

### I.3.- ORIENTACION DEL TRABAJO

La presente Memoria se ha estructurado en siete capítulos que pretenden servir los fines de conectar con la base de la investigación realizada, su desarrollo explícito y el resumen de las contribuciones más relevantes aportadas en la misma.

En el capítulo II, se introducen aquellos aspectos de la termodinámica de redes en que se sustentan nuestra propuesta de modelos de distintos procesos y su análisis. No se ha pretendido por tanto incluir el formalismo completo ni las implicaciones teóricas que conlleva. Así, por ejemplo, no se hace mención a la descripción bond graph, atendiendo en exclusiva a la descripción por grafos lineales, que es la que hemos empleado en todo el desarrollo de la investigación, dada la disponibilidad del programa de computación SPICE2, del que en el Apéndice se da una guía básica de utilización.

En el capítulo III se considera el proceso de difusión no estacionario en membranas artificiales, tanto homogéneas como no homogéneas multicapas, determinando la influencia de la heterogeneidad sobre los perfiles de concentración y la dependencia temporal de la presión osmótica. Se proponen modelos de red que no sólo tienen en cuenta la estructura de la membrana sino también condicionantes experimentales que pueden darse en un proceso



real (condiciones en los límites y condiciones iniciales).

En el capítulo IV se aborda el acoplamiento difusión-convección, determinando el efecto que un flujo de volumen induce sobre los perfiles de concentración en membranas homogéneas y heterogéneas, así como sobre la evolución temporal de la presión osmótica. La simulación de la respuesta del sistema a partir del modelo de red representativo del fenómeno, permite cuantificar el efecto del acoplamiento hidrodinámico entre los flujos de soluto y disolvente.

En el capítulo V, se continúa el análisis de procesos acoplados, en este caso acoplamiento hidrodinámico y eléctrico, como es el que resulta en los fenómenos electrocinéticos de flujo y electroósmosis. Aquí nos han interesado particularmente dos tipos de cuestiones. Una es el efecto de polarización, al que no se le ha prestado mucha atención en la bibliografía existente, resultante de las discontinuidades en el número de transporte entre la fase porosa y la fase líquida, polarización que puede ponerse de manifiesto, en sistemas porosos, para flujos iónicos relativamente pequeños. De este modo, el flujo de líquido y/o corriente eléctrica a través de sistemas porosos selectivos, da lugar a fenómenos de difusión-convección o de difusión-convección-electromigración en las interfases, modificando las concentraciones interfaciales locales. Estas, a su vez, originan flujos osmóticos locales transitorios y diferencias de potencial que dificultan la determinación de magnitudes experimentales importantes como el potencial de flujo.

El segundo aspecto que hemos abordado es el de los fenómenos de relajación en tales procesos, como método de evaluación de propiedades del sistema en estudio, que si



bien necesita de un dispositivo experimental más sofisticado respecto de las experiencias en régimen estacionario, permiten determinar los coeficientes fenomenológicos a partir de una simple curva.

En el capítulo VI se incluyen las conclusiones obtenidas de nuestro trabajo para finalizar, en el VII, con la exposición de la bibliografía que nos ha servido de base para el mismo.

## II.- TERMODINAMICA DE REDES

II.1.- Puertas energéticas. Propiedades topológicas y geométricas de una red.

II.2.- Análisis, síntesis y conversión de multipuertas.

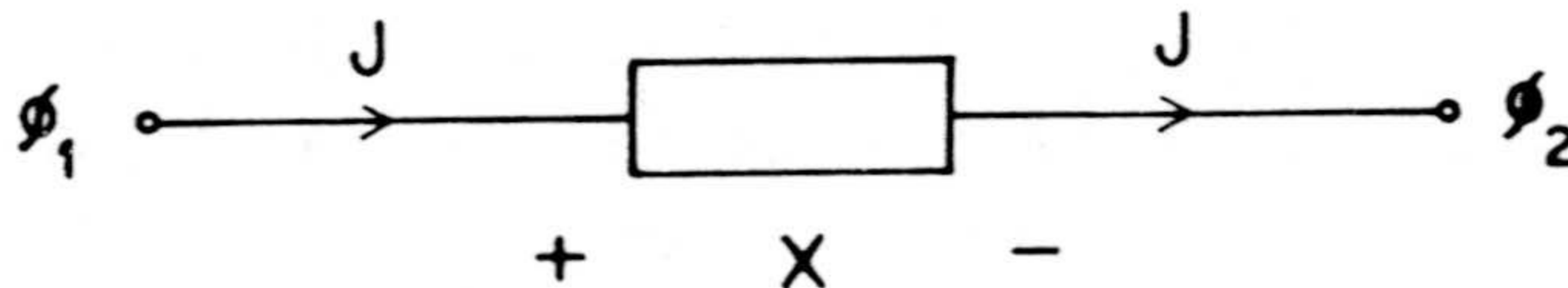
II.3.- Rendimiento en la conversión energética.



II.1.- PUERTAS ENERGETICAS. PROPIEDADES TOPOLOGICAS Y GEOMETRICAS DE UNA RED

La aplicación de la Termodinámica de redes al diseño de un modelo representativo de un sistema, asiento de un proceso físico, requiere, por una parte, la introducción previa de algunos conceptos y el simbolismo a utilizar, y por otra, el establecer la estructura operacional necesaria para el análisis del problema. A ello dedicamos las páginas que siguen.

Dado un sistema, a cada modo de interacción del sistema con el medio se le designa como una puerta energética, de modo que se puede hablar de una puerta térmica, mecánica, eléctrica, etc. Si el sistema y el medio interactúan mediante una determinada puerta energética, su interacción implica una transferencia energética o de potencia. Si se toma como referencia la potencia, ésta viene expresada por el producto de dos variables, denominadas usualmente flujo,  $J$ , y fuerza,  $X$ , magnitudes medibles, y que se consideran variables dinámicas básicas. Las fuerzas son, a su vez, la diferencia o el gradiente de otras magnitudes, que se suelen llamar potenciales,  $\phi$ , por analogía con el potencial eléctrico. Cada modo de interacción puede representarse por una monopuerta, es decir, un elemento con dos terminales al que se le asocian las variables flujo y fuerza, tal que el flujo es el mismo en cada terminal, y la fuerza es la diferencia de potencial entre sus extremos.





Las monpuertas pueden considerarse versiones matemáticas idealizadas de componentes reales de un sistema o de los subsistemas en que éste pueda dividirse, o bien utilizarse para representar determinados efectos físicos, que es la faceta que consideraremos en este trabajo.

Al analizar un sistema dinámico mediante la termodinámica de redes, se subdivide mentalmente éste en subsistemas homogéneos, y en cada uno de ellos se consideran por separado los procesos reversibles e irreversibles que puedan coexistir. Esto da lugar, en los casos más sencillos, a disponer de una serie de monpuertas que será preciso conectar para disponer de un modelo gráfico del sistema, es decir, un conjunto de líneas o ramas, un conjunto de vértices o nudos, y una ley de asociación de las ramas a los distintos pares de vértices, es decir, un grafo. En cada monpuerta se asocia, bien arbitrariamente, bien físicamente, un sentido al flujo, representándolo por una flecha.

Resulta así una red, es decir, un grafo dirigido en el que las ramas están asociadas a determinados flujos.

Pero para que tal red represente un cierto sistema dinámico, en la termodinámica de redes se imponen las ligaduras topológicas de que las variables dinámicas obedezcan las leyes de Kirchhoff, que no son más que otra forma de expresar las condiciones de conservación y de continuidad.

Así, a las variables flujo se les exige su conservación a través de los límites de los subsistemas, es decir, que obedezcan la ley de corrientes de Kirchhoff, por lo que se las denomina variables LCK. Las variables fuerza se definen con la condición de que sean funciones únicas y



continuas de la posición a través de los límites, esto es, que satisfagan la ley de voltajes de Kirchhoff por lo que reciben el nombre de variables LVK. De este modo se asocia a los elementos del grafo o de la red dos estructuras algebraicas independientes: un conjunto de flujos que obedecen a una ley de conservación local (LCK) y un conjunto de fuerzas que satisfacen una condición de unicidad (LVK).

En consecuencia, cada monopuerta tiene asociada dos variables, una de ellas, variable LCK, y la otra, variable LVK. Desde un punto de vista más abstracto, una monopuerta puede definirse como una función que asigna a una variable LCK, una variable LVK, llamándose ecuación constitutiva a la relación que dicha función establece entre dicho par de variables. En este sentido, lo esencial en cuanto a las variables que caracterizan una monopuerta es el ser variables LCK y LVK.

Para describir el comportamiento dinámico de un sistema, además de las variables flujo y fuerza, es a veces necesario disponer de las variables denominadas momento,  $p$ , y desplazamiento,  $q$ , definidas mediante las expresiones integrales:

$$p(t) = \int X(t)dt = p_0 + \int_{t_0}^t X(t)dt \quad (1)$$

$$q(t) = \int J(t)dt = q_0 + \int_{t_0}^t J(t)dt \quad (2)$$

o por las expresiones diferenciales

$$dp(t) = X(t)dt \quad (3)$$

$$dq(t) = J(t)dt \quad (4)$$

Si la potencia viene dada por el producto de las variables flujo y fuerza, la energía será:

$$E(t) = \int P(t)dt = \int X(t)J(t)dt \quad (5)$$

o bien, introduciendo las variables  $p$  ó  $q$ :

$$E(t) = \int X(t)dq(t) = \int J(t)dp(t) \quad (6)$$

El momento,  $p$ , y el desplazamiento,  $q$ , son variables LVK y LCK, respectivamente, si así lo son  $X$  y  $J$ , y estas cuatro variables son los únicos tipos que se necesitan para modelar un sistema físico dinámico.

Según sea la relación constitutiva, que relaciona las variables LCK y LVK asociadas a una monopuerta, así será el tipo de monopuerta, pudiendo clasificarse en tres grupos:

Monopuerta resistiva, que es un elemento en el cual las variables fuerza y flujo están relacionadas por una función independiente del tiempo:

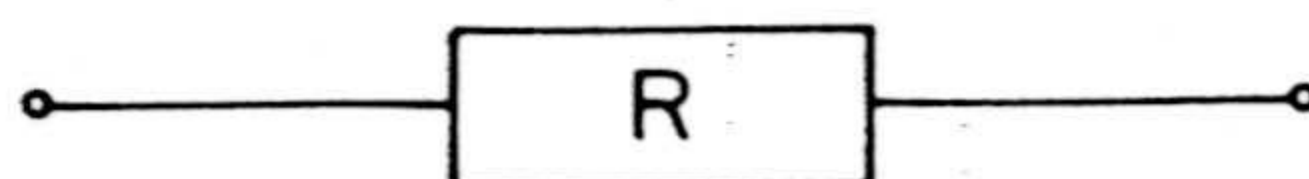
$$X = F_R(J) \quad \text{ó} \quad J = F_R^{-1}(X) \quad (7)$$

Usualmente, una monopuerta resistiva o resistor disipa energía ( resistencia eléctrica, amortiguadores mecánicos, diafragmas porosos ~~en~~ ~~conducciones de fluido,~~ etc.) que puede ser evaluada mediante la ecuación (5). Cuando la función  $F_R$  representa una dependencia no lineal, el resistor es un elemento no lineal. Para caracterizar la relación constitutiva (7) se puede definir la resistencia,  $R$ , mediante:

$$R \equiv dX/dJ = dF_R/dJ \quad (8)$$



En el caso en que  $F_R$  sea una función lineal,  $R$  es constante, y para resistores disipadores de energía, es decir, resistores pasivos,  $R$  es positiva. De acuerdo con (8), el símbolo utilizado para representar una monopuerta resistiva es



La monopuerta capacitiva es un elemento en el cual las variables fuerza y desplazamiento están relacionadas por una función no dependiente del tiempo

$$q = F_C(X) \quad \text{ó} \quad X = F_C^{-1}(q) \quad (9)$$

Tales elementos almacenan y entregan energía sin pérdidas. Son idealizaciones de procesos que dan lugar a una acumulación energética o de componentes como muelles, condensadores eléctricos, acumuladores, etc. Utilizando las relaciones (6) y (9) la energía almacenada puede expresarse como

$$E(q) = \int_{q_0}^q X(q) dq \quad (10)$$

Una forma alternativa de expresar la relación constitutiva (9) es introduciendo la capacidad,  $C$ , definida por

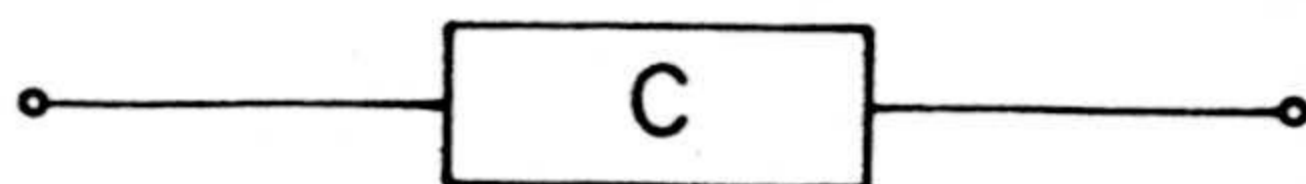
$$C \equiv dq/dX = dF_C/dX \quad (11.a)$$

que resulta ser constante en el caso en que la dependencia (9) sea lineal. En este caso, derivando respecto del tiempo, se obtiene la expresión:

$$J = C(dX/dt) \quad (11.b)$$



Ello permite representar la monopuerta capacitiva mediante



Y finalmente, la monopuerta inercial o inductiva, cuando la relación se establece entre las variables flujo y momento:

$$p = F_L(J) \quad \text{ó} \quad J = F_L^{-1}(p) \quad (12)$$

Se utiliza para modelar efectos de inductancia en sistemas eléctricos y efectos de masa o inercia en sistemas mecánicos o fluidos. Es también, un elemento acumulador de energía, que puede ser evaluado mediante

$$E(p) = \int_{p_0}^p J(p) dp \quad (13)$$

definiéndose la inductancia,  $L$ , como

$$L \equiv dp/dJ = dF_L/dJ \quad (14)$$

En problemas mecánicos  $L$  representa la masa (traslación) o el momento de inercia (rotación), y en sistemas eléctricos corresponde al coeficiente de autoinducción.

A menudo, la energía asociada con un condensador se designa como energía potencial, mientras que la asociada a una monopuerta inductiva recibe el nombre de energía cinética, sobre todo en sistemas mecánicos. En sistemas eléctricos, se suele hablar de energías eléctrica y magnética.



Según señalan Karnopp y Rosenberg (1975) no es necesario definir un cuarto tipo de monopuerta (relación entre  $p$  y  $q$ ) pues el posible papel a jugar puede ser representado por otros elementos. En cualquier caso, en este trabajo sólo se van a emplear las monopuertas resistivas y capacitivas.

Los procesos de almacenamiento y disipación de energía se originan, normalmente, en cada punto del sistema, pero los elementos  $R$  y  $C$  se consideran, conceptualmente, como subsistemas separados, que se comunican energéticamente mediante enlaces ideales de energía.

Para completar las monopuertas básicas, amén de las anteriores es preciso introducir las fuentes de fuerza y de flujo. Los casos más sencillos son las fuentes constantes, en las que las relaciones constitutivas toman la forma  $F_J(J)=0$  y  $F_X(X)=0$  para la fuente de flujo constante y para la fuente de fuerza constante, respectivamente, y que se simbolizan en la figura 1.a.

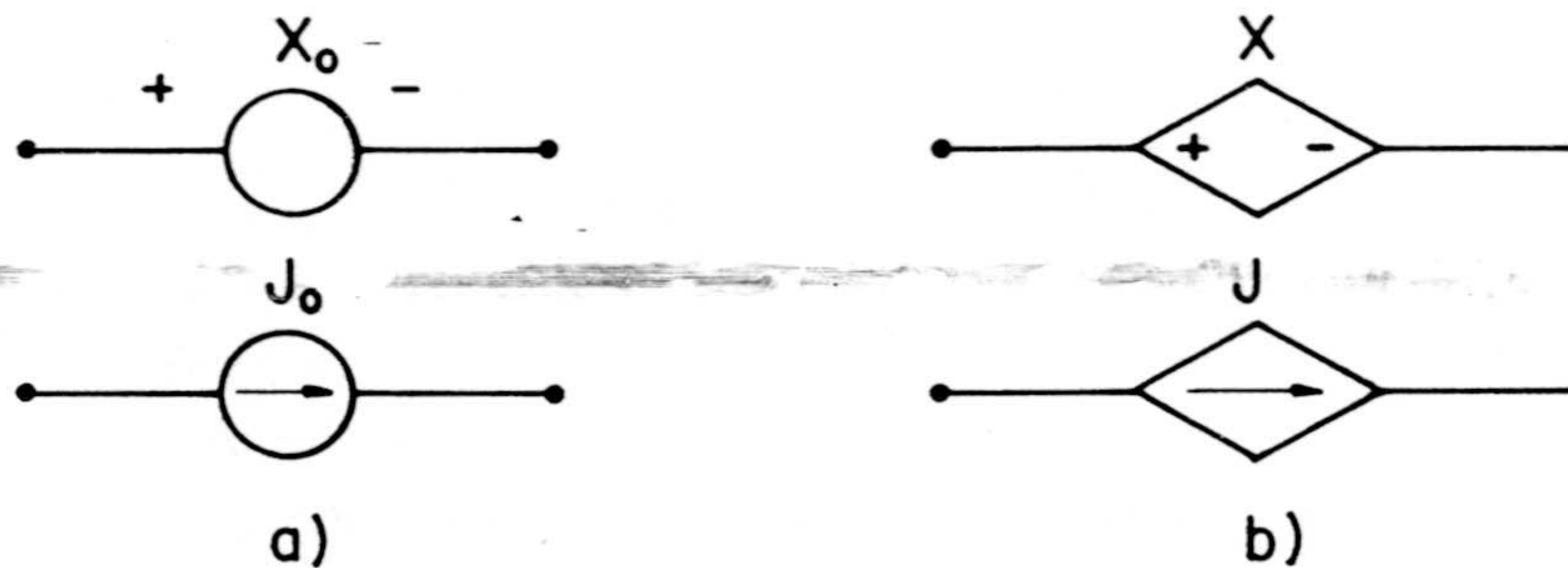


Figura II.1

En la figura 1.b, se incluyen los símbolos relativos a fuentes controladas, de flujo y fuerza, respectivamente, cuya salida corresponde a un flujo o a una fuerza que dependen de otro u otros flujos y/u otra u otras fuerzas, que van a permitir representar acoplos energéticos de distinto tipo.

Ciertamente, el concepto de monopuerta puede ser generalizado. Si a cada modo de interacción energética le asociamos una monopuerta, un sistema capaz de interaccionar con el medio mediante transferencias de energía de diversos tipos, constituirá una multipuerta, que vendrá representada por un elemento con tantos pares de terminales como modos de acoplamientos energéticos existan. Sin embargo una multipuerta no ha de concebirse como una simple yuxtaposición de monpuertas independientes, sino un elemento en el que los distintos procesos energéticos pueden interaccionar entre sí. Es decir, en una multipuerta, constituida por puertas mecánica, térmica, eléctrica, química, etc., si se modifica la puerta eléctrica, por ejemplo, ello afectará seguramente a la puerta química, y quizás a las demás.

En una red se pueden considerar dos propiedades fundamentales: su topología y su geometría. Las propiedades topológicas ~~dependen únicamente de~~ la asignación de conexiones entre los diferentes puntos, o de las posibles combinaciones de trayectorias que unen un nudo dado con otros nudos. Son independientes de las medidas, y desde un punto de vista topológico, dos grafos serán iguales si las asociaciones de vértices y ramas son las mismas. Las propiedades asociadas a las medidas son las geométricas. Dos grafos son iguales geométricamente si los potenciales y flujos de cada nudo y rama correspondiente son iguales para



cualquier conjunto de valores que puedan ser elegidos para los flujos o las fuerzas, lo que requiere que deban ser especificadas las relaciones constitutivas. Las propiedades topológicas de un sistema o un proceso físico están relacionadas con la estructura lógica de la teoría, mientras que las propiedades geométricas estarán relacionadas con la fenomenología.

Las propiedades geométricas de la red, es decir, sus características métricas, se siguen de las relaciones constitutivas. Las propiedades topológicas de una red representativa de un proceso o un sistema físico se obtienen de las leyes de Kirchhoff, por lo que, como señala Peusner (1986) se podría hablar de redes Kirchhoffianas. De hecho, dichas leyes constituyen una serie de restricciones lineales en los valores instantáneos que pueden tomar los flujos y las fuerzas, y dado que estas limitaciones dependen únicamente del modo en que se conecten los elementos de la red, las leyes de Kirchhoff pueden considerarse como ligaduras topológicas.

Dicha ligaduras, además de implicar la conservación y continuidad de flujos y fuerzas, respectivamente, dan lugar a un resultado fundamental, denominado teorema de Tellegen, aplicable a cualquier tipo de red, lineal y no lineal, pasiva o activa, que establece que la suma extendida a todas las ramas de una red del producto de las fuerzas y flujos en cada una de ellas es cero (Tellegen, 1952):

$$\sum_i X_i \cdot J_i = 0 \quad (15)$$

que admite una inmediata interpretación en conexión con la conservación de la energía o la potencia, lo que evidentemente no es un resultado físico nuevo, pero si es



importante, como señala Peusner (1986), el hecho de que para establecer la ecuación (15) no se necesita hacer uso de las relaciones constitutivas, que son propiedades geométricas, y su validez se asienta exclusivamente en las leyes de Kirchhoff para flujos y fuerzas, que son propiedades topológicas.

Sin embargo, en el caso de redes resistivas lineales, el teorema de Tellegen conduce a la llamada condición o teorema de reciprocidad, que puede enunciarse diciendo que si la aplicación de unas fuerzas arbitrarias  $(X_1, X_2, \dots, X_n)$  conduce a una respuesta  $(J_1, J_2, \dots, J_n)$  de las puertitas correspondientes, y otra serie de fuerzas  $(X_1', X_2', \dots, X_n')$  conduce a una respuesta  $(J_1', J_2', \dots, J_n')$ , la red es recíproca si se verifica que

$$\sum_i X_i J_i' = \sum_i X_i' J_i \quad (16)$$

condición sobre la que volveremos más adelante.

## II.2.- ANALISIS, SINTESIS Y CONVERSION DE MULTIPUERTAS

De las dos notaciones alternativas utilizadas en la termodinámica de redes, bond graphs y grafos lineales, en este trabajo se ha seguido la segunda; lo que permite utilizar las avanzadas técnicas empleadas en la teoría de circuitos eléctricos. No nos vamos a detener en ellas, que por otra parte aparecen en cualquier libro clásico de teoría de redes eléctricas (Kuo (1966), Chua (1969), etc.), sino únicamente señalar algunos aspectos de interés para nuestros propósitos.

Los dos problemas centrales de la teoría de redes



son el análisis y la síntesis de redes específicas. En el primer caso, dada una red (la cual representa algún sistema físico de interés) hay que determinar las ecuaciones que describen su comportamiento; en el segundo caso, que corresponde al problema inverso, se trata de encontrar un modelo de red que obedezca una serie de ecuaciones o que sea isomorfo con el sistema físico.

En los problemas de análisis se está frecuentemente interesado en determinar el comportamiento de flujos y fuerzas a través de ciertos pares de terminales (puertas), para lo que se hace uso de las propiedades básicas y métodos de resolución de la teoría clásica de circuitos. En este trabajo nos ha interesado especialmente la resolución numérica en el análisis de las redes, lo que se ha llevado a cabo mediante el programa para la simulación de circuitos eléctricos no-lineales denominado SPICE2. Aunque en el Apéndice se tratará con más detalle, aquí vamos a indicar brevemente algunas características del mismo.

Al escribir un programa de simulación se debe especificar la topología de la red mediante la numeración de sus nudos y la descripción de los elementos conectados entre ellos. El programa SPICE2, aparte de con una gran variedad de elementos semiconductores y otros dispositivos eléctricos como autoinducciones y transformadores, que no utilizaremos en este trabajo, puede operar con elementos pasivos como resistencias y condensadores, lineales o no-lineales, además de con fuentes independientes, ya sean de tensión (fuerza), ya de intensidad (flujo).

Hay cuatro tipos de fuentes controladas, es decir, fuentes de tensión (fuerza) o corriente (flujo) controladas por una o más corrientes o tensiones de cualquier parte de la red. Estas pueden ser tanto funciones lineales como

funciones no lineales complejas. En SPICE2, las dependencias X-J de tipo no-lineal han de ser de forma polinómica, bien mono o multivariable.

Los programas son extremadamente flexibles en su formato de salida, y todo el aspecto matemático del problema, incluyendo especialmente las ecuaciones diferenciales, se resuelve a partir de la topología de la red y las relaciones constitutivas de sus elementos.

La síntesis, como se ha dicho, es el problema inverso. Como ejemplo, consideraremos el caso más simple, de monpuertas resistivas. Sea un sistema físico caracterizado por una sola fuerza y un único flujo conjugado, cuya dependencia viene representada gráficamente en la figura 2.a. El objetivo es encontrar el modelo de red para el sistema.

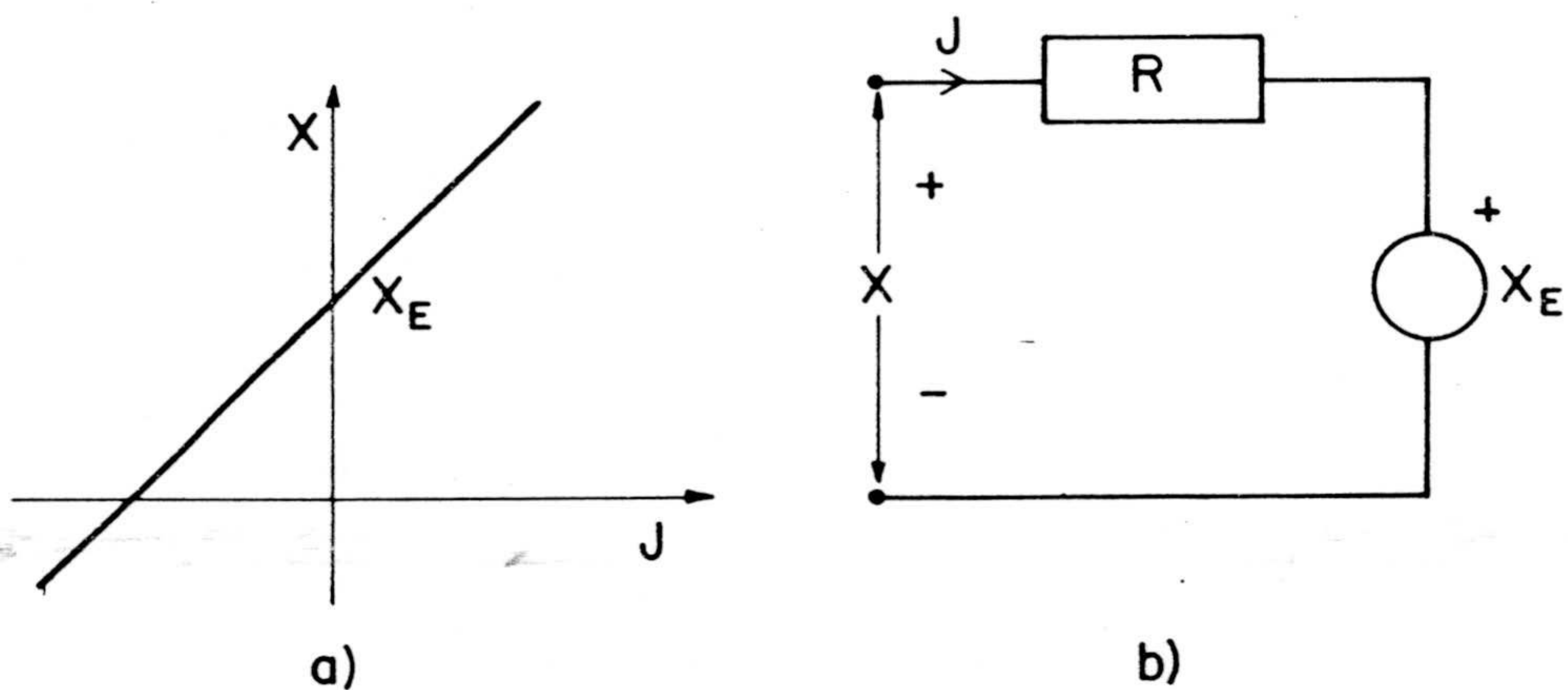


Figura II.2

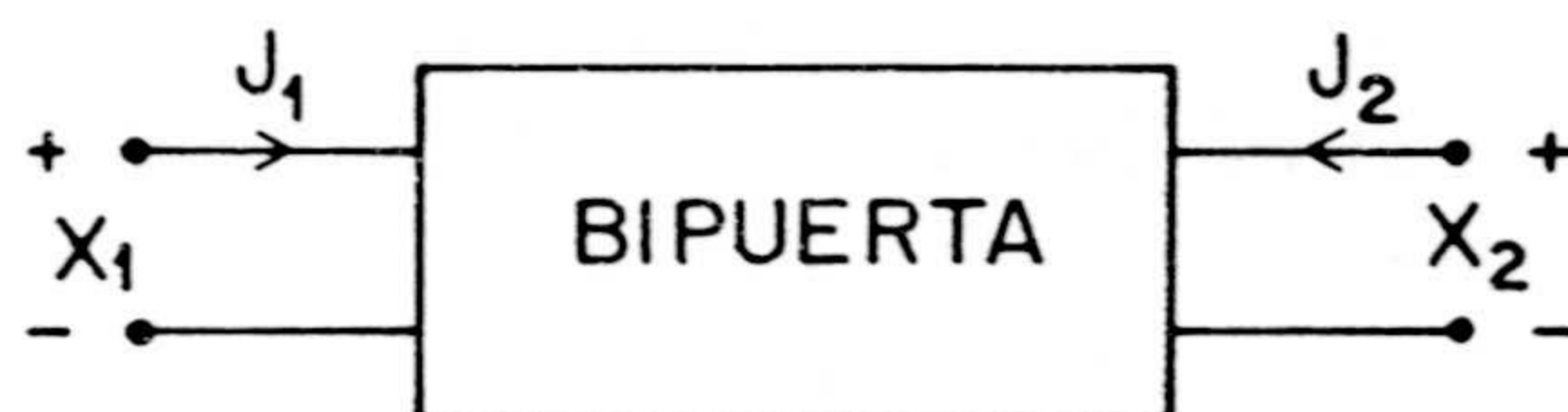


La dependencia analítica que describe el comportamiento del sistema, será del tipo

$$X = R \cdot J + X_E \quad (17)$$

que permite considerar una monopuerta resistiva y una fuente constante de tensión, cuya conexión proporciona la red de la figura 2.b.

Si el proceso exige la introducción de bipuertas, el desarrollo es más laborioso. Una bipuerta es un elemento de cuatro terminales, con un flujo de entrada  $J_1$  y su fuerza conjugada  $X_1$  y un flujo de salida  $J_2$  y su fuerza  $X_2$ , implicando un fenómeno de acoplamiento. Las ecuaciones fenomenológicas del mismo son las relaciones constitutivas de la bipuerta, con dos variables dependientes y dos independientes.



Las ecuaciones pueden adoptar distintas formas, y así, para una bipuerta lineal, su expresión en la forma resistiva es,

$$X_1 = R_{11} J_1 + R_{12} J_2 \quad (18)$$

$$X_2 = R_{21} J_1 + R_{22} J_2 \quad (19)$$

en las que  $R_{ij}$  son coeficientes constantes.

La forma conductiva L de estas ecuaciones es:

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \quad (20)$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 \quad (21)$$

Existen dos series adicionales de ecuaciones de interés:

$$X_1 = H_{11} J_1 + H_{12} X_2 \quad (22)$$

$$J_2 = H_{21} J_1 + H_{22} X_2 \quad (23)$$

y

$$J_1 = P_{11} X_1 + P_{12} J_2 \quad (24)$$

$$X_2 = P_{21} X_1 + P_{22} J_2 \quad (25)$$

denominadas formas "híbridas", ya que mezclan flujos y fuerzas como variables independientes, y que conducen en ciertos casos a representaciones de bipuertas muy útiles. Dado cualquier conjunto de coeficientes (R, L, H ó P) se pueden expresar en función de los otros por medio de los procedimientos algebraicos usuales. Las relaciones vienen dadas en la Tabla 1 (Peusner, 1986).

La teoría de redes permite la sintetización de cada una de las anteriores ocho ecuaciones como sigue:

Cada ecuación puede ser considerada como una suma de dos fuerzas si la variable a representar es una fuerza, caso de las ecuaciones (18), (19), (22) y (25), o suma de dos flujos si la variable a representar es un flujo, ecuaciones (20), (21), (23) y (24). Claramente, en el caso

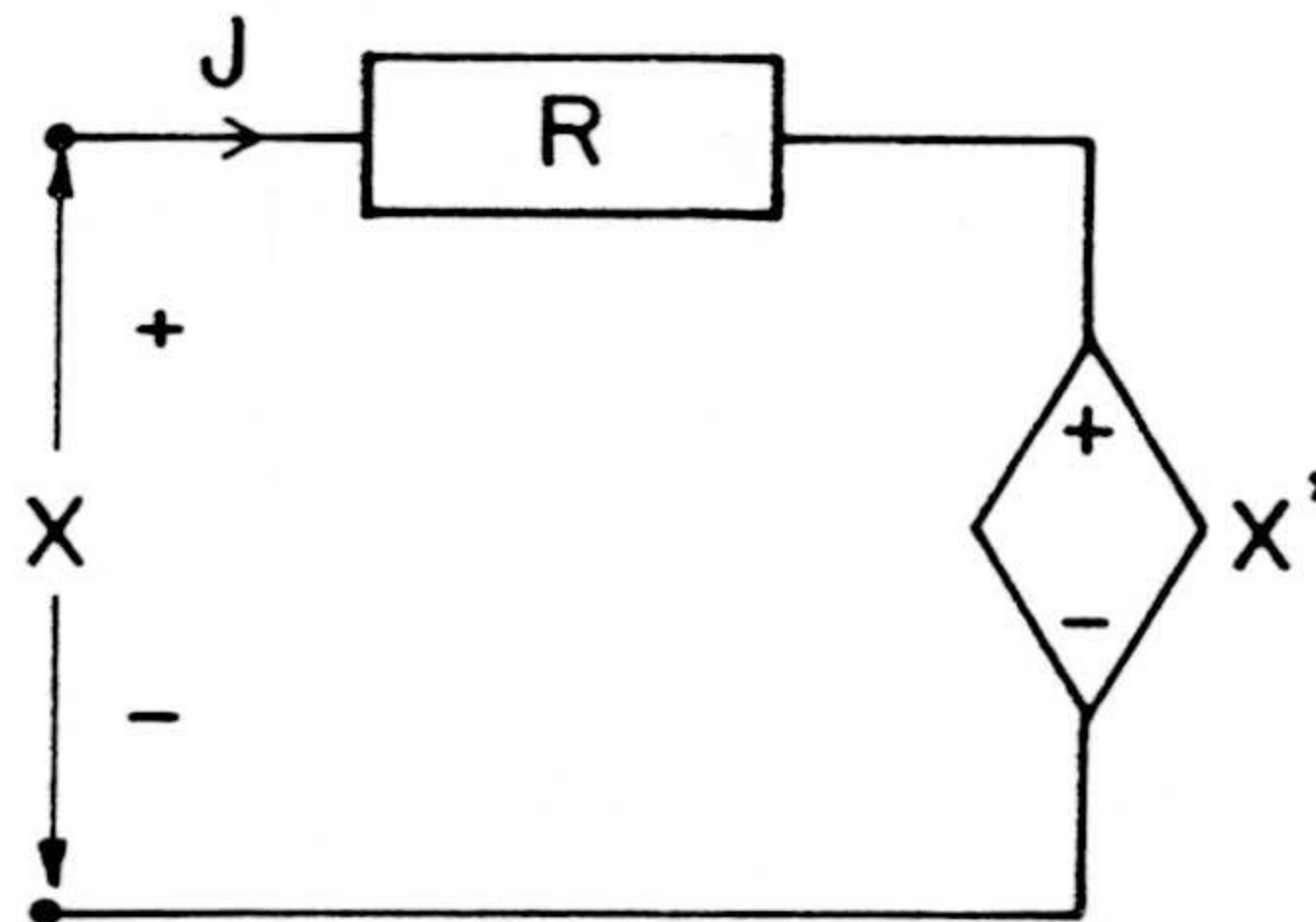


	[R]		[L]		[H]		[P]	
[R]	$R_{11}$	$R_{12}$	$\frac{L_{22}}{\det L}$	$\frac{-L_{12}}{\det L}$	$\frac{\det H}{H_{22}}$	$\frac{H_{12}}{H_{22}}$	$\frac{1}{P_{11}}$	$\frac{-P_{12}}{P_{11}}$
	$R_{21}$	$R_{22}$	$\frac{-L_{21}}{\det L}$	$\frac{L_{11}}{\det L}$	$\frac{-H_{21}}{H_{22}}$	$\frac{1}{H_{22}}$	$\frac{P_{21}}{P_{11}}$	$\frac{\det P}{P_{11}}$
[L]	$\frac{R_{22}}{\det R}$	$\frac{-R_{12}}{\det R}$	$L_{11}$	$L_{12}$	$\frac{1}{H_{11}}$	$\frac{-H_{12}}{H_{11}}$	$\frac{\det P}{P_{22}}$	$\frac{P_{12}}{P_{22}}$
	$\frac{-R_{21}}{\det R}$	$\frac{R_{11}}{\det R}$	$L_{21}$	$L_{22}$	$\frac{H_{21}}{H_{11}}$	$\frac{\det H}{H_{11}}$	$\frac{-P_{21}}{P_{22}}$	$\frac{1}{P_{22}}$
[H]	$\frac{\det R}{R_{22}}$	$\frac{R_{12}}{R_{22}}$	$\frac{1}{L_{11}}$	$\frac{-L_{12}}{L_{11}}$	$H_{11}$	$H_{12}$	$\frac{P_{22}}{\det P}$	$\frac{-P_{12}}{\det P}$
	$\frac{-R_{21}}{R_{22}}$	$\frac{1}{R_{22}}$	$\frac{L_{21}}{L_{11}}$	$\frac{\det L}{L_{11}}$	$H_{21}$	$H_{22}$	$\frac{-P_{21}}{\det P}$	$\frac{P_{11}}{\det P}$
[P]	$\frac{1}{R_{11}}$	$\frac{-R_{12}}{R_{11}}$	$\frac{\det L}{L_{22}}$	$\frac{L_{12}}{L_{22}}$	$\frac{H_{22}}{\det H}$	$\frac{-H_{12}}{\det H}$	$P_{11}$	$P_{12}$
	$\frac{R_{21}}{R_{11}}$	$\frac{\det R}{R_{11}}$	$\frac{-L_{21}}{L_{22}}$	$\frac{1}{L_{22}}$	$\frac{-H_{21}}{\det H}$	$\frac{H_{11}}{\det H}$	$P_{21}$	$P_{22}$

Tabla II.1

de multipuertas habrá más de dos terminales, pero el principio es el mismo.

Cuando la variable de puerta a modelar es una fuerza, esta puede ser representada, como se indica en la figura, por medio de una resistencia  $R$  (que obedece la ley  $X = J.R$ ) en serie con una fuente de fuerza  $X'$ , la cual es función de una variable no conjugada (otra fuerza o flujo),



La puerta de fuerza es entonces modelada como la suma de la fuerza en la resistencia  $R$  y la fuente fuerza, de acuerdo a la ecuación general

$$X = JR + X' \quad (26)$$

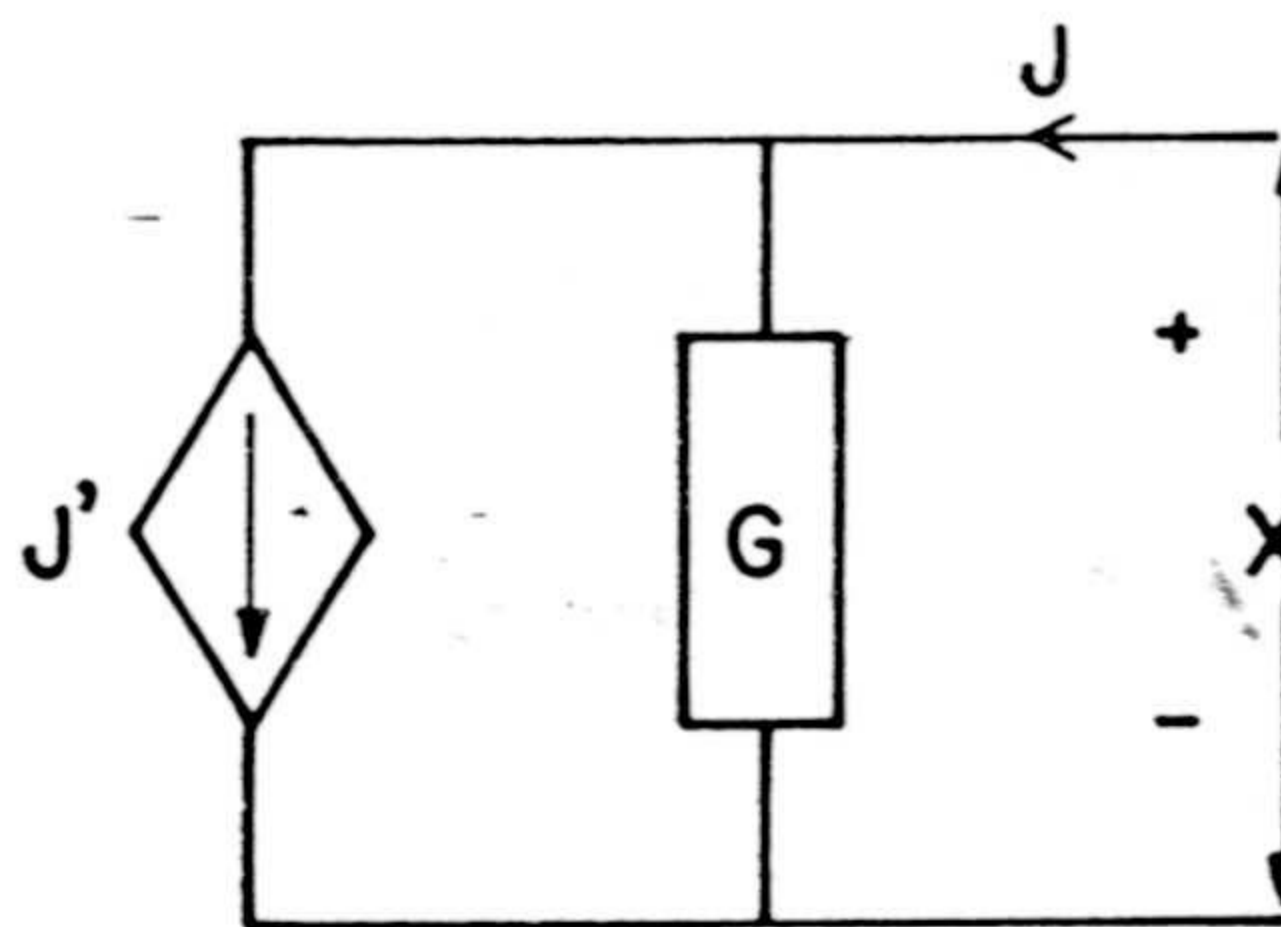
Se pueden hacer las siguientes identificaciones entre las ecuaciones anteriormente dadas, los coeficientes  $R$  y  $X'$ , y las variables de puerta  $X$  y  $J$ :



ecuación	X	J	R	X'
(18)	$X_1$	$J_1$	$R_{11}$	$R_{12} J_2$
(19)	$X_2$	$J_2$	$R_{22}$	$R_{21} J_1$
(22)	$X_1$	$J_1$	$H_{11}$	$H_{12} X_2$
(25)	$X_2$	$J_2$	$P_{22}$	$P_{21} X_1$

Como  $X'$  es una fuerza, los coeficientes  $R_{12}$  y  $R_{21}$  de dicha columna, así como los de la columna R son resistencias.

Por otro lado, aquellas ecuaciones en las que la variable de puerta a modelar es un flujo pueden ser representadas, como se muestra en la figura, por una conductancia G (que obedece la ley  $J = G X$ ) en paralelo con una fuente de flujo  $J'$ , la cual es función de una variable no conjugada,



En definitiva, tenemos que:

$$J = G X + J' \quad (27)$$

Podemos hacer, al igual que antes, la siguiente identificación de variables:

ecuación	J	X	G	J'
(20)	$J_1$	$X_1$	$L_{11}$	$L_{12} X_2$
(21)	$J_2$	$X_2$	$L_{22}$	$L_{21} X_1$
(23)	$J_2$	$X_2$	$H_{22}$	$H_{21} J_1$
(24)	$J_1$	$X_1$	$P_{11}$	$P_{12} J_2$

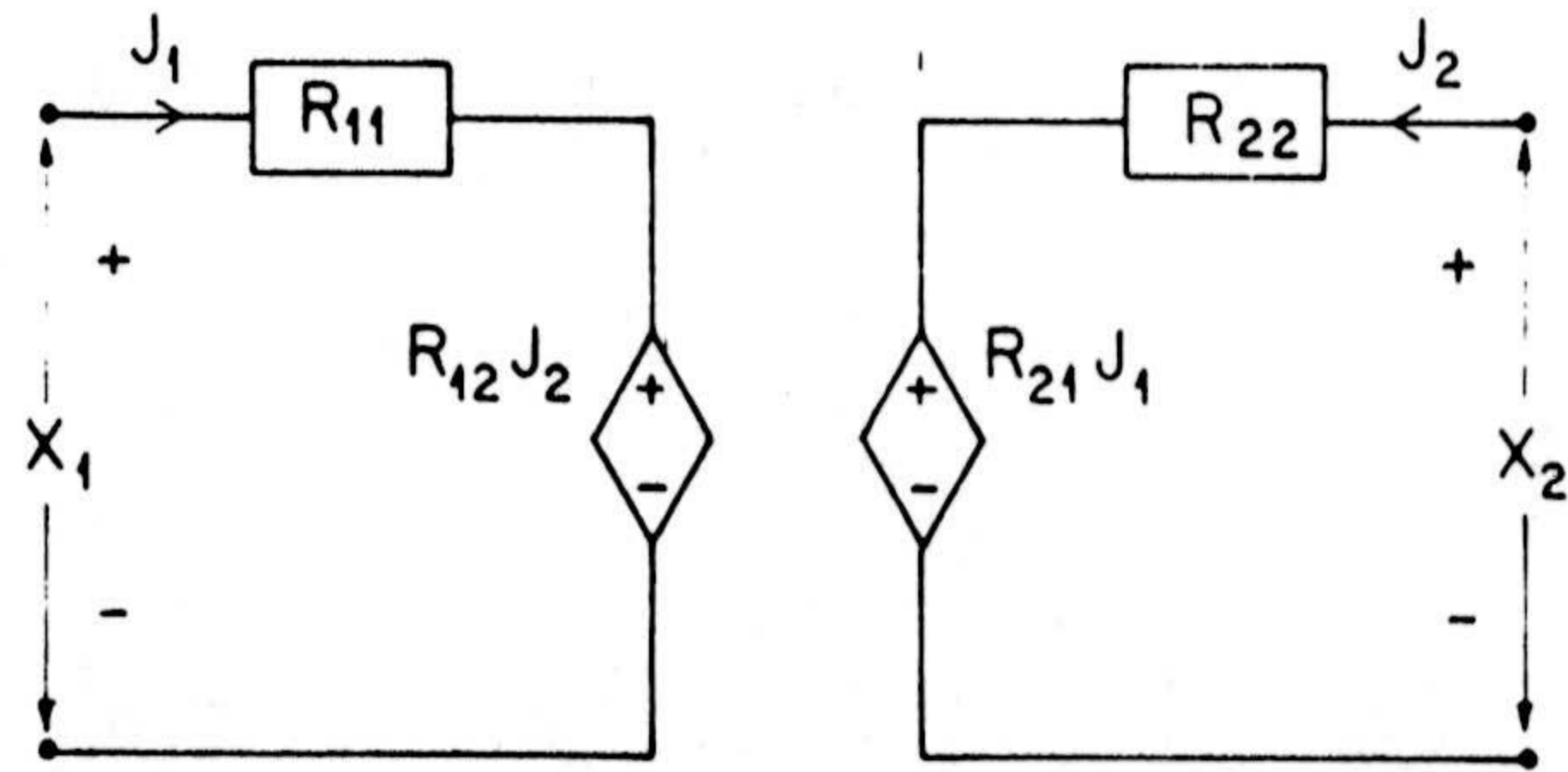
$L_{12}$  y  $L_{21}$ , así como todos los coeficientes de la columna G son conductancias.

Para construir los modelados completos, simplemente ponemos las redes, correspondientes al par de ecuaciones, enfrentadas una a otra, obteniendo las cuatro redes bipuerta de la figura 3 y que denominaremos R, L, H y P.

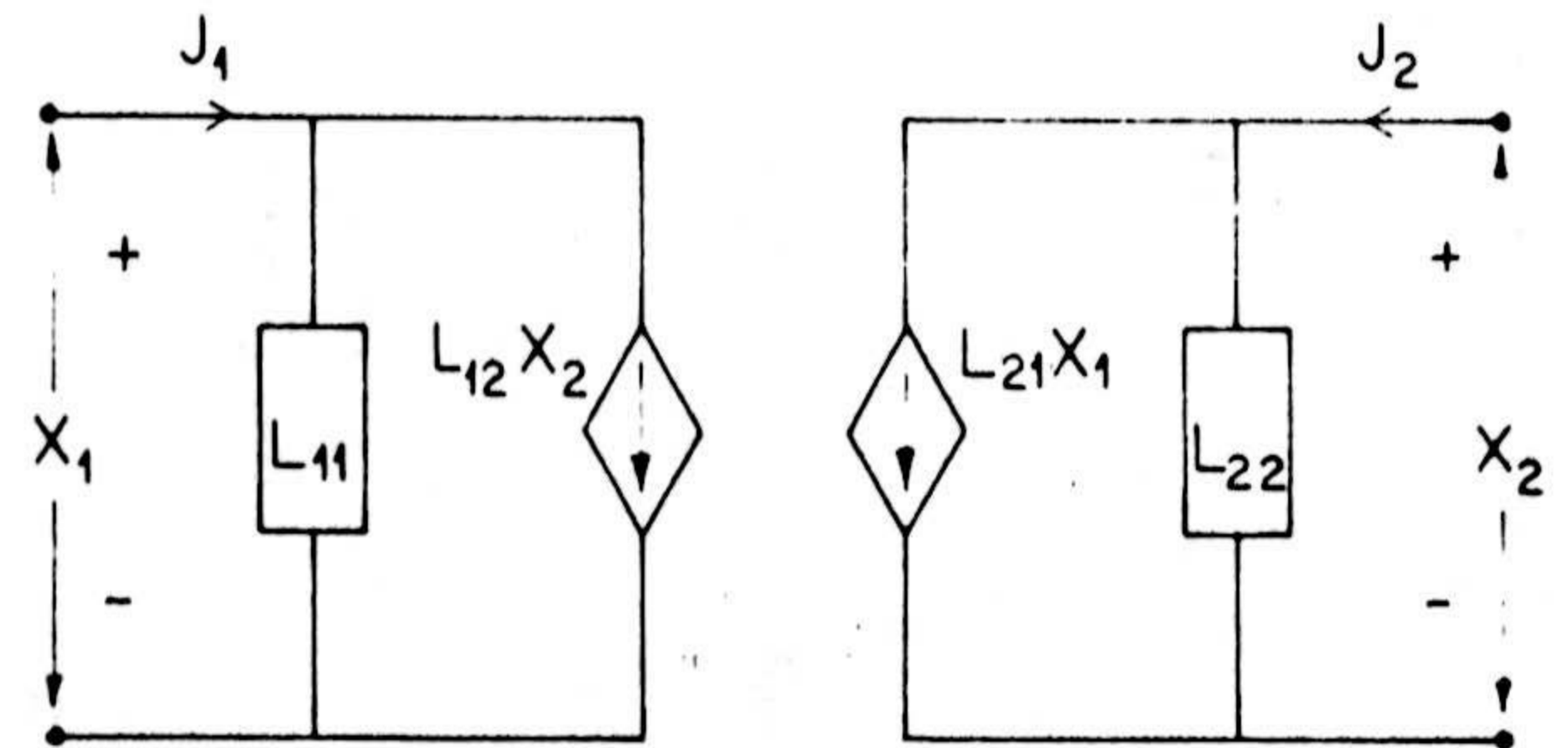
Este procedimiento es extensible de una forma directa a cualquiera que sea el número de pares de variables conjugadas flujo-fuerza que existan, es decir, a redes multipuertas.

Pero las redes R, L, H y P obtenidas están desconectadas. En este sentido, es interesante detenernos a

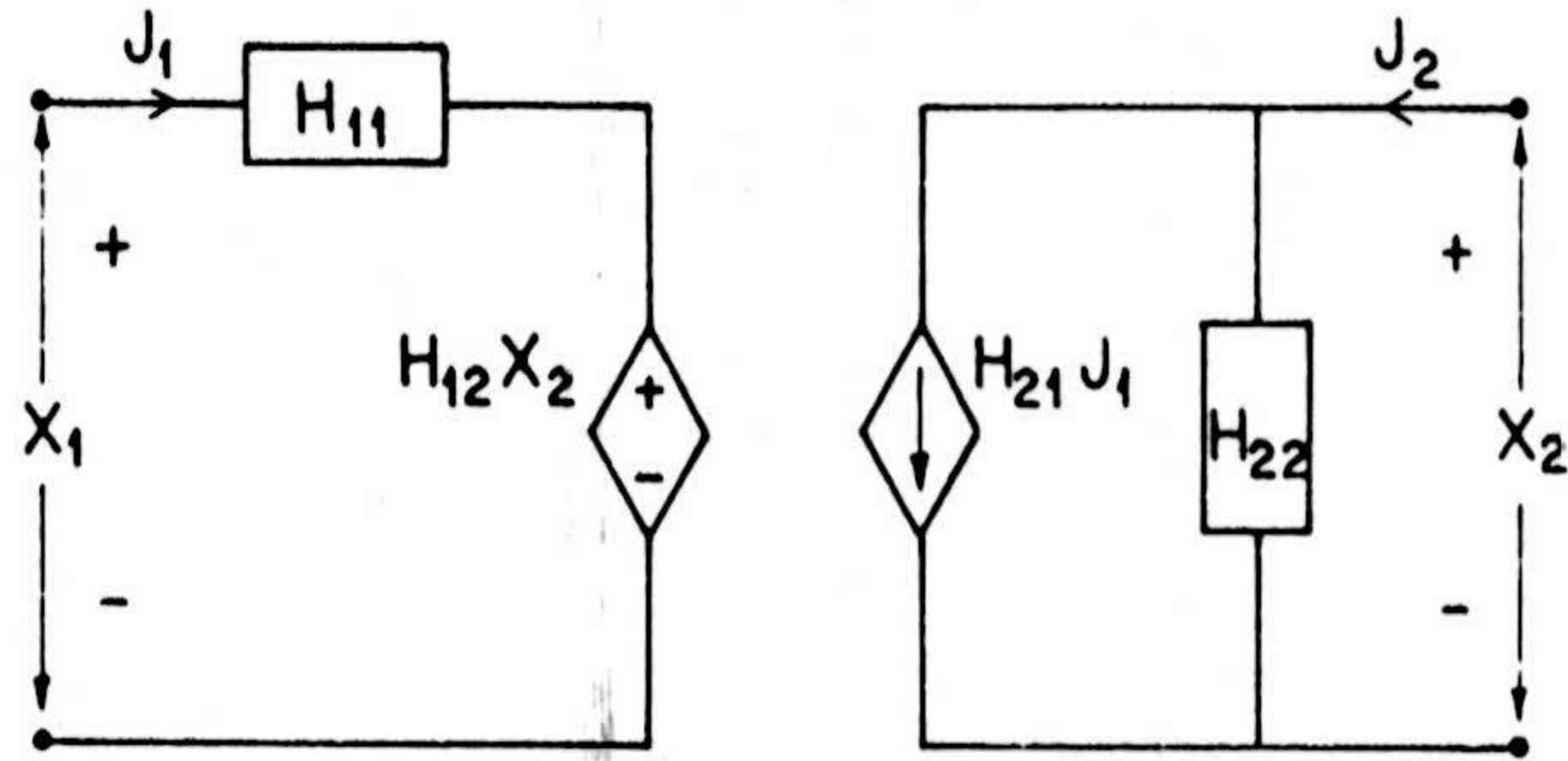




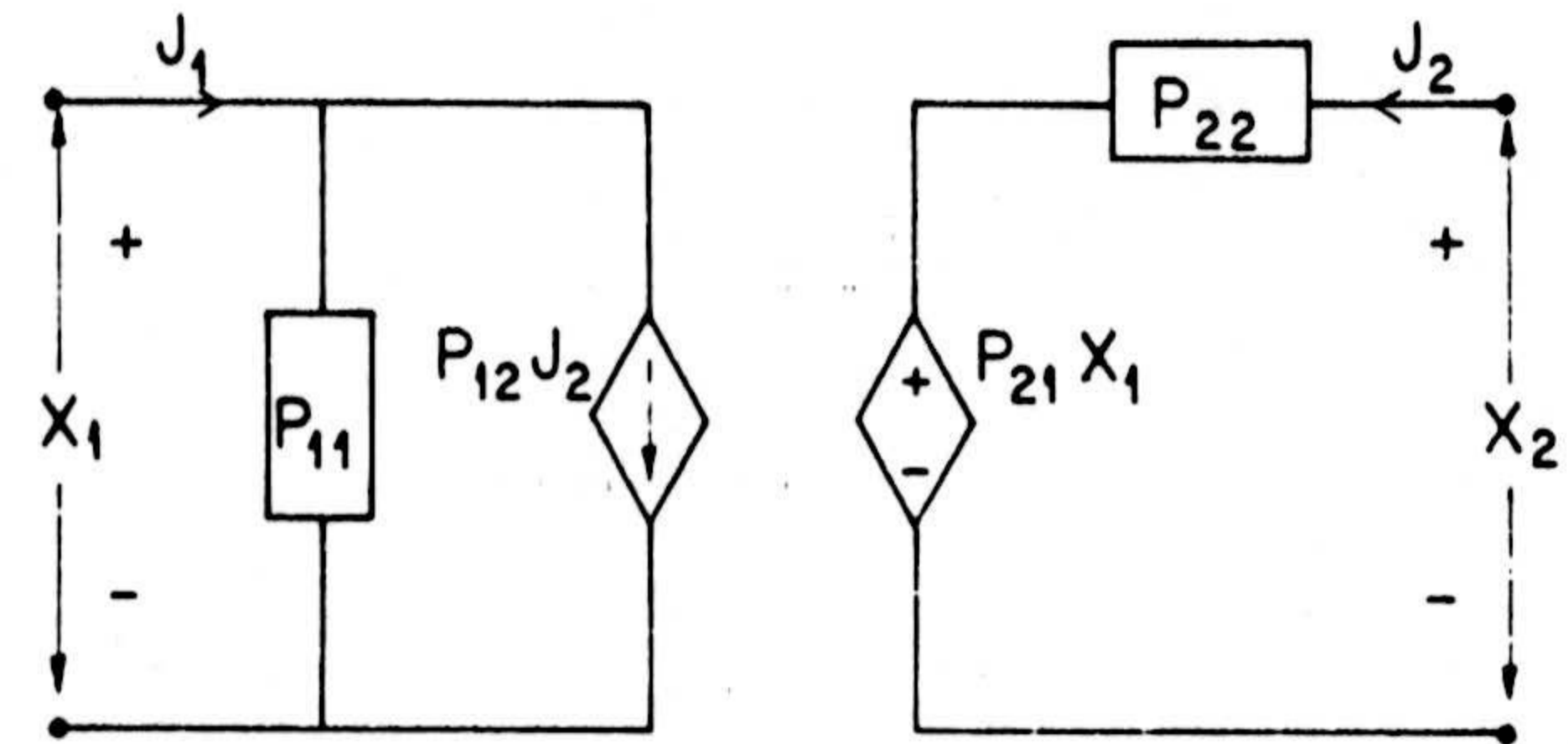
Red-R



Red-L



Red-H



Red-P

Figura II.3.- Representaciones básicas de una bipuerta:  
Resistiva R, conductiva L, e híbridas H y P.

considerar la propiedad de reciprocidad de una red en relación con su conexión.

En 1931 Onsager mostró que en un sistema lineal de dos flujos y dos fuerzas relacionados por las ecuaciones fenomenológicas (18) y (19) ó (20) y (21), las matrices de los coeficientes son simétricas, o en otras palabras, que:  $R_{ij} = R_{ji}$  y  $L_{ij} = L_{ji}$ . Tal simetría, para una red resistiva lineal puede demostrarse a partir del teorema de Tellegen (Peusner (1986), Mikulecky (1977)).

Para ello es conveniente expresar dicho teorema en una forma más adecuada que la correspondiente a la ec. (15). Si la sumatoria en ec. (15) es dividida en términos correspondientes a los terminales de puertas y los correspondientes a las restantes ramas de la red, se sigue que:

$$\sum_{\text{red}} X_i J_i = - \sum_{\text{puerta}} X_t J_t \quad (28)$$

Por otro lado, conviene fijar la dirección positiva de los flujos de puertas para eliminar el signo (-) en la anterior igualdad: un flujo puerta se considera positivo (+) si es entrante en un nudo, y negativo (-) si sale de él. La expresión final de Tellegen queda en la forma

$$\sum_{\text{red}} X_i J_i = \sum_{\text{puerta}} X_t J_t \quad (29)$$

Considérense dos series de medidas en una red resistiva,  $J_i - X_i$  y  $J_i' - X_i'$ . Usando la condición de reciprocidad (ec.(16)), la expresión anterior del teorema de Tellegen (29) puede utilizarse en dos formas alternativas aplicada a las series de medidas con acento y sin él:



$$\sum_{\text{red}} X_i J_i' = \sum_{\text{puerta}} X_t J_t' \quad (30)$$

o bién:

$$\sum_{\text{red}} X_i' J_i = \sum_{\text{puerta}} X_t' J_t \quad (31)$$

Por ser una red lineal, cada elemento de circuito ha de verificar la ley de Ohm:

$$X_i = R_i J_i \quad \text{y} \quad X_i' = R_i J_i'$$

que introducida en el sumatorio - red:

$$\sum_{\text{red}} X_i' J_i = \sum_i (R_i J_i') J_i = \sum_i (R_i J_i) J_i' = \sum_i X_i J_i' \quad (32)$$

relación de reciprocidad que es equivalente para los terminales de puerta:

$$\sum_{\text{puerta}} X_t' J_t = \sum_{\text{puerta}} X_t J_t' \quad (33)$$

Ahora, si introducimos las relaciones

$$X_t = \sum_k R_{tk} J_k \quad (34)$$

y

$$X_t' = \sum_k R_{tk} J_k' \quad (35)$$

(donde en cada caso la sumatoria se refiere a la totalidad de pares terminales), ambos miembros de la relación de reciprocidad podrán escribirse, como:

$$\sum_t X_t' J_t = \sum_t \sum_k R_{tk} J_k' J_t \quad (36)$$

$$\sum_t X_t J_t' = \sum_t \sum_k R_{tk} J_k J_t' \quad (37)$$

intercambiando subíndices

$$\sum_t X_t J_t' = \sum_k \sum_t R_{kt} J_t J_k' \quad (38)$$

de (33) se tiene que:

$$R_{tk} = R_{kt} \quad (39)$$

Tal relación de simetría, consecuencia de la reciprocidad, conduce a una conexión topológica de la red (Peusner, 1986), siendo ésta resistiva.

Consideremos la red R, desconectada, de la figura 3, equivalente a las ecuaciones:

$$X_1 = R_{11} J_1 + R_{12} J_2 \quad (40)$$

$$X_2 = R_{21} J_1 + R_{22} J_2 \quad (41)$$

y operemos en ella utilizando los métodos clásicos de simplificación de redes. Siguiendo los pasos establecidos en la figura 4, a-b-c y d, llegamos a la conexión de las dos partes de la red, figura 4.d, y en la que:

$$R_1 = R_{11} - R_{12}$$

$$R_2 = R_{22} - R_{12}$$

$$R_3 = R_{12}$$

En el caso de que el sistema sea recíproco,  $R_{12} = R_{21}$ , desaparece la fuente controlada de tensión, y la red conectada de figura 4.d se reduce a la red resistiva mostrada en Figura 5, que, por su forma, recibe el nombre de



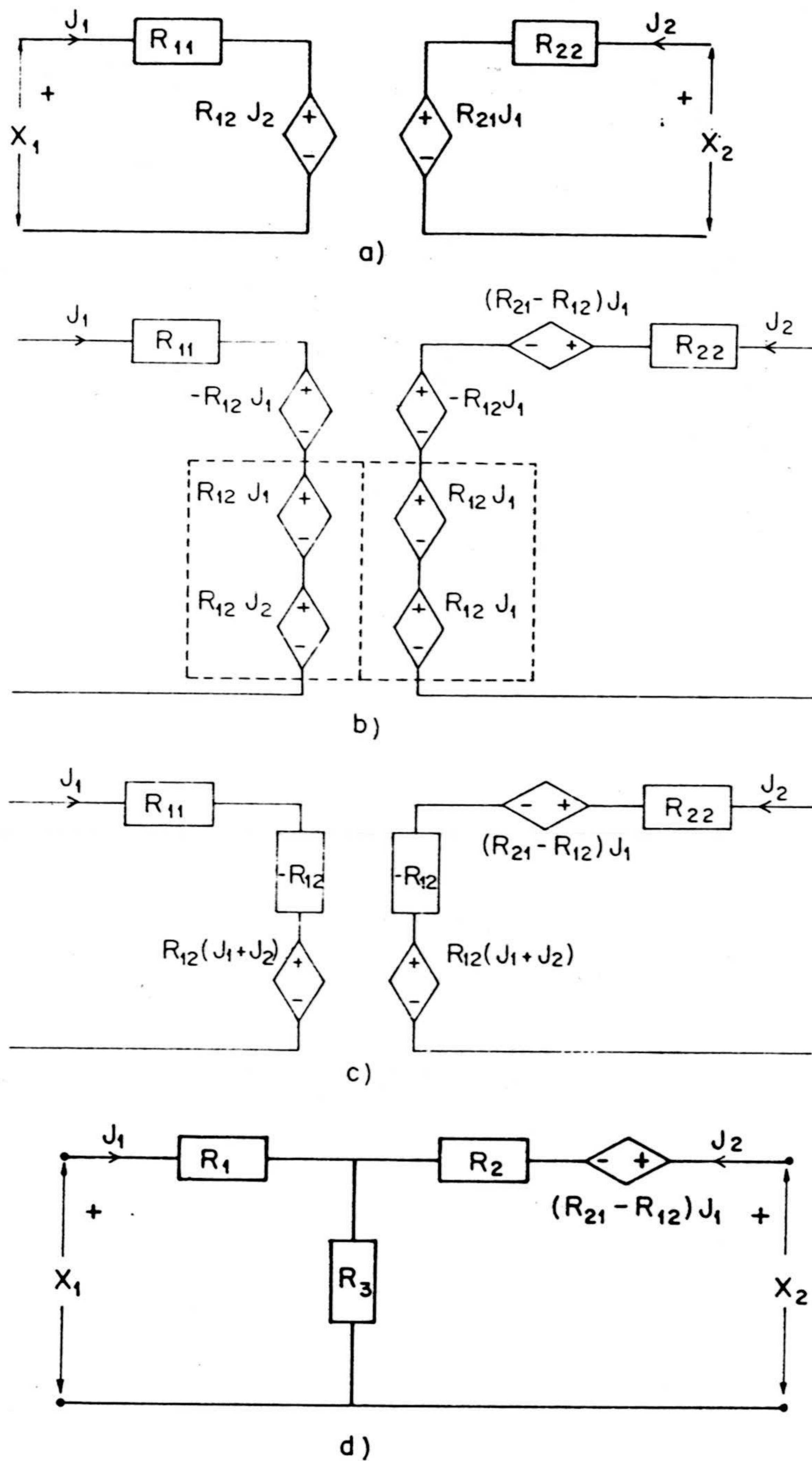


Figura II.4.- Conexión de una bipuerta resistiva

Red - T.

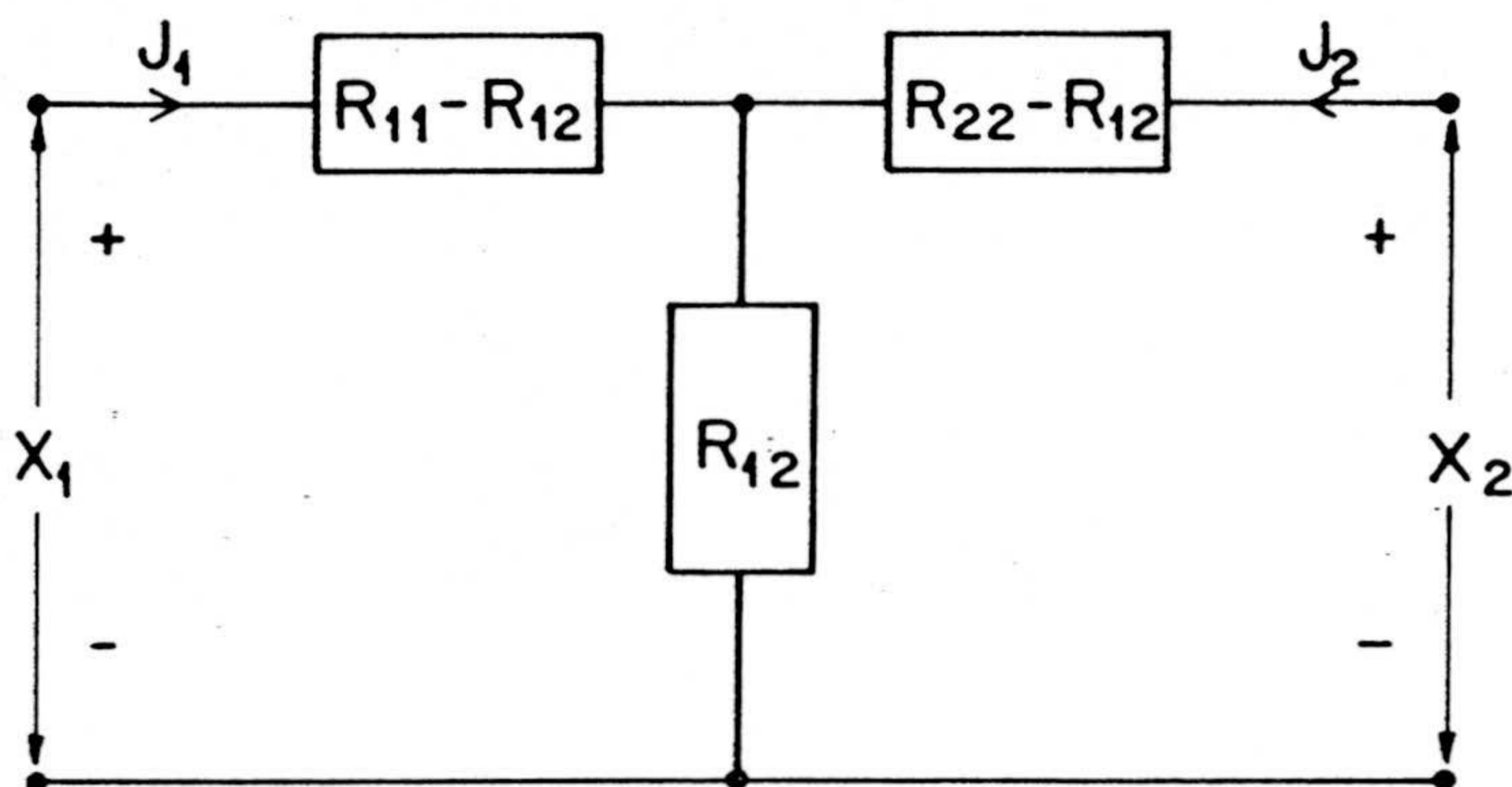


Figura II.5

El mismo procedimiento puede usarse para obtener la red conectada correspondiente a las ecuaciones fenomenológicas en su forma conductiva (ec. (20) y (21)). En la figura 6 se indican los pasos seguidos.

Nuevamente encontramos que, si el sistema es recíproco,  $L_{12} = L_{21}$ , la red equivalente se nos reduce a la de la figura 7. Esta es la red - PI

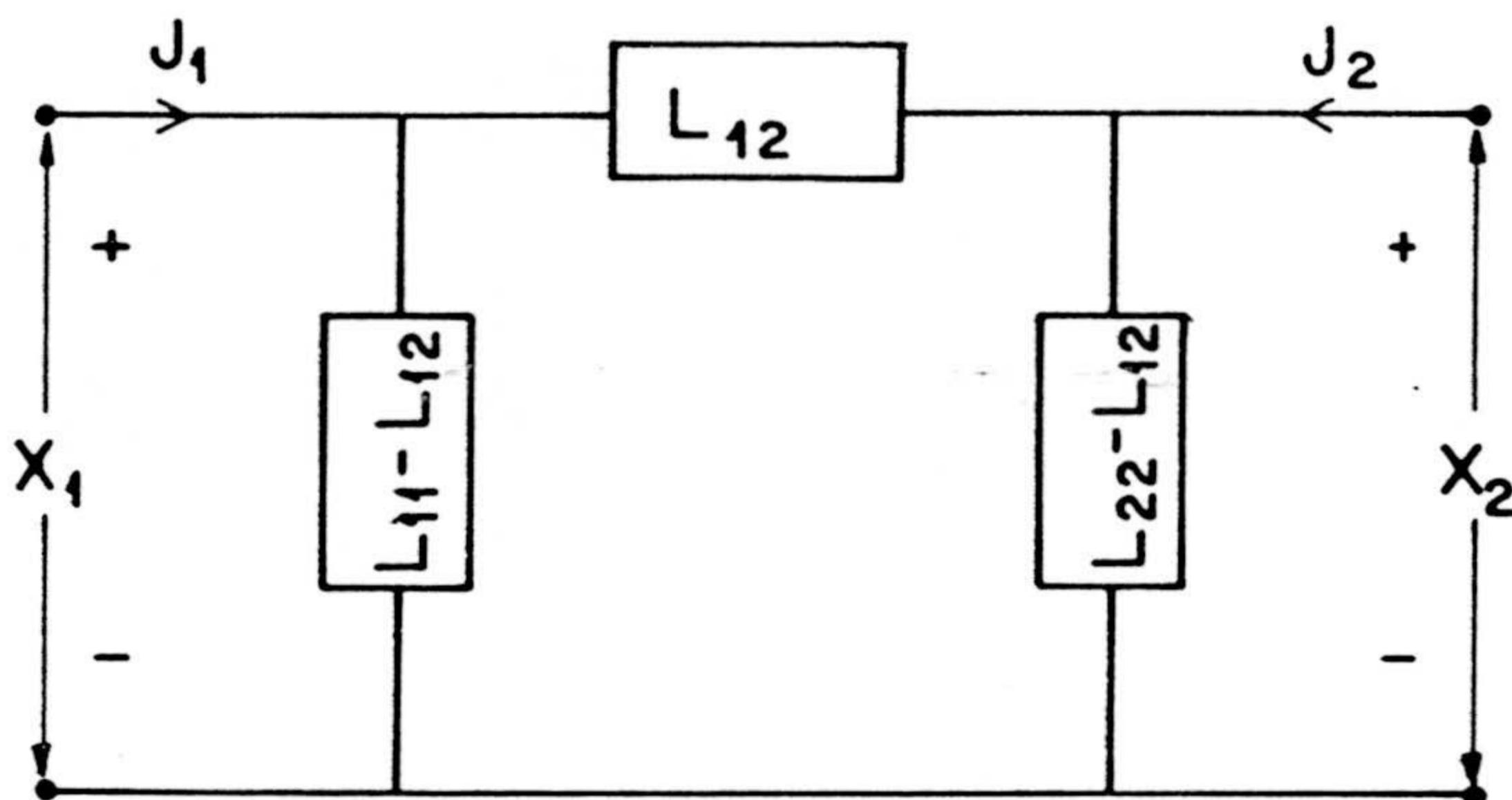


Figura II.7



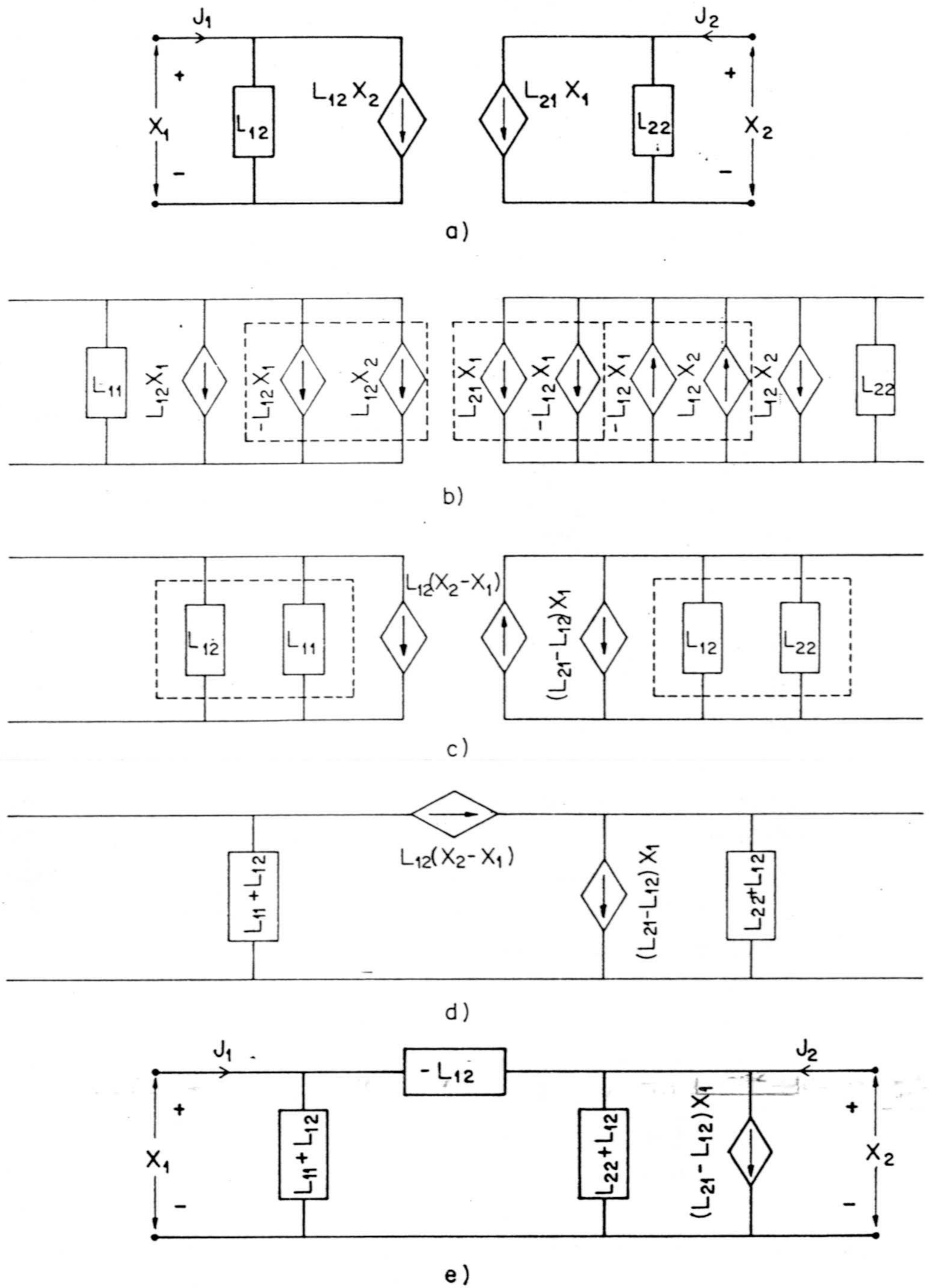


Figura II.6.- Conexión de una bipuerta conductiva.

Según la Tabla 1 una simetría en las matrices de coeficientes R y L implica que las matrices H y P sean antisimétricas, por lo que la conectividad de las redes será extensible a los modelos bipuertas H y P si satisfacen la condición de antireciprocidad.

Cuando las ecuaciones (R o L) no son recíprocas, la red es una resistiva T o PI más una fuente adicional, como se muestra en figuras 4.d y 6.e, es decir, una red activa, mientras que un modelo R o L simétrico o un modelo H ó P antisimétrico, tendrá la característica de ser completamente pasivo, es decir, no contiene fuente alguna.

Como ya se ha dicho, el tratamiento de multipuertas es análogo al de bipuertas descrito. Pero la aplicación de la termodinámica de redes a sistemas más complejos permite representarlos mediante una red, reticulándolo en sistemas más simples y estableciendo sus conexiones, suministrando información acerca de sus relaciones estructurales, de forma que puedan ser estudiadas las relaciones entre el todo y sus partes, manifestando el hecho de que un sistema complejo, en su aspecto dinámico, es algo más que la suma de sus partes.

Los sistemas complejos pueden estar constituidos de infinitos modos, según sea la naturaleza de los elementos y su configuración geométrica. No obstante, gran número de procesos pueden ser analizados en términos de dos casos fundamentales:

a) Formación en serie: Caracterizada por la igualdad en el flujo que atraviesa los distintos elementos.

b) Formación en paralelo: Caracterizada por la igualdad de



fuerza entre los distintos elementos.

La técnica de análisis de formaciones serie-paralelo es muy conocida para sistemas puramente eléctricos (monopuertas), pero quizás, no tan familiar para multipuertas termodinámicas. El análisis de Peusner (1970) para tales sistemas se basa en la idea de que si  $\vec{O}$  es un vector de n-salidas,  $\vec{I}$  un vector de n-entradas, y M es la matriz constitutiva nxn que las relaciona,  $\vec{O} = M \vec{I}$ , en una configuración donde las entradas sean constantes las relaciones entrada - salida se combinan como:

$$\vec{O}_{total} = \vec{O}_1 + \vec{O}_2 = M_1 \vec{I} + M_2 \vec{I} = (M_1 + M_2) \vec{I} = M_t \vec{I} \quad (42)$$

De las definiciones establecidas para las agrupaciones serie y paralelo, se sigue que en el caso de considerar a los flujos como las entradas, se estaría en la situación de una configuración serie de multipuertas, y la matriz M pasaría a ser la matriz constitutiva resistiva R ( $\vec{X} = R \vec{J}$ ). Por el contrario, si son las fuerzas las consideradas como entradas la situación cambiaría a la de una formación paralelo, mientras M pasa a ser ahora la matriz constitutiva en forma conductiva L ( $\vec{J} = L \vec{X}$ ).

De este modo se muestra la analogía entre las asociaciones serie-paralelo de redes multipuertas y la agrupación serie-paralelo de simples elementos resistivos (1-puerta), haciendo posible el análisis de asociaciones mixtas de multipuertas, como si de un circuito de elementos resistivos se tratase.

### II.3.-RENDIMIENTO EN LA CONVERSION ENERGETICA

Otro aspecto de interés a considerar en las bipuertas es el del rendimiento en la conversión de energía que se produce en los fenómenos acoplados. Este problema, en el marco de la teoría onsagerista, ya fué analizado en 1965 por Kedem y Caplan, quienes determinaron el rendimiento máximo de un sistema lineal y recíproco, rendimiento que en la formulación conductiva viene expresado por

$$\eta_{\max} = \frac{q^2}{(1 + (1 - q^2)^{\frac{1}{2}})^2} \quad (43)$$

donde  $q$  es el parámetro denominado grado de acoplamiento, característico del proceso de conversión de energía, y definido como

$$q = L_{12} / (L_{11}L_{22})^{\frac{1}{2}} \quad (-1 \leq q \leq 1) \quad (44)$$

Siguiendo a Peusner (1983) queremos ahora abordar el problema, mediante la representación bipuerta, de un fenómeno acoplado incluyendo el caso en que no exista reciprocidad, y pueda tener lugar una conversión de energía bidireccional.

~~En~~ la representación bipuerta de un sistema sometido a dos flujos y dos fuerzas, aquellos se definieron como entrantes a ella, con lo que ambos pares de terminales se consideraban como entrada. Manteniendo tal sentido para los flujos, el tratar un par de terminales como salida no implica más que considerar el flujo correspondiente como negativo.

A fin de conocer cómo tiene lugar la conversión de



energía, es necesario conectar una carga a la puerta de salida. Si ésta es la 2, la bipuerta se dice que opera de modo directo.

En la figura 8 se muestra una bipuerta convertidora de energía con una carga  $R_L$ . La fuerza a través de la carga es  $X_2$ , siendo el flujo que la atraviesa  $-J_2$ .

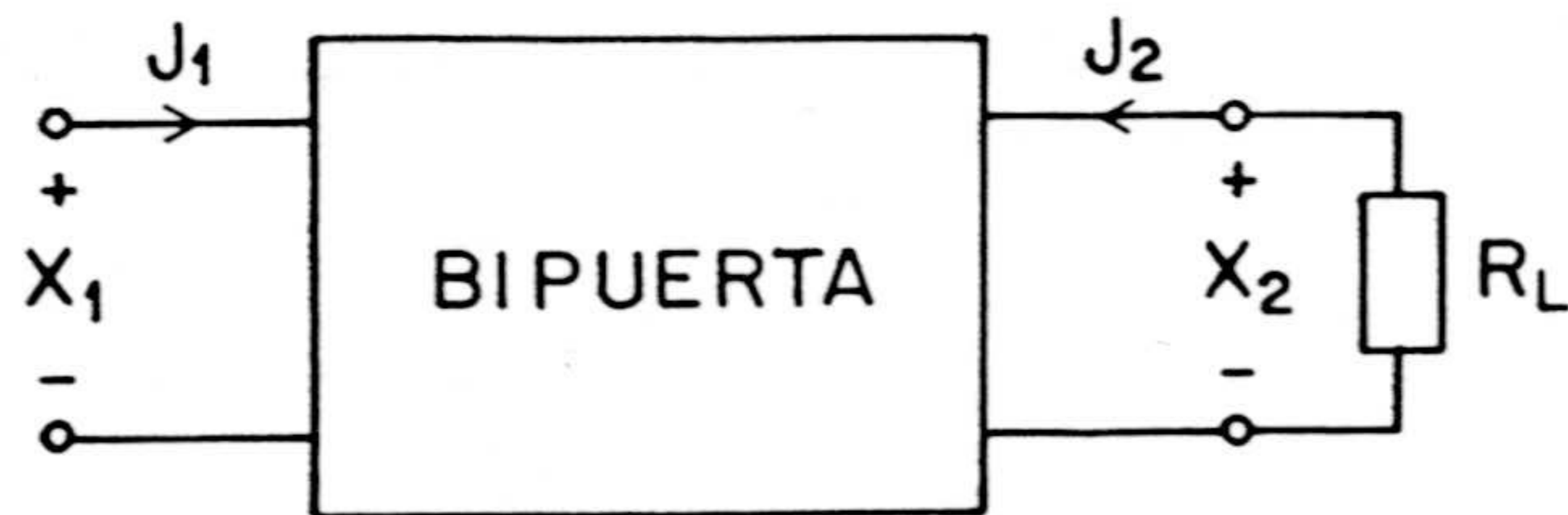


Figura II.8

Esta bipuerta puede ser descrita mediante cualquiera de los parámetros  $R$ ,  $L$ ,  $H$ ,  $P$ . Si se utilizan los parámetros híbridos  $H$  y  $P$ , los primeros para expresar el flujo  $J_2$  como

$$J_2 = H_{21}J_1 + H_{22}X_2$$

de donde

$$H_{21}J_1 = J_2 - X_2H_{22}$$

como

$$X_2 = -R_L J_2$$

sustituyendo, resulta

$$H_{21}J_1 = J_2 (1 + R_L H_{22})$$

por lo que

$$J_2/J_1 = H_{21} / (R_L H_{22} + 1) \quad (45)$$

Mediante los parámetros P, la fuerza a través de la carga  $R_L$ , puede escribirse como

$$X_2 = P_{21}X_1 + P_{22}J_2$$

o bien,

$$X_2 = P_{21}X_1 - P_{22}X_2 / R_L$$

luego

$$X_2/X_1 = P_{21} / (1 + P_{22}/R_L) \quad (46)$$

Multiplicando (45) y (46) se puede obtener la expresión del rendimiento en la conversión de energía directa

$$\eta^d = \frac{-X_2 J_2}{X_1 J_1} = \frac{-P_{21} H_{21}}{(R_L H_{22} + 1)(1 + P_{22}/R_L)} \quad (47)$$

El rendimiento máximo se obtiene a partir de la condición de  $\partial \eta / \partial R_L = 0$ , que nos conduce a la carga óptima para la conversión de energía directa:

$$R_L^d = (P_{22}/H_{22})^{\frac{1}{2}} \quad (48)$$

Introduciendo esta expresión en la del rendimiento, se obtiene el rendimiento máximo:

$$\eta_{max}^d = \frac{-P_{21} H_{21}}{(1 + (H_{22} P_{22})^{\frac{1}{2}})^2} \quad (49)$$

y mediante la tabla de conversión de parámetros (Tabla 1), es posible obtener el rendimiento máximo en función de los parámetros R o L. Así, en términos resistivos:



$$\eta_{\max}^d = \frac{R_{21} R_{21}/R_{11} R_{22}}{(1 + (1 - R_{12} R_{21}/R_{22} R_{11})^{\frac{1}{2}})^2} \quad (50)$$

y en términos conductivos:

$$\eta_{\max}^d = \frac{L_{21} L_{21}/L_{11} L_{22}}{(1 + (1 - L_{12} L_{21}/L_{11} L_{22})^{\frac{1}{2}})^2} \quad (51)$$

Los coeficientes de acoplamiento  $q_{12}$  y  $q_{21}$  pueden ser definidos como:

$$q_{12} = -R_{12}/(R_{11} R_{22})^{\frac{1}{2}} \quad \text{y} \quad q_{21} = -R_{21}/(R_{11} R_{22})^{\frac{1}{2}} \quad (52)$$

y en función de los coeficientes conductivos L, por

$$q_{12} = L_{12}/(L_{11} L_{22})^{\frac{1}{2}} \quad \text{y} \quad q_{21} = L_{21}/(L_{11} L_{22})^{\frac{1}{2}} \quad (53)$$

Introduciendo los coeficientes q en las ecuaciones (50) y (51) se obtiene la expresión para el rendimiento máximo en función de los coeficientes de acoplamiento:

$$\eta_{\max}^d = \frac{(q_{21})^2}{(1 + (1 - q_{12} q_{21})^{\frac{1}{2}})^2} \quad (54)$$

En el caso especial considerado por Kedem y Caplan (1965) en el que el sistema es simétrico en el sentido Onsager,  $q_{12} = q_{21} = q$ , donde q es el grado de acoplamiento y la expresión anterior se reduce a la ecuación (43) propuesta por dichos autores.

La ecuación (54) es válida tanto para procesos recíprocos como no recíprocos, y en éstos, el orden de los

subíndices que figuran en el numerador permite especificar el sentido de la conversión energética, es decir, qué variables flujo - fuerza son las variables de entrada y cuáles son las de salida.

Se puede utilizar la misma línea de razonamiento para determinar el rendimiento máximo inverso, es decir, cuando el sentido del proceso es el contrario. En este caso, se define

$$\eta^i = -X_1 J_1 / X_2 J_2 \quad (55)$$

y el rendimiento máximo vendrá expresado como:

$$\eta_{\max}^i = \frac{(q_{12})^2}{(1 + (1 - q_{12} q_{21})^{\frac{1}{2}})^2} \quad (56)$$

siendo la carga óptima para dicho rendimiento máximo:

$$R_L^i = (H_{11}/P_{11})^{\frac{1}{2}} \quad (57)$$

Comparando las ecuaciones (54) y (56) puede obtenerse otro interesante resultado: dado que  $q_{12} = q_{21}$  en el caso de reciprocidad, se sigue que un sistema recíproco tiene el mismo rendimiento máximo operando directamente o inversamente. Nótese, sin embargo, que las cargas óptimas pueden ser diferentes. Además, de las expresiones del rendimiento máximo, resulta que una disipación positiva requiere que

$$q_{12}q_{21} \leq 1$$

es decir, que el  $\det L \geq 0$ . Así, cuando  $q_{12}q_{21} = 1$  estaremos en presencia de procesos reversibles, y cuando  $q_{12}q_{21} < 1$  los procesos serán irreversibles.



### III.- TRATAMIENTO POR TERMODINAMICA DE REDES DEL PROCESO DE DIFUSION EN MEMBRANAS

III.1.- Introducción. Modelo de Oster, Perelson y Katchalsky.

III.2.- Difusión no estacionaria a través de membranas homogéneas.

III.2.1.- Modificación al modelo de la difusión.

III.2.2.- Extensión del modelo a diferentes situaciones experimentales.

III.2.3.- Efecto de la variación de los parámetros del sistema.

III.3.- Difusión no estacionaria en membranas no homogéneas.

III.3.1.- Modelo en red de la difusión no estacionaria en membranas multicapas.

III.3.2.- Aplicación del modelo a diferentes situaciones experimentales.

### III.1.- INTRODUCCION. MODELO DE OSTER, PERELSON Y KATCHALSKY

No existe una definición unificada de concepto de membrana atendiendo a las funciones que realiza. Meares (1977), considera una membrana como un sistema tal que, interpuesto entre dos fases macroscópicas, ejerce un control selectivo de las transferencias de materia y energía entre ambas. Tal definición incluye desde las interfases a los tejidos biológicos, si bien aquí nos referiremos como membrana a un sistema limitado por superficies plano paralelas, de espesor pequeño frente a su área lateral, y en el que se despreciarán los efectos de borde.

Nos atendremos exclusivamente a membranas artificiales, fabricadas mediante plastómeros orgánicos sintéticos, conformando una película frágil que presenta una cierta selectividad al paso de determinadas moléculas o iones. Si bien su complejidad, tanto estructural como funcional, es incomparablemente menor que la de membranas biológicas, el interés de su estudio, como señala Fernández Pineda (1979), radica tanto en constituir un modelo simplificado de aquellas (el estudio de las relaciones de su estructura con los procesos de transporte que en ellos tienen lugar puede ser luego aplicado al complejo comportamiento de las membranas biológicas), como por las múltiples aplicaciones de los fenómenos que en ella ocurren.

---

Las propiedades del transporte a través de una membrana pueden ser obtenidas por medio de una serie de experiencias cuidadosamente controladas, a partir de las cuales se evalúan un conjunto de parámetros tales como la permeabilidad, difusividad, conductividad, etc., que permiten juzgar la utilidad de esa membrana para un proceso particular. No obstante, conocer el comportamiento general de una membrana en un proceso de transporte es



particularmente difícil, ya que, dicho comportamiento, no sólo depende de la conformación y composición de la membrana, sino también de la concentración de las disoluciones que contiene, la geometría del dispositivo y las condiciones hidrodinámicas de las disoluciones adyacentes.

Aunque el proceso de difusión no-estacionario a través de membranas ha sido objeto de bastantes investigaciones (Coll (1972), Crank (1975), Barrie (1975)), a la hora de evaluar las ecuaciones que describen la presión osmótica con el tiempo se plantea el problema de requerir elaborados cálculos algebraicos (Versluijs y Smit, 1983).

El objetivo principal de este capítulo es elaborar un modelo específico de difusión no estacionaria de no electrolitos que incorpore diferentes situaciones experimentales, y predecir la respuesta dinámica del sistema asienta del proceso, mostrando así la potencia del tratamiento mediante la termodinámica de redes. El capítulo se halla dividido en dos partes, en función del tipo de membrana considerada: membranas homogéneas y membranas no homogéneas lineales.

El procedimiento que se sigue para obtener el modelo en red representativo para la difusión no estacionaria en membranas homogéneas, fué descrito en detalle por Oster, Perelson y Katchalsky (1973). El sistema considerado por ellos consistía en una membrana homogénea y dos baños, tal y como se indica en la figura 1.

Hay que distinguir dos aspectos importantes en este proceso de difusión. Por una parte, el flujo de permeante a través de la membrana da lugar a una disminución de la energía libre del sistema como consecuencia de dicho

proceso. Junto a este fenómeno de disipación de energía, hay que considerar otro de almacenamiento, ya que la membrana se comporta como un sistema capaz de almacenar parte del permeante que fluye a través de ella, hasta llegar a su saturación. Cuando la membrana esté completamente saturada se alcanzará el estado estacionario.

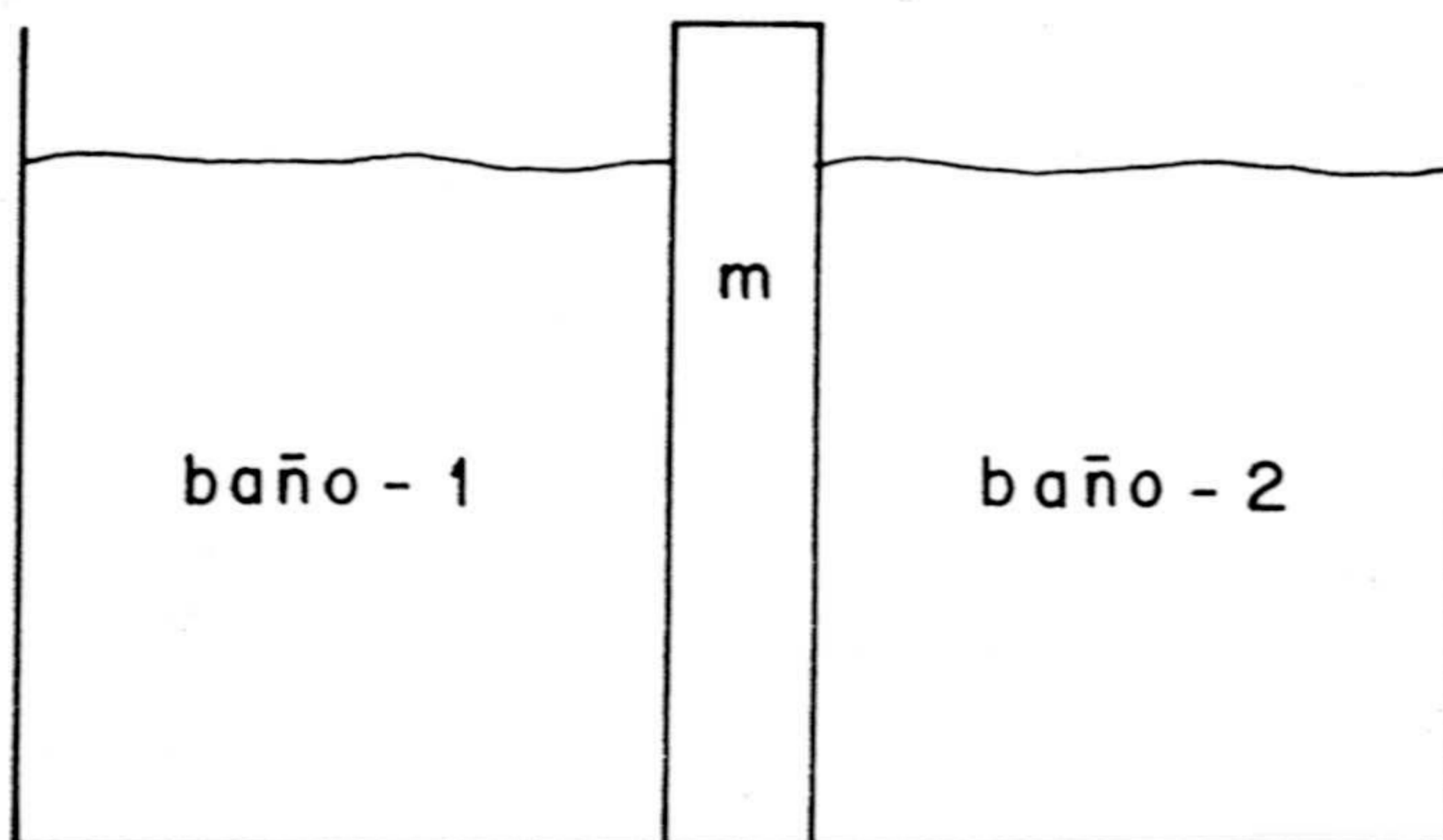


Figura III.1

Conceptualmente podemos separar estos dos aspectos del proceso de la difusión suponiendo que la membrana consta de tres regiones o capas, de tal forma que la región central representaría exclusivamente el aspecto capacitivo (o de almacenamiento) de la membrana, mientras que las regiones extremas representarían el fenómeno de disipación de energía libre que acompaña al tránsito del permeante.

El primer paso para construir un isomorfismo entre el sistema físico y el grafo topológico que lo represente es el de asignar una rama a cada una de las regiones en que se supone dividido el sistema, asociándole una variable flujo y



una variable fuerza termodinámicas, de tal forma que se establezca una correspondencia exacta entre las ecuaciones de la red y las relaciones termodinámicas.

Consideremos primero las regiones de tránsito de la membrana, las cuales, como hemos dicho, representan los procesos disipativos asociados al transporte de un no-electrolito a través de la misma. Podemos representar cada uno de estos "elementos" disipativos por una rama, como se muestra en la figura 2 :

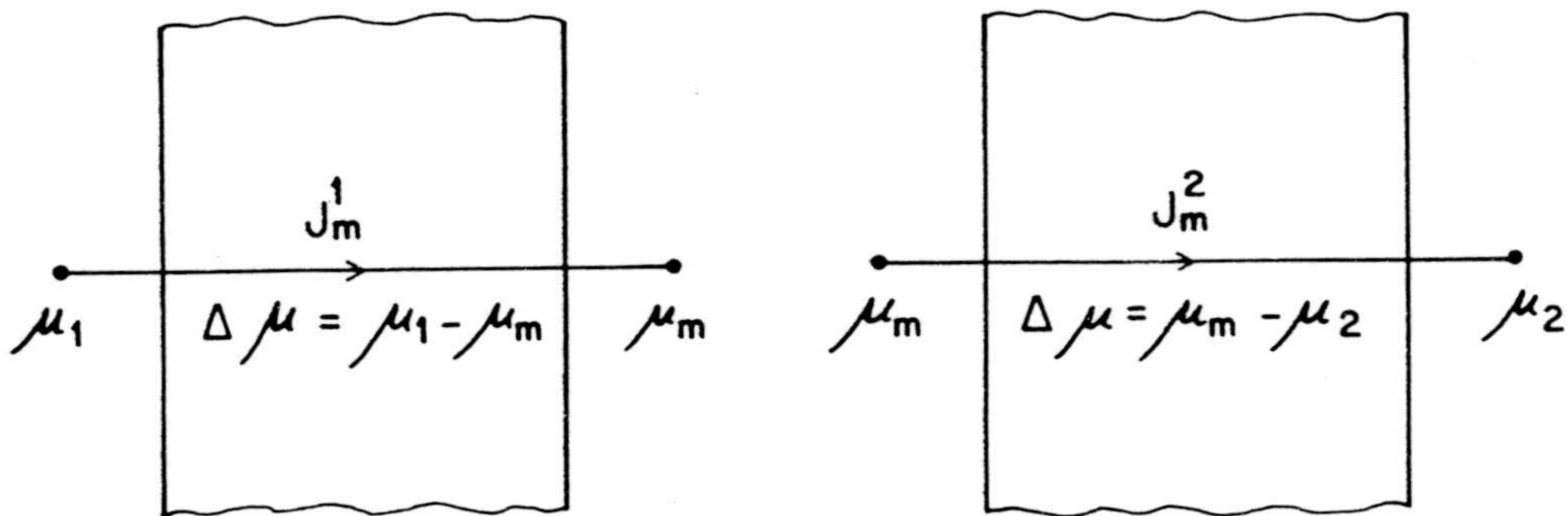
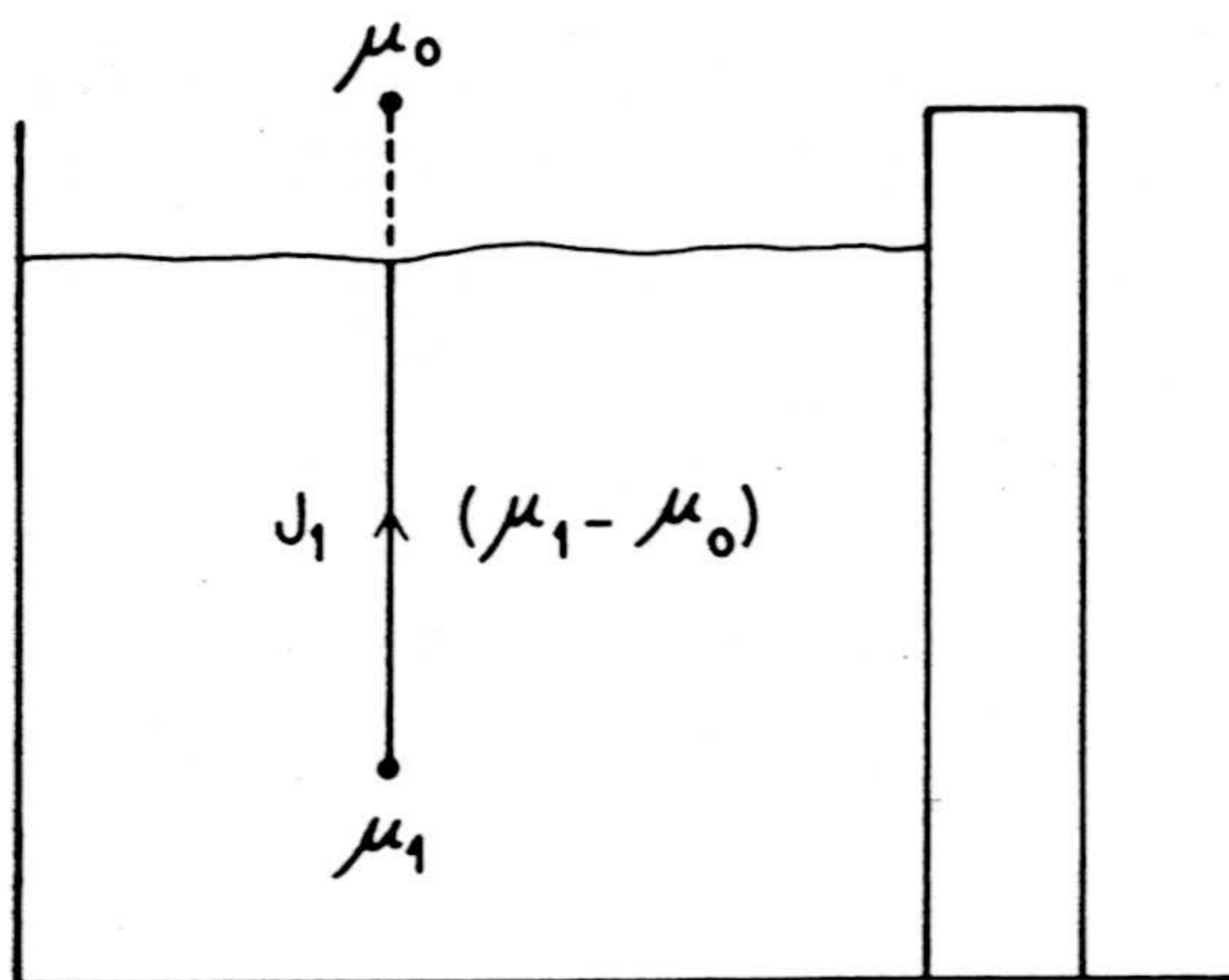


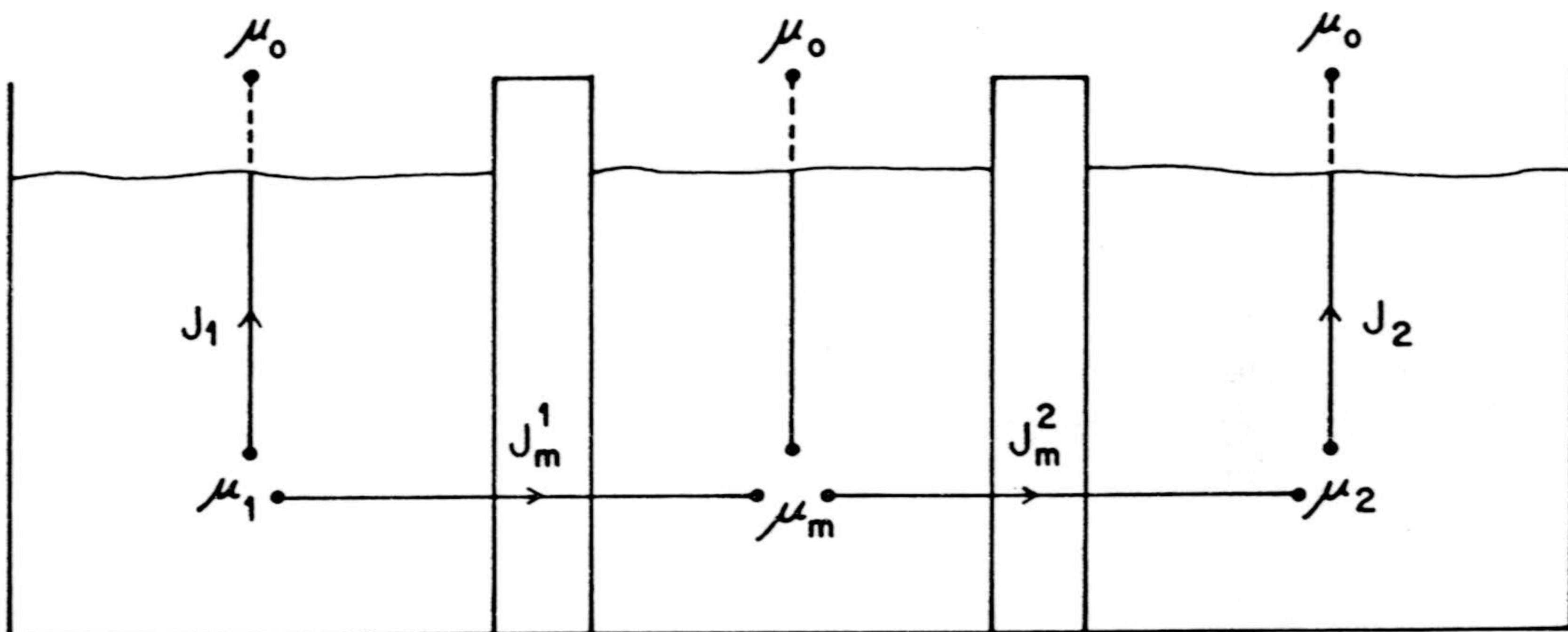
Figura III.2

A la rama representativa de la región de tránsito de la izquierda, se le asocia la fuerza  $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_m$  y el flujo  $J_m^1$  a través de esta región. Similarmente, para la región de la derecha, se asocia la fuerza  $\mu_m - \mu_2$  y el flujo  $J_m^2$ . Nótese que se ha elegido una dirección de referencia y que el producto de las variables flujo y fuerza es la potencia disipada en cada elemento.

Consideremos ahora la región central de la membrana y los dos baños, que son compartimentos en los que hay almacenamiento, pero no disipación de energía libre. La



a)



b)

Figura III.3.- Asignación de los elementos de grafo al proceso de transporte en membranas.

representación de estos "elementos reversibles" requiere consideraciones especiales dado que, aparentemente, ningún  $\Delta\mu$  se asigna a los baños. En realidad, sin embargo, los potenciales químicos característicos de los baños y del compartimento de la membrana no están unívocamente



determinados, a menos que se refieran a un potencial de referencia estandar  $\mu_0$ . Así, por ejemplo, la rama que represente al baño 1 puede dibujarse como se muestra en la figura 3.a. Asociado a esta rama está la fuerza  $\mu_1 - \mu_0$  y el flujo  $J_1$ . Si los baños están bien agitados no se consideran flujos en los mismos; si no es así, tales flujos pueden definirse como  $dn/dt$ , donde  $n$  es el número de moles del permeante en el baño  $i$ . El producto de las variables flujo y fuerza,  $J_1(\mu_1 - \mu_0)$  es la potencia suministrada por el baño a la membrana. Con ésto, y haciendo notar que los baños 1 y 2 y la capa central de la membrana son tratados de forma similar, el sistema total adquiere la forma mostrada en figura 3.b.

Por convenio, el potencial químico de referencia se determina por el estado de actividad unidad. De esta forma, el potencial de referencia para el permeante en cada compartimento tiene el mismo valor,  $\mu_0$ . Esto es importante ya que como cada nudo de la red ha de estar caracterizado por un valor único del potencial, los tres terminales de referencia pueden conectarse en un solo nudo, resultando el grafo lineal que se muestra a continuación, figura 4.

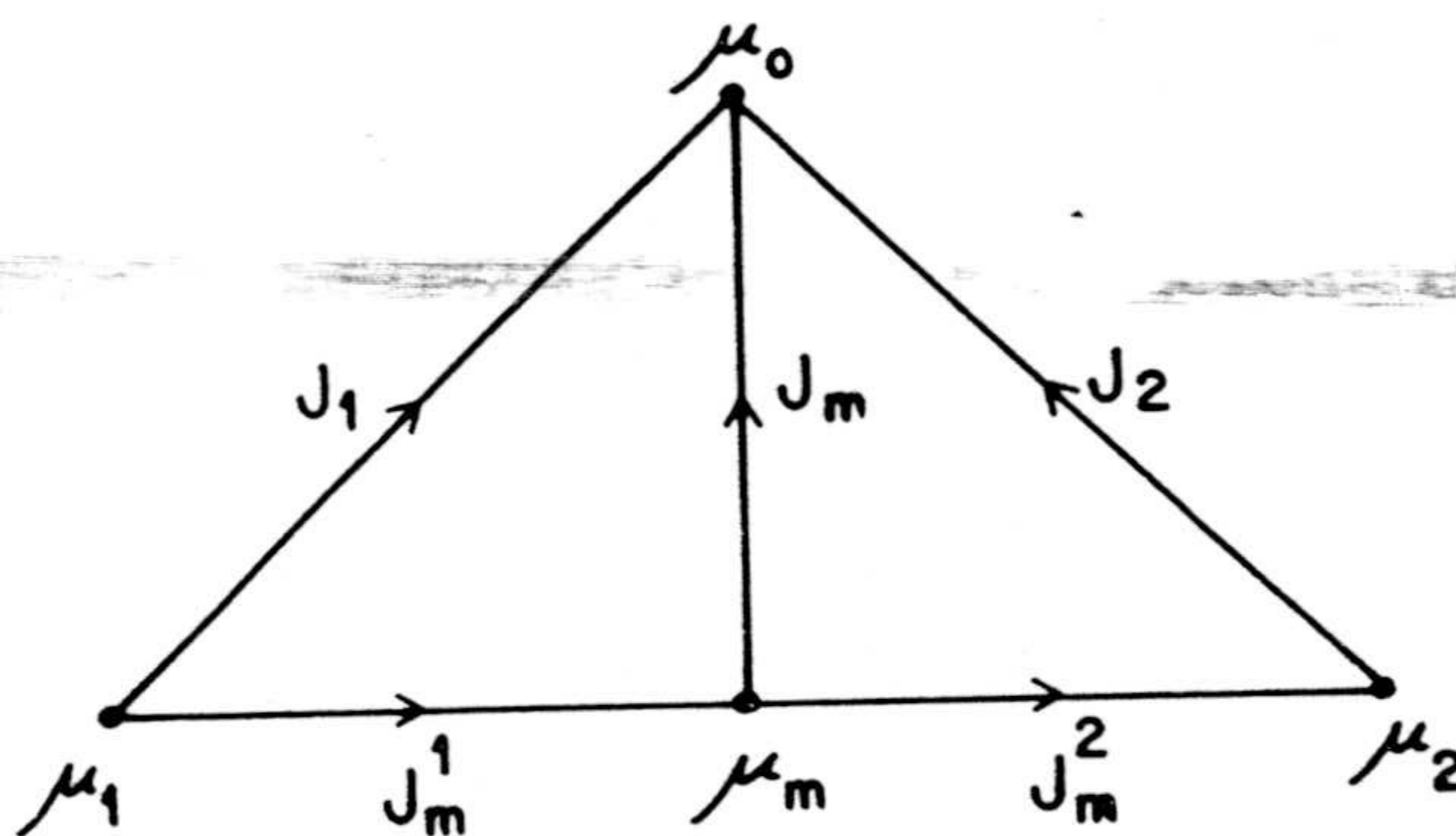


figura III.4

Consideremos seguidamente una experiencia de relajación en la que el flujo, a través de la membrana, tiende hacia un estado estacionario. Se considera que la membrana está inicialmente libre de permeante y que en un momento dado ( $t=0$ ) se pone en contacto con dos baños a potencial químico  $\mu_1$  y  $\mu_2$  respectivamente. El problema que se plantea es determinar el tiempo de relajación para el proceso de "carga" de la membrana con el permeante.

La velocidad de acumulación de permeante en una membrana de área unidad es, teniendo en cuenta el grafo topológico y la definición de flujo en la membrana:

$$dn_m/dt = J_m = (J_m^1 - J_m^2) \quad (1)$$

por otro lado,

$$dn_m/dt = (dn_m/d\mu_m)(d\mu_m/dt) \quad (2)$$

y siendo  $dn_m/d\mu_m = \gamma_m$  (3)

la capacidad de la membrana (ec. II.11.b), queda que:

$$J_m = dn_m/dt = \gamma_m (d\mu_m/dt) \quad (4)$$

La relación más simple entre flujo y fuerza en un proceso disipativo es la relación fenomenológica lineal:

$$J_m^i = L_i \cdot \Delta\mu_i = \Delta\mu_i/R_i \quad (5)$$

que para el presente caso toma la forma,

$$J_m^1 - J_m^2 = (\mu_1 - \mu_m)/R_1 - (\mu_m - \mu_2)/R_2 =$$



$$= (\mu_1/R_1 + \mu_2/R_2) - \mu_m (1/R_1 + 1/R_2) \quad (6)$$

Si llamamos  $R_m$  a la resistencia total de la membrana, y suponiendo que ésta es simétrica, se puede asociar la mitad de esta resistencia a cada una de las capas de transición, es decir,  $R_1 = R_2 = R_m/2$ , y nos queda:

$$J_m = J_m^1 - J_m^2 = -4\mu_m/R_m + 2(\mu_1 + \mu_2)/R_m = -\gamma_m d\mu_m/dt \quad (7)$$

En el estado estacionario,  $d\mu_m/dt = 0$ , y por lo tanto,  $\mu_m^S = (\mu_1 + \mu_2)/2$ .

Para calcular el tiempo de relajación,  $\tau$ , se requiere la solución de la ecuación diferencial (7) que es no-lineal debido a la dependencia de  $\gamma_m$  con la variable  $\mu_m$ . Para eliminar esta dificultad se considera que las variaciones de  $\mu_m$  son pequeñas y que, por lo tanto,  $\gamma_m$  puede considerarse constante. Con esta aproximación obtenemos para una desviación del valor estacionario,  $\mu_m^S$ ,  $\delta\mu_m = \mu_m - \mu_m^S$ :

$$d(\delta\mu_m)/dt = -(4/R_m \gamma_m) \delta\mu_m \quad (8)$$

cuya solución es

$$\delta\mu_m(t) = \delta\mu_m(0) \cdot e^{-t/\tau} \quad (9)$$

siendo

$$\tau = 1/4(R_m \gamma_m) \quad (10)$$

La capacidad de la membrana está dada por:

$$\gamma_m = \partial n_m / \partial \mu_m = c_m V/RT \quad (11)$$

donde, para simplificar, se supone que la relación constitutiva entre  $\mu$  y  $n$  es la de una disolución ideal.

Así mismo, a partir de la ley de Fick,  $J_m = D_m (\Delta c_m / \Delta x)$  se obtiene la resistencia de la membrana, esto es:

$$R_m = RT \Delta x / c_m D_m \quad (12)$$

donde  $\Delta x$  es el espesor de la membrana y  $D_m$  y  $c_m$  son el coeficiente de difusión y concentración del permeante, respectivamente.

Como se ve, el tiempo de relajación es el característico de un circuito eléctrico RC; así, la red que representa el proceso de difusión no estacionaria a través de membranas, puede transformarse sustituyendo cada rama del grafo topológico anterior por los símbolos de los elementos de circuito correspondientes, o sea (figura 5):

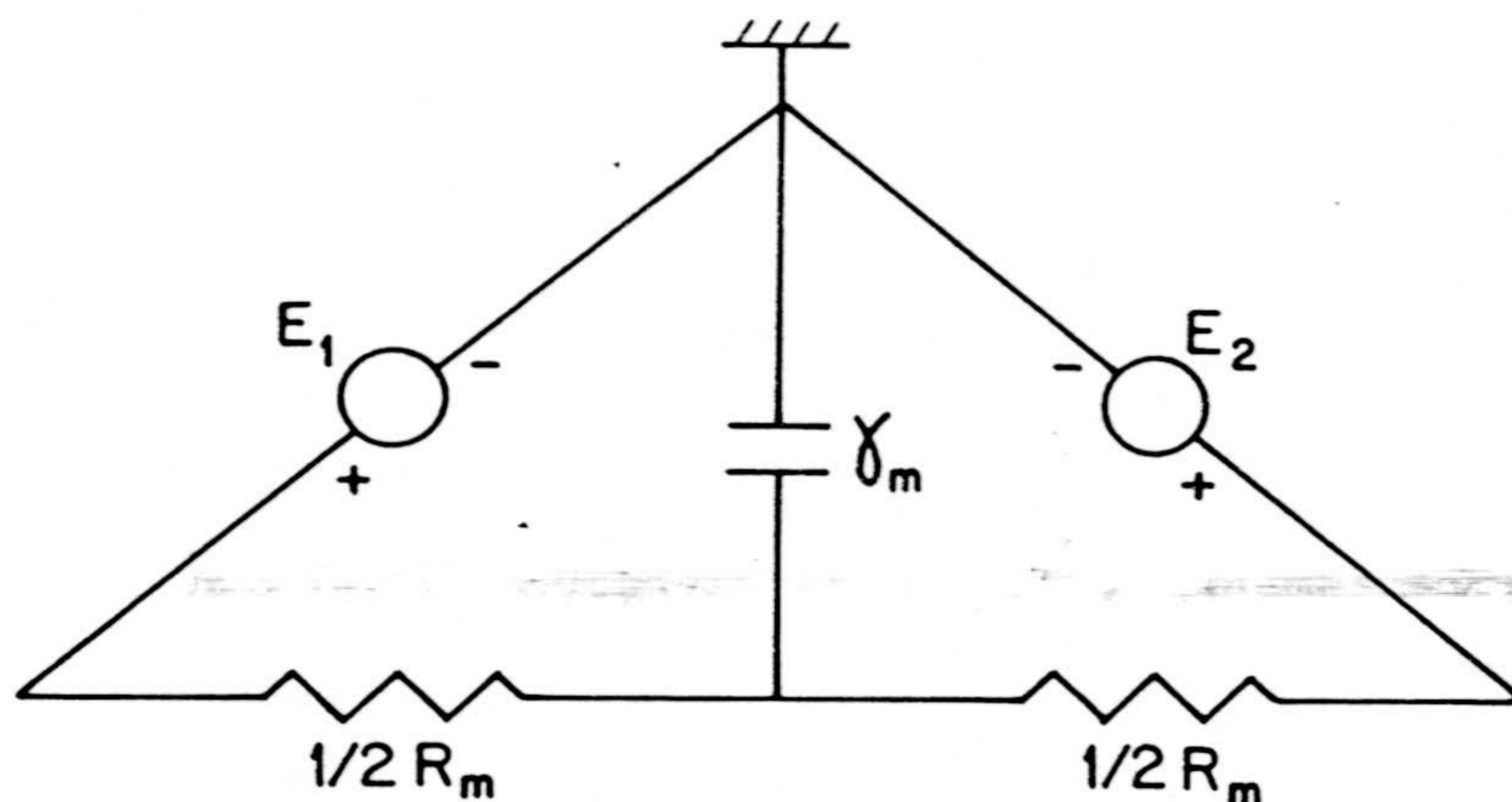


Figura III.5

donde  $E_1$  y  $E_2$  representan fuentes de tensión constantes.



### III.2.- DIFUSION NO ESTACIONARIA A TRAVES DE MEMBRANAS HOMOGENEAS.

#### III.2.1.- Modificaciones al modelo de la difusión

En el apartado anterior se ha realizado el estudio del modelo básico de la difusión a través de membranas homogéneas, propuesto por Oster et al. (1973), como punto de partida para cualquier modelo ulterior. En él, se consideraba la diferencia de potencial químico como variable fuerza. Siguiendo la idea propuesta por Paterson y Lutfullah (1985), vamos a considerar de nuevo el modelo de la difusión, pero tomando ahora como variable fuerza la diferencia de concentración, lo que nos va a permitir contrastar el resultado de la simulación del comportamiento del sistema con los datos disponibles en la literatura. Además, y esto es lo importante, veremos que la utilización de concentraciones como potenciales en los nudos de la red, da lugar a que el valor de las resistencias y capacidades de las mismas resulte independiente de la concentración, en vez de ser, como antes, variable en el régimen no estacionario. El producto de la fuerza por el flujo ya no será estrictamente una potencia, lo que, por otra parte, no constituye ninguna dificultad fundamental en la elaboración del modelo (Oster et al. 1973), dado que la multiplicación del potencial por un parámetro que satisfaga la dimensión exigida en la variable fuerza, exige, asimismo, la variación en dicho parámetro de los elementos de la red, de acuerdo con sus relaciones constitutivas, dando lugar a la misma respuesta.

Vamos a comenzar estableciendo las relaciones



entre los elementos de red y los parámetros más utilizados en la descripción de tales sistemas.

Consideremos una disolución en la que tiene lugar un proceso de difusión que responde a la ley de Fick, esto es:

$$J_i(x,t) = - D(\partial c_i(x,t)/\partial x) \quad (13)$$

donde, siguiendo la notación habitual,  $J_i$  es el flujo, por unidad de superficie, de la especie química  $i$ ,  $c_i$  es la concentración de la misma y  $D$  el coeficiente de difusión. Se supone que la difusión tiene lugar en una única dirección, la del eje  $x$ .

Conceptualmente, podemos suponer dividida la región física de interés en elementos de volumen o compartimentos lo suficientemente pequeños como para que las variaciones espaciales dentro de cada subregión puedan ser ignoradas. De esta forma, la expresión (13) podrá ser reemplazada por la correspondiente al caso discreto,

$$J_i = D \Delta c_i / x = D(c_i - c_i') / x \quad (14.a)$$

donde  $c_i$  y  $c_i'$  son las concentraciones de la especie química  $i$ , a ambos lados del compartimento y  $x$  es su espesor. La precisión cuantitativa del modelo se irá mejorando conforme se aumente el grado de subdivisión en el mismo, ya que, mientras mayor sea el número de compartimentos, más nos aproximaremos al comportamiento continuo. Si el compartimento tiene una sección  $S$ , sustituyendo el flujo molecular  $j_i = J_i S$  en (14.a), se obtiene:

$$\Delta c_i = j_i (x/D S) \quad (14.b)$$



que, comparada con la ecuación constitutiva para la monopuerta resistiva, define la resistencia de la red como

$$R = x/DS \quad (15)$$

A fin de incluir efectos transitorios, el modelo debe de tener en cuenta el hecho de que el compartimento puede almacenar una cierta cantidad de moléculas  $i$ , como una consecuencia del hecho de que en los sistemas fuera del estado estacionario, los flujos y las fuerzas son funciones del tiempo. Ahora, en el estado no estacionario, la ecuación de continuidad dada por la conservación de los desplazamientos implica considerar un término de divergencia no nulo, que en forma general, siendo  $\tilde{\gamma}$  un parámetro, se expresa por:

$$- \operatorname{div} J_i = \tilde{\gamma} (\partial X / \partial t) \quad (16)$$

que puede considerarse como un "flujo capacitivo",  $J_c$ , teniendo en cuenta la ec. (II.11.b). Así,

$$J_c = (C/V)(\partial X / \partial t) \quad (17)$$

con lo que  $\tilde{\gamma}$  representa una capacidad por unidad de volumen.

En el caso de tratarse de cargas eléctricas, donde  $J_i$  y  $X$  son las densidades de corriente y potencial eléctrico respectivamente, el parámetro  $\tilde{\gamma}$  corresponde a la capacidad eléctrica específica o capacidad por unidad de volumen. Así mismo, para un flujo de soluto, con la diferencia de concentración como variable fuerza, resulta, de la comparación de la ecuación (16) con la de continuidad ( $-\operatorname{div} J_i = \partial c / \partial t$ ), una capacidad específica unidad,  $\tilde{\gamma} = 1$ , es decir, que la capacidad del condensador - representando éste la acumulación de soluto que existe en el compartimento

cuando el flujo entrante y el saliente no son iguales -, viene dada precisamente por el volumen de dicho compartimento

$$\gamma = V \quad (18)$$

Por tanto, el modelo de red para la difusión no estacionaria, en un elemento de volumen, es el mostrado en la figura 6. En ella se ha supuesto que el elemento de volumen es simétrico, de forma que la resistencia lineal puede ser dividida en dos partes iguales,  $R/2$ . Cualquier número de ellos pueden ser conectados en serie para formar la red representativa de la región física completa.

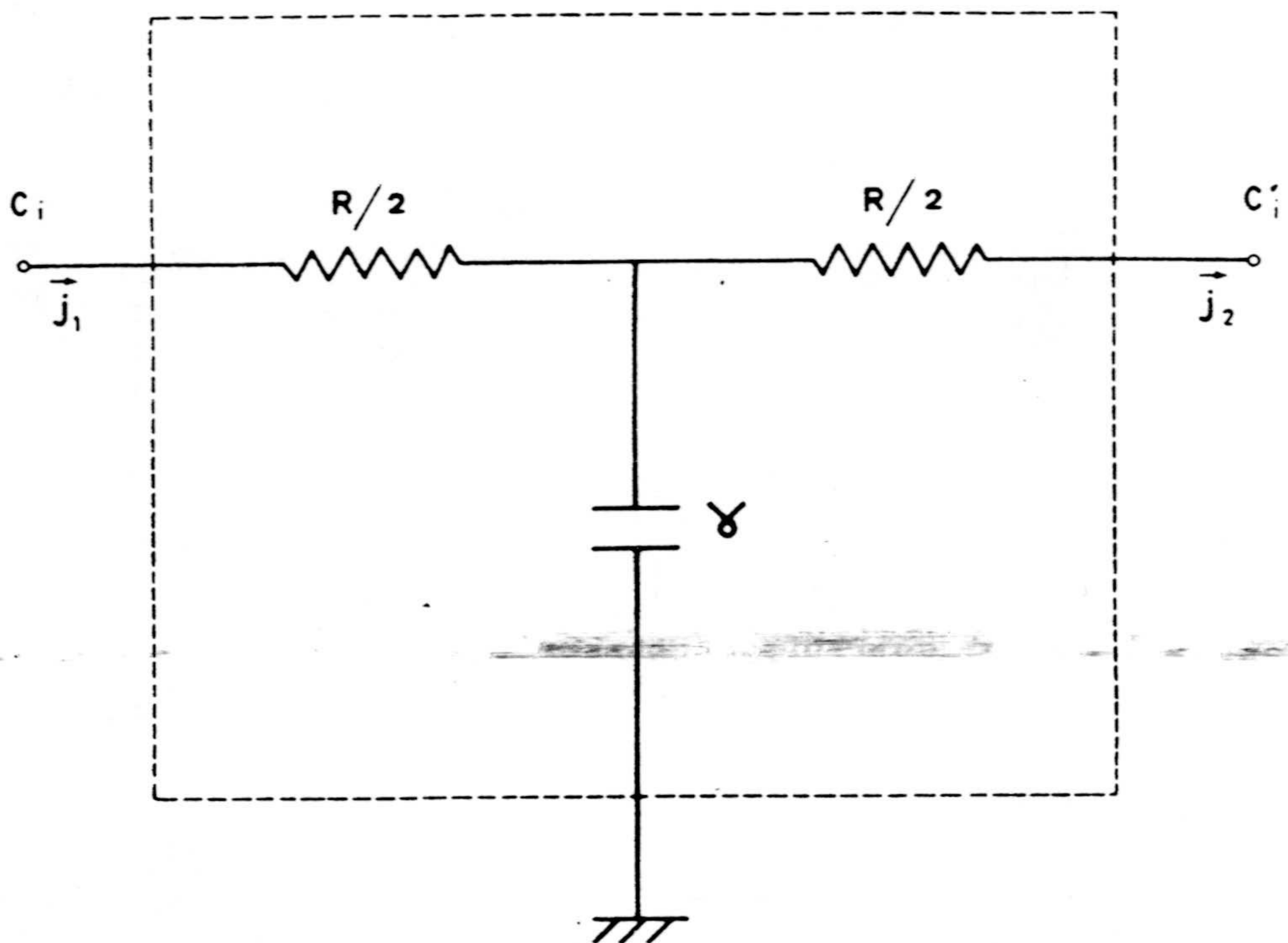


Figura III.6



Como han demostrado Branin (1966) y Peusner (1986), la estructura operacional de la teoría de redes es idéntica a la del cálculo vectorial, de aquí que puedan representarse mediante redes aproximaciones finitas a las ecuaciones de campo. Vamos a ilustrar esta importante afirmación en el caso del modelo anterior de la difusión no estacionaria. El análisis describirá un paso al límite que convierte la representación discontinua de redes en las ecuaciones diferenciales del sistema.

Supongamos que la difusión se produce en una región física de área  $S$ . Dividiendo dicha región en elementos de volumen de espesor  $dx$ , la red representativa del proceso será la mostrada en la figura 7:

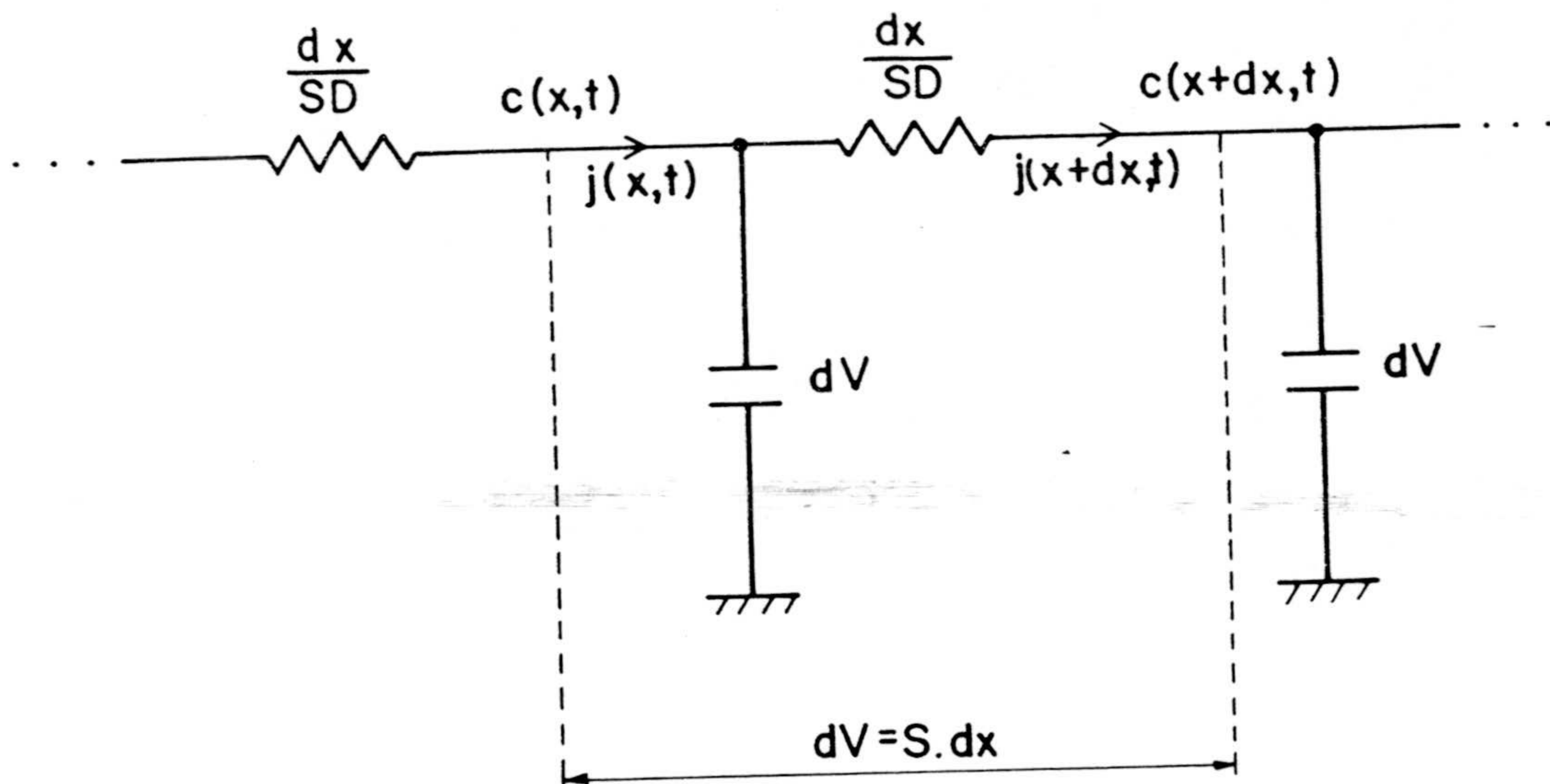


Figura III.7

Lógicamente, el número de volúmenes elementales que pueden elegirse depende de la exactitud que se requiera del modelo y del número de puntos que se desee obtener del perfil de concentraciones. Así, en un modelo con  $n$  volúmenes elementales habrá  $n$  condensadores y de esa forma podrán obtenerse  $n$  valores para la concentración en igual número de intervalos de la región. En el límite, cuando  $n$  tienda a infinito, o bien  $dx$  tienda a cero, las ecuaciones de la red serán las ecuaciones en derivadas parciales que describen el proceso de la difusión no estacionaria.

Examinemos pues el subcircuito correspondiente a uno de estos elementos de volumen, cuando  $dx$  se hace muy pequeño ( $dx \rightarrow 0$ ). El flujo y fuerza de entrada son respectivamente  $j(x)$  y  $c(x)$ , mientras que los de salida son  $j(x+dx)$  y  $c(x+dx)$ . Directamente del subcircuito se obtiene:

$$c(x) = j(x+dx)(dx/SD) + c(x+dx) = \quad (19)$$

$$= (j(x) + (\partial j/\partial x)dx)(dx/SD) + c(x+dx)$$

$$y \quad j(x) = j(x+dx) + Sdx(\partial c/\partial t) \quad (20)$$

que para el primer orden en  $dx$

$$- \partial c(x,t)/\partial x = j(x,t)/SD \quad (21)$$

$$- \partial j(x,t)/\partial x = S(\partial c(x,t)/\partial t) \quad (22)$$

de ambas

$$\partial c(x,t)/\partial t = D(\partial^2 c(x,t)/\partial x^2) \quad (23)$$

La ecuación (22) es la ecuación de continuidad clásica, mientras que (23) es la forma convencional de la ley de Fick.



En el límite, pues, el tratamiento por redes conduce exactamente a las ecuaciones características del proceso. En consecuencia, y dado que dichas ecuaciones diferenciales pueden obtenerse algorítmicamente desde la red, ésta es equivalente a las ecuaciones diferenciales.

### III.2.2.- Extensión del modelo a diferentes situaciones experimentales

Establecida la red representativa del proceso de difusión, (figura 6), consideraremos ahora que el transporte se realiza a través de membranas homogéneas. Los baños adyacentes a la membrana serán tratados como una parte integral del sistema que, además de ser cerrado, se supondrá isotérmico e isobárico.

En consecuencia, el sistema estará formado por tres capas: dos externas representadas por 1 y 2, separadas por una capa membrana. Las capas 1 y 2 tienen espesores  $l_1$  y  $l_2$  respectivamente y contienen una disolución binaria diluida formada por el mismo disolvente y soluto, pero a diferentes concentraciones. La capa central es la constituida por la membrana propiamente dicha, y las especies en disolución, formando la "capa membrana", con espesor  $l$ . Esta se considera como un medio homogéneo limitado por dos planos normales al eje  $x$ , en  $x=0$  y  $x=l$ . La concentración de soluto de la región-1 se representa por  $c_1(x,t)$ , la concentración en la región membrana por  $c(x,t)$  y la concentración en la región-2 por  $c_2(x,t)$ . Por otro lado, se supone que los coeficientes de difusión en la región membrana  $D$  y en las regiones externas  $D_f$  son constantes. Además, se considera que para  $t > 0$  un único coeficiente de partición  $k$  relaciona  $c(0,t)$  con  $c_1(0,t)$  y  $c(l,t)$  con

$c_2(1,t)$ . Con estas notaciones y suposiciones, la difusión no estacionaria en el sistema está descrita por las ecuaciones diferenciales:

$$\partial c_1(x,t)/\partial t = D_f(\partial^2 c_1(x,t)/\partial x^2) \quad (24)$$

$$\partial c(x,t)/\partial t = D(\partial^2 c(x,t)/\partial x^2) \quad (25)$$

$$\partial c_2(x,t)/\partial t = D_f(\partial^2 c_2(x,t)/\partial x^2) \quad (26)$$

Estas ecuaciones se complementan con las condiciones de contorno para  $t > 0$ ,

$$D_f(\partial c_1/\partial x)_{x=0} = D(\partial c/\partial x)_{x=0} \quad (27)$$

$$D_f(\partial c_2/\partial x)_{x=1} = D(\partial c/\partial x)_{x=1} \quad (28)$$

que expresan la continuidad de flujos a través de las interfases, y con

$$k c_1(0,t) = c(0,t) \quad (29)$$

$$k c_2(1,t) = c(1,t) \quad (30)$$

que expresan la distribución del soluto a través de las interfases en  $x=0$  y  $x=1$ . Por último,

$$(\partial c_1/\partial x)_{x=-l_1} = 0 \quad (31)$$

$$(\partial c_2/\partial x)_{x=1+l_2} = 0 \quad (32)$$

expresan la ausencia de flujos a través de los límites externos.



Para obtener la red representativa del proceso de difusión en este sistema (ecuaciones 24 a 26), se considera que cada capa puede representarse por el modelo en red de la figura 6, pero cada una caracterizada por sus propias resistencias, capacidad y concentración local. La conexión en serie de las tres capas para formar la red global, deberá satisfacer las condiciones de frontera (ecuaciones 27 a 32). En este caso, se tienen dos interfases diferentes y, por lo tanto, cuatro concentraciones relacionadas por las ecuaciones (29) y (30). Esto permite considerar dos fuerzas generalizadas (concentraciones) como independientes, tomándose, para ello, las variables experimentales  $c_1(0,t)$  y  $c_2(1,t)$ . Las relaciones entre las concentraciones en la región membrana y los baños externos se sintetizan en la red a través de unas fuentes lineales de tensión controladas por tensión (Chua, 1969), cuya función es la de introducir el factor  $k$ , que relaciona las concentraciones de soluto en las interfases.

En la figura 8 se muestra el modelo en red representativo del sistema. Las tensiones iniciales de los condensadores corresponden a las concentraciones iniciales de las respectivas capas,  $c_1(x,0)$ ,  $c(x,0)$  y  $c_2(x,0)$ . Las condiciones de frontera (ecuaciones 27, 28, 31 y 32) están implícitas en la ley de corrientes de Kirchhoff.

Versluijs y Smit (1978) y Hoogersvort et al. (1978) han estudiado teórica y experimentalmente la difusión no estacionaria de permeantes no-electrolitos a través de membranas homogéneas para diferentes condiciones experimentales, y siempre en ausencia de flujo de volumen. Utilizando sus datos experimentales, vamos a continuación a incorporar a la red los distintos tipos de condiciones experimentales, así como, utilizando los parámetros empíricos proporcionados por dichos autores (Tabla 1) y el

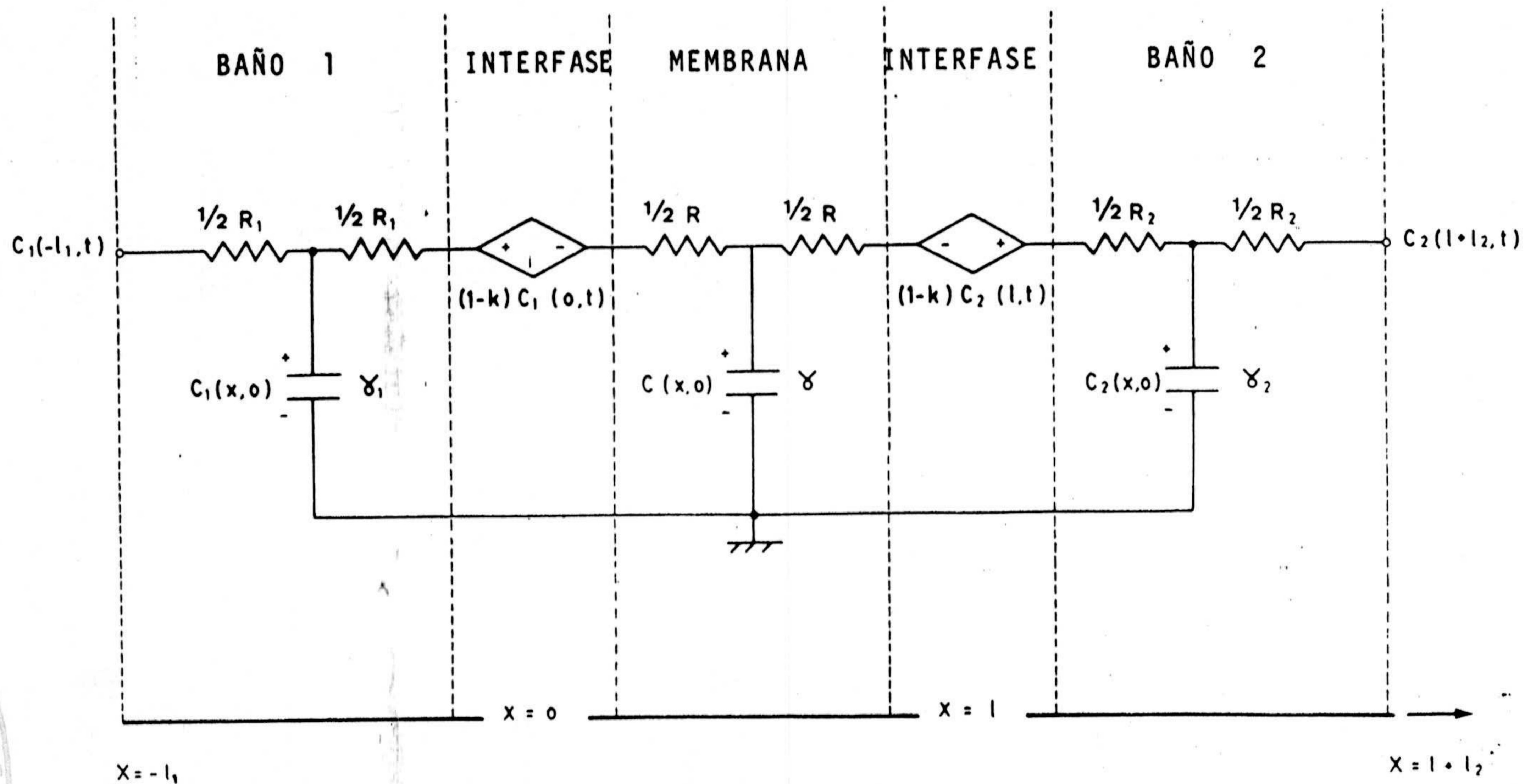


Figura III.8.- Modelo de la difusión no-estacionaria. Sistema baños-membrana.





programa para la simulación de circuitos eléctricos SPICE2, simular los procesos de difusión en tales situaciones.

Parámetro	Símbolo	Unidad	Caso A	Caso B
Volumen del baño 1	$V_1$	$m^3$	--	$2 \cdot 10^{-5}$
" " " 2	$V_2$	$m^3$	--	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Area de la membrana	S	$m^2$	--	$25 \cdot 10^{-4}$
Longitud de los baños	$l_i$ ( $i=1,2$ )	m	$9 \cdot 10^{-4}$	--
Grosor de membrana	l	m	$88,4 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Coeficiente de difu <u>s</u> sión en los baños.	$D_f$	$m^2 \cdot s^{-1}$	$6,95 \cdot 10^{-10}$	--
Coeficiente de difu <u>s</u> sión en membrana.	D	$m^2 \cdot s^{-1}$	$5,24 \cdot 10^{-11}$	$6,38 \cdot 10^{-11}$
Coeficiente de par- tición	k	-	0,68	0,49
Concentración ini- cial de soluto	a	$mol \cdot m^{-3}$	0,96	9,722 ( $kg \cdot m^{-3}$ )

Tabla 1.- Parámetros de membrana. Valores experimentales tomados de Versluijs y Smit (1978) (caso A) y de Hoogervorst et al.(1978) (caso B).

En relación con los baños, distinguiremos entre caso A y caso B. Como caso A consideraremos la situación experimental de la difusión no estacionaria a través de una membrana que separa dos volúmenes iguales de disoluciones no agitadas, y como caso B, cuando la membrana separa dos volúmenes desiguales de disoluciones agitadas.

En el caso A, y de acuerdo con la ecuación (18):

$$\gamma_1 = \gamma_2 \quad (33)$$

y como existe difusión en los baños,

$$R_1 = R_2 \neq 0 \quad (34)$$

Por consiguiente, el modelo de red para el caso A es el que se muestra en la figura 8, con las condiciones (33) y (34).

Igualmente en el caso B, al ser los volúmenes desiguales, también lo serán las capacidades, (ec. 18)

$$\gamma_1 \neq \gamma_2 \quad (35)$$

Por otro lado, al estar las disoluciones agitadas, las concentraciones de los baños serán uniformes y, por lo tanto, la diferencia de concentración entre dos puntos del mismo baño nula. Una caída de potencial nula en las ramas exteriores de la red implica que

$$R_1 = R_2 = 0 \quad (36)$$

De acuerdo con estas condiciones, el modelo de red para el caso B es el mostrado en la figura 9.



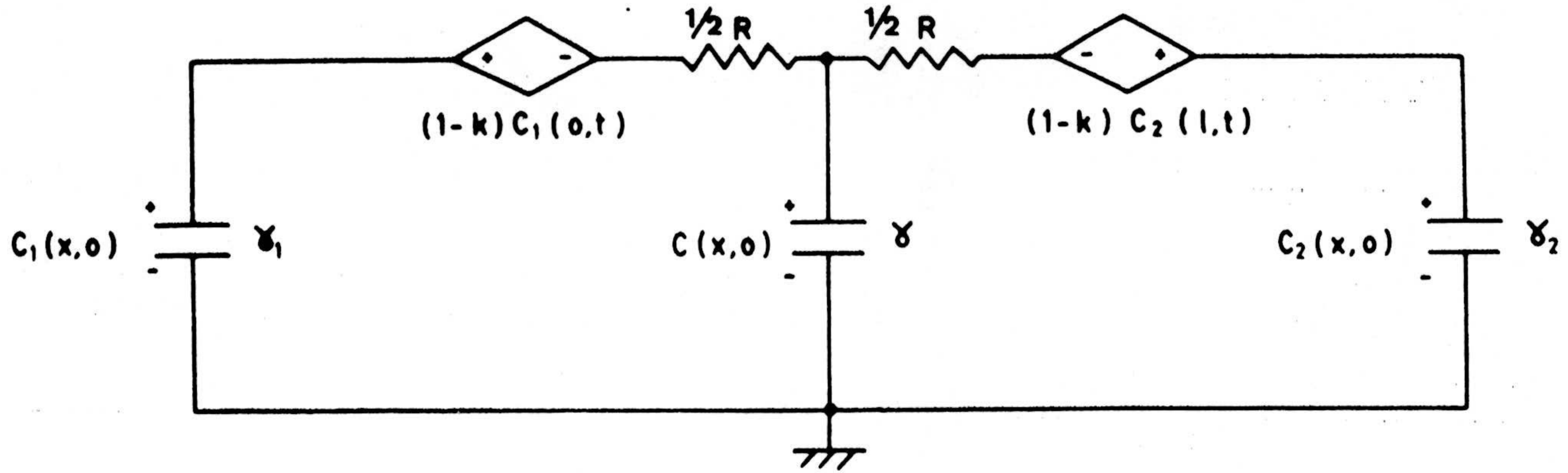


Figura III.9.- Modelo en red. Disoluciones agitadas.

Siguiendo a Versluijs y Smit (1978), se considerarán como condiciones iniciales para las concentraciones de los baños:

$$c_1(x,0) = a \quad - l_1 < x < 0 \quad (37)$$

$$c_2(x,0) = 0 \quad 1 < x < 1+l_2 \quad (38)$$

donde  $a$  representa el valor inicial y uniforme de la región 1.

En relación con la región membrana ( $0 < x < 1$ ), se considerarán tres situaciones experimentales designadas respectivamente por I, II y III, que corresponden a las siguientes especificaciones:

I.- Membrana sin soluto. La membrana está equilibrada con disolvente puro (disolución 2).

$$c(x,0) = 0 \quad (39)$$

II.- Membrana saturada con disolución. La membrana está equilibrada con la disolución 1,

$$c(x,0) = ka \quad (40)$$

III.- Membrana equilibrada, con un perfil de concentración lineal. La membrana es equilibrada con las disoluciones 1 y 2,

$$c(x,0) = ka (1 - x/l) \quad (41)$$

Centrándonos en el caso A con la condición experimental I, vamos a tratar de determinar el número mínimo de subcapas en que podemos suponer dividida cada una de las partes del sistema (baños externos y membrana), para



que nuestro modelo reproduzca con suficiente exactitud la situación física real. El exceder tal número, sin mejorar cuantitativamente de un modo apreciable la respuesta del sistema, implica aumentar de un modo notable el tiempo de computación, tanto más cuanto mayor sea la reticulación.

Como existe difusión, tanto en los baños externos como en la membrana, se habrá de considerar cada una de estas partes del sistema de una forma análoga. Así, dividiendo cada región en  $n = 1, 2, 5, 10$  y  $20$  compartimentos y utilizando los datos de la Tabla 1, se obtienen con el programa SPICE2 (en el Apéndice se muestran algunos de estos listados) las soluciones numéricas para la disminución temporal de la diferencia de concentración a través de la membrana. Al comparar estos resultados con las soluciones matemáticas y datos experimentales de Versluijs y Smit (1978) (figura 10) se observa que son indistinguibles para una reticulación igual o mayor que cinco.

La figura 11 muestra el decrecimiento temporal de la diferencia de concentración de ambos lados de la membrana para las condiciones iniciales I, II y III, curvas obtenidas mediante modelos reticulados con 5 compartimentos, observándose que no existe diferencia entre I y II. Las curvas están en total acuerdo con los resultados de los autores anteriormente citados. El que la curva I, II no corte al eje de ordenadas en 0 para  $t = 0$ , puede explicarse teniendo en cuenta que las condiciones (29, 30) son incompatibles con (39, 40) para  $t = 0$ . De hecho, habría, pues, que prescindir de tal punto.

Para el caso B y las condiciones iniciales I, II y III, se simula la evolución temporal de la diferencia de concentración, mostrándose en la figura 12 los resultados obtenidos. Las curvas están de nuevo superpuestas a las

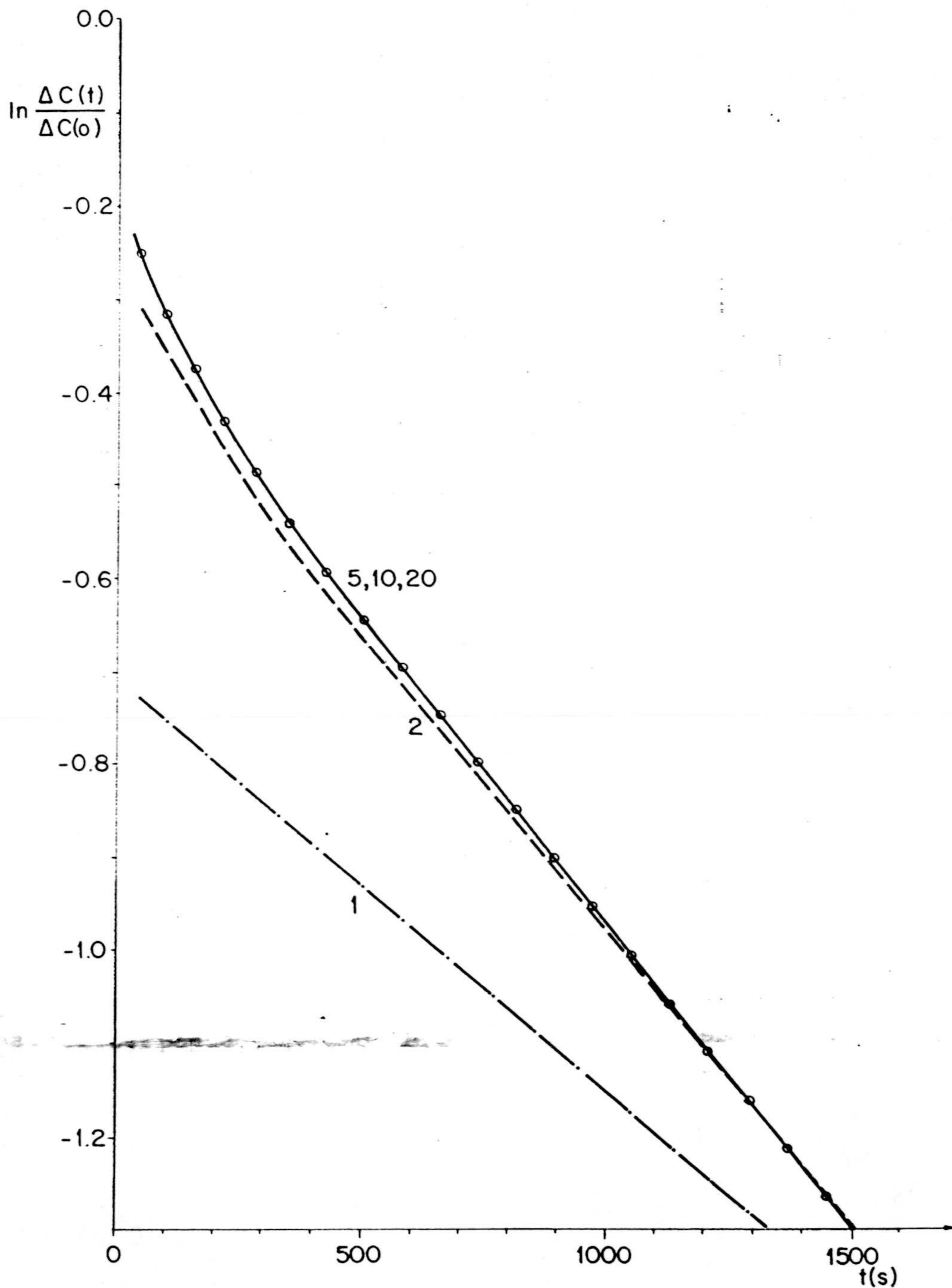


Figura III.10.- Variación temporal de la diferencia de concentración a través de la membrana para una reticulación de las diferentes capas en  $n$  compartimentos:  $n = 1, 2, 5, 10, y 20$ . o resultados de Versluijs y Smit (1978).



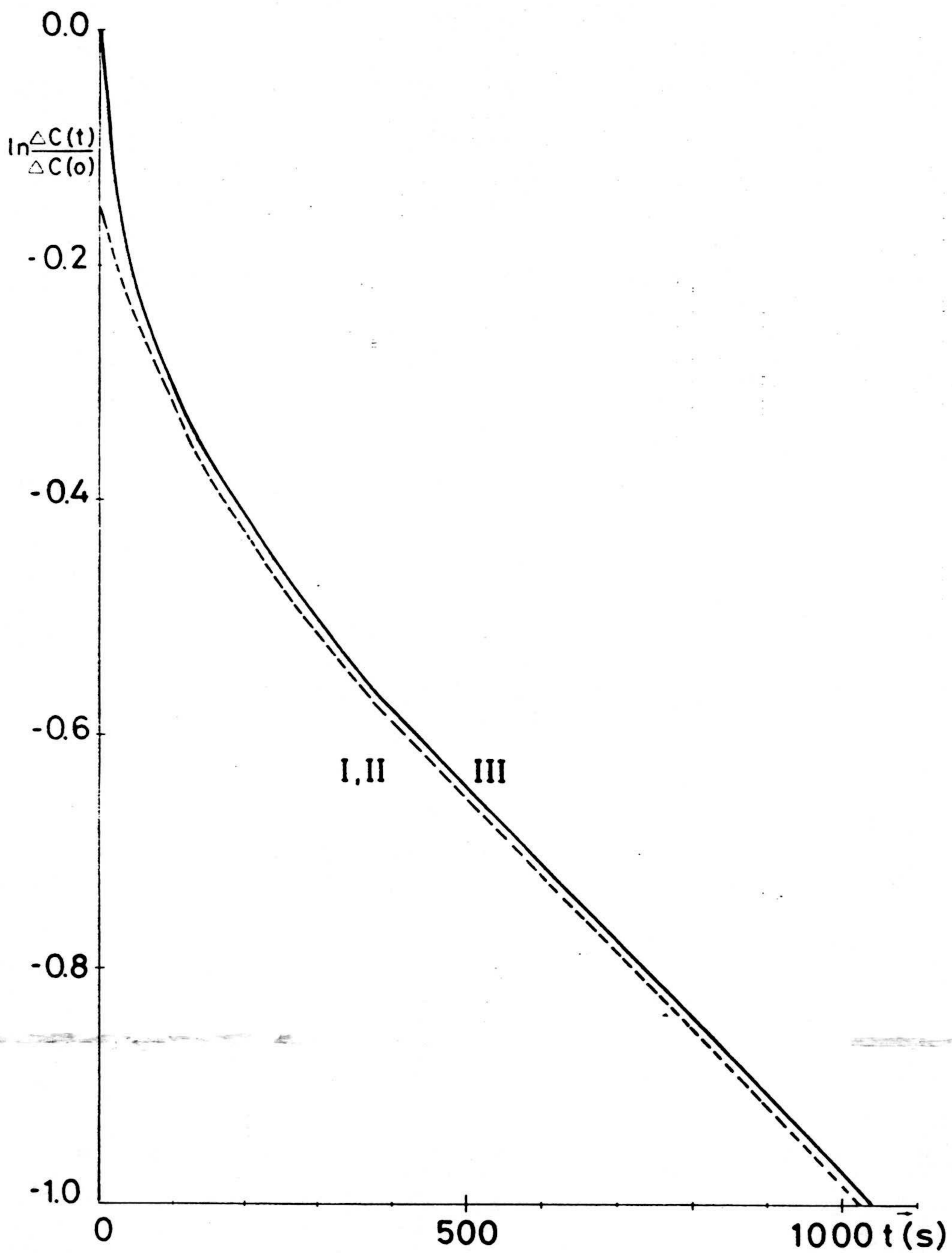


Figura III.11.- Variación temporal de la diferencia de concentración. Condiciones iniciales I, II y III. Volúmenes iguales y disoluciones no agitadas (caso A)

correspondientes, experimentales, de Hoogervorst et al. (1978.a). En el modelo se ha utilizado una reticulación para la membrana de  $n = 5$ , pero no así para los baños externos, al no existir difusión en ellos.

El método de redes no sólo puede proporcionar la diferencia de concentración entre ambos lados de la membrana, sino también permite dar una estimación de la concentración local. Para un modelo multicompartimental, ello nos proporciona un perfil de concentración cuya precisión aumenta con el grado de reticulación. En la figura 13 se representan los perfiles "suavizados" de concentración para diferentes tiempos en el caso A y con las condiciones iniciales I, II y III, para un modelo de 20 compartimentos. Nuestros perfiles y los obtenidos por Hoogervorst et al. (1978.b) son similares, aunque dichos autores los obtengan para volúmenes semiinfinitos de los baños.

**Resumiendo**, los modelos en redes (figuras 8 y 9) que hemos propuesto permiten reproducir los resultados, teóricos y experimentales, de la difusión no-estacionaria a través de membranas homogéneas para diferentes condiciones experimentales. Las condiciones iniciales se introducen directamente en el modelo y se obtiene una gran precisión de los datos simulados con un mínimo de tiempo de CPU y esfuerzo personal.

No queremos terminar este apartado, sin embargo, sin añadir alguna consideración más acerca de la precisión de la simulación en relación con la reticulación del sistema. Como hemos visto anteriormente, la división de la región membrana en  $n$  compartimentos permite aproximar la descripción discreta del sistema a la continua, de forma que al aumentar  $n$  se aumenta la precisión de la respuesta.





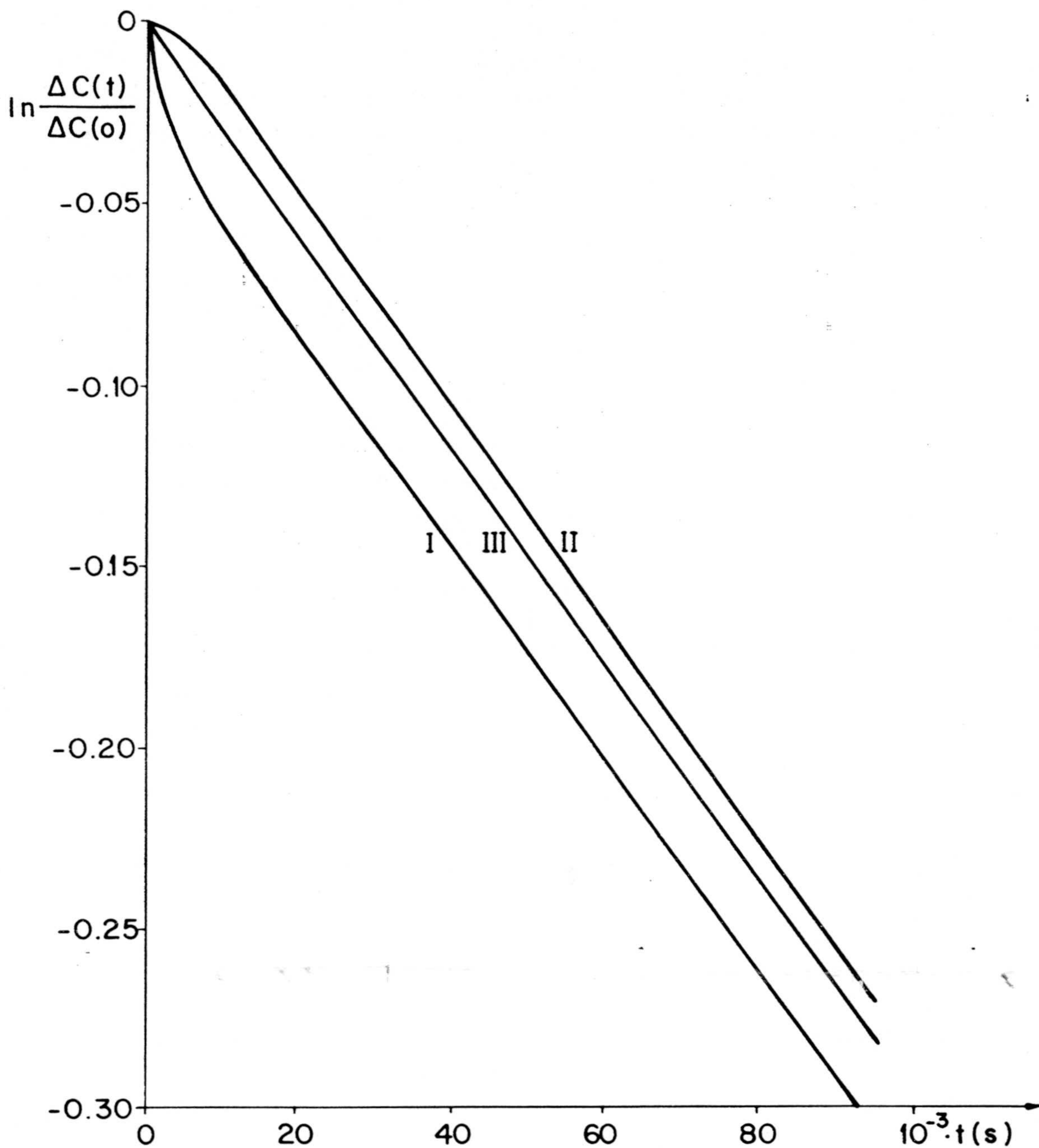


Figura III.12.- Variación temporal de la diferencia de concentración. Condiciones iniciales I, II y III. Volúmenes desiguales y disoluciones agitadas (caso B)

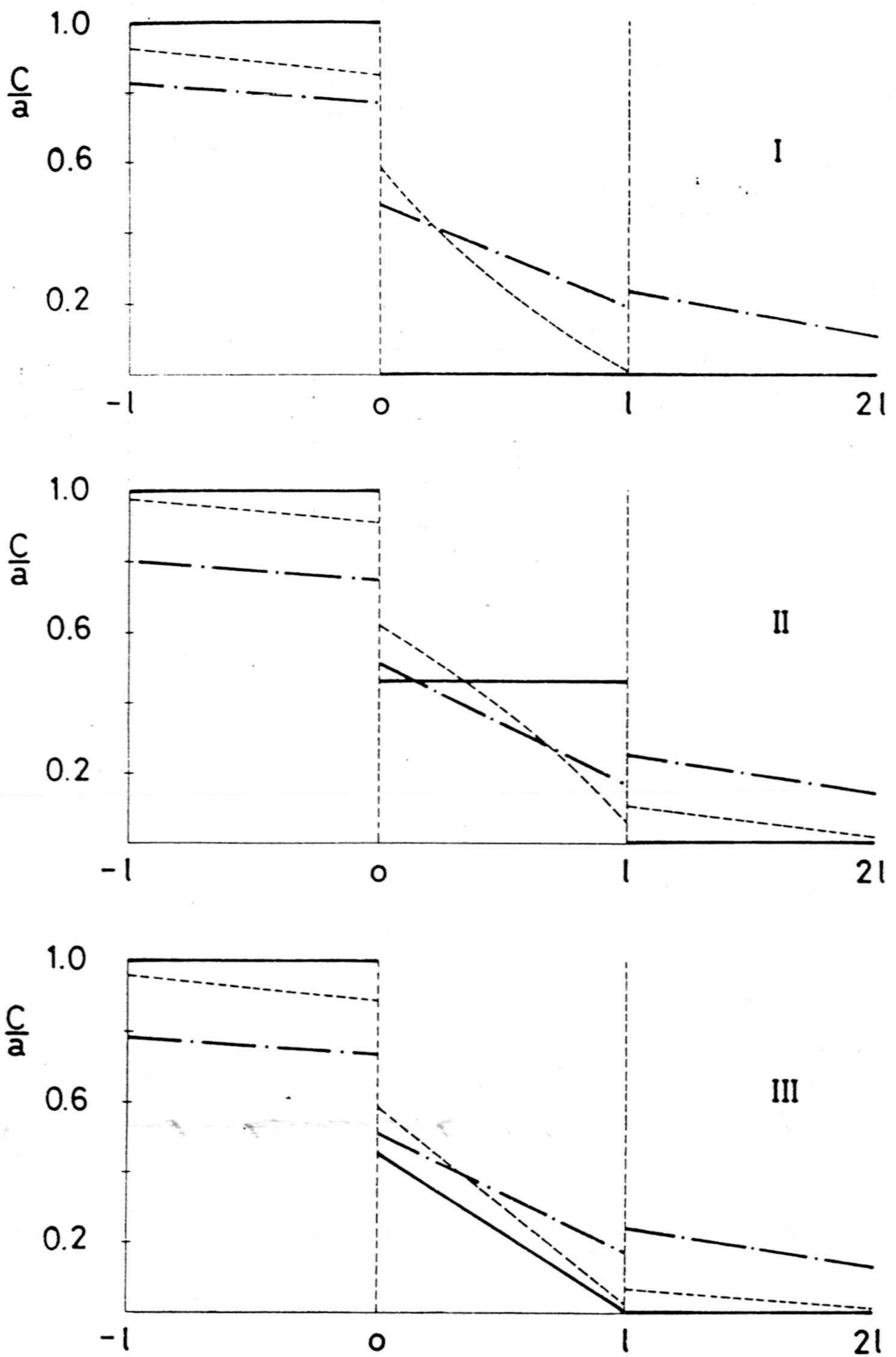


Figura III.13.- Perfiles de concentración en las tres regiones a diferentes tiempos:  
 —  $t = 0$ ; - - -  $t = 30$  s; -.-.  $t = 500$  s. Caso A, y condiciones iniciales I, II y III.



En la figura 14 se muestra la evolución temporal de las diferencias de concentración de los baños, obtenidas a través de la simulación por redes, ahora del caso B, con la condición inicial II para diferentes reticulaciones ( $n=1, 2, 5, 10$  y  $20$ ). Al igual que en la simulación del caso A (figura 10), se obtiene que, a partir de  $n=5$ , los resultados coinciden con los experimentales, en este caso, de Hoogervorst et al.(1978.a). No obstante, hay que hacer notar la menor diferencia, en el caso B que en el caso A, de los resultados de la simulación para  $n=1$  y  $2$  con los experimentales. Todo lo cual parece lógico ya que, desde el punto de vista de la suma de los efectos, en el caso B sólo existe difusión en la región membrana, mientras que en el A la hay también en los baños externos.

Es de suponer, sin embargo, que el grado de reticulación óptimo (como un compromiso entre una mayor precisión de los valores simulados y un menor tiempo de computación) dependa no tanto del número de divisiones como del espesor de las mismas. Para analizar tal circunstancia hemos considerado el caso más simple de tratar, esto es, el B-I, en el que las disoluciones de los baños están bien agitadas e inicialmente la membrana se encuentra libre de soluto. Dadas las condiciones de los baños, en los que no hay difusión, ni el coeficiente de difusión libre ni la profundidad de los baños van a tener ninguna influencia en la precisión de la simulación. Vamos, pues, a analizar la posible relación entre el espesor de la membrana y el grado de reticulación más adecuado, simulando mediante SPICE2 las diferencias de concentración en la membrana para diferentes tiempos, para los valores supuestos,

$$k = 1 \qquad R = 2 \cdot 10^5 \text{ sm}^{-1}$$

y espesores de membrana  $l = 10^{-3} \text{ m}, 10^{-4} \text{ m}$  y  $10^{-5} \text{ m}$ , que

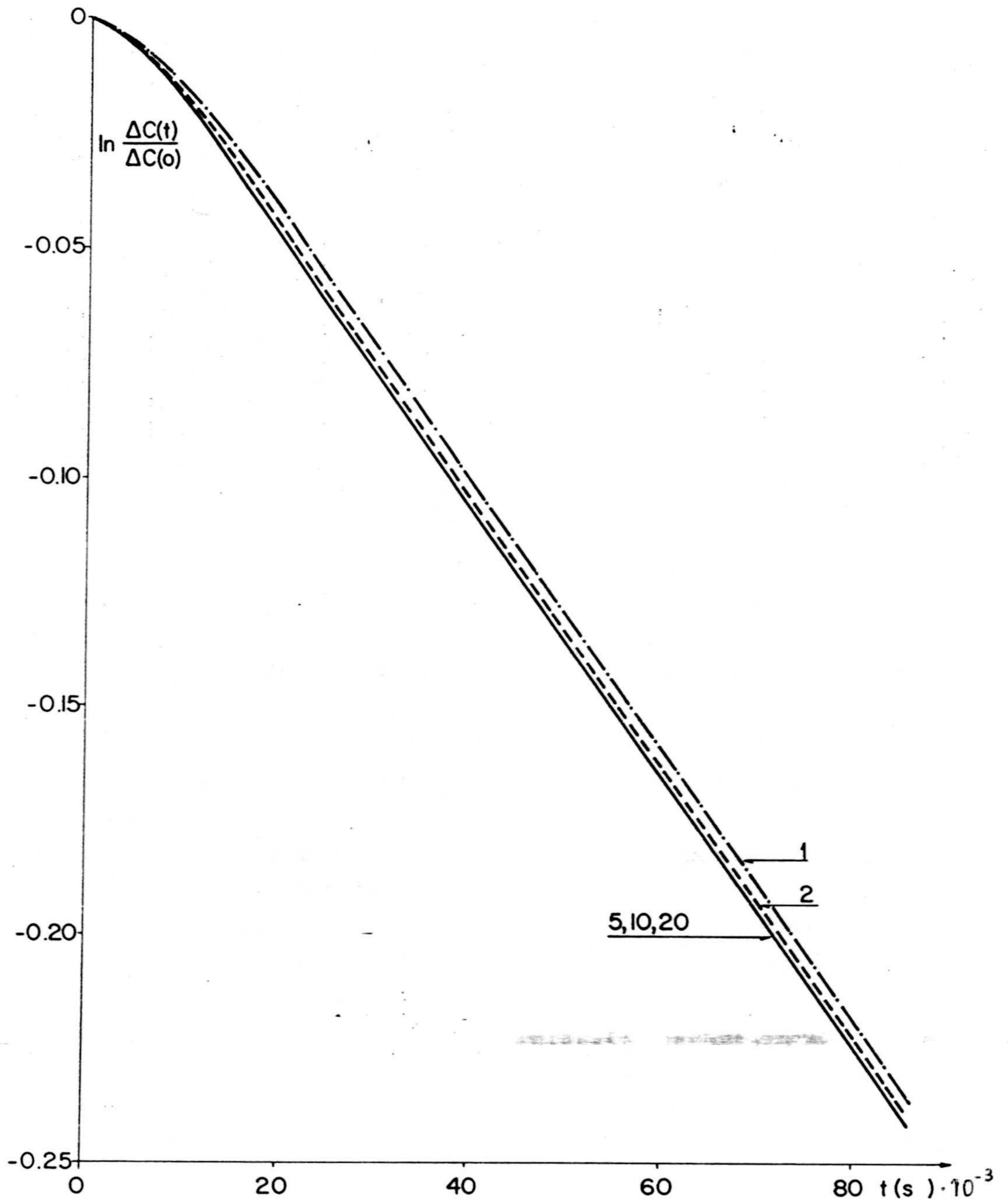


Figura III.14.- Evolución en el tiempo del  $\ln(\Delta c(t)/\Delta c(0))$  para una reticulación de la región membrana en  $n$  compartimentos ( $n = 1, 2, 5, 10$  y  $20$ ). Caso B-II.



corresponden a las tablas 2, 3 y 4 respectivamente. El número de reticulaciones utilizadas ha sido de  $n = 1, 2, 5, 10, 20, 50$  y  $100$ , habiéndose considerado como exactos, a efectos de comparación, los valores correspondientes a  $n = 100$ .

En los resultados que se muestran en dichas Tablas, se aprecia una disminución en el error cometido al transcurrir el tiempo, independientemente del número de divisiones y de la situación que se estudie, es decir, en la evolución temporal se comete el máximo error para tiempos próximos a  $t=0$ . Esto parece lógico, ya que con el aumento de  $t$  nos acercamos al estado estacionario.

En todas las situaciones estudiadas se aprecia cómo el error para tiempos mayores de  $100$  segundos es prácticamente despreciable e independiente del número de divisiones. Como consecuencia, nos vamos a centrar en la zona de máximo error (tiempos  $t=5$  y  $t=20$  s). Las situaciones estudiadas, correspondientes a tres distintos espesores de membrana, nos sirven para demostrar la proporcionalidad existente entre el número de divisiones y el espesor de la membrana, ya que si para obtener un error menor del  $1\%$  se necesita en el primer caso (Tabla 2) una reticulación de  $n=10$ , al disminuir a la décima parte el espesor de la membrana (Tabla 3) con un  $n = 2$  ya se obtiene esta precisión y en el caso de menor grosor (Tabla 4) se consigue para  $n = 1$ , indicativo de que un espesor menor de  $10$  micras (orden de magnitud de las membranas biológicas) no necesita de la subdivisión para simular mediante redes, y prácticamente sin error, el proceso de difusión a través de ellas. Lo anterior es igualmente aplicable a los baños, en el caso, claro es, de que exista difusión en ellos. Es decir, la aproximación es satisfactoria trabajando con elementos de volumen de espesor del orden de  $10^{-5}$  m.

t (s )	n = 1	n = 2	n = 5	n = 10	n = 20	n = 50	n = 100
5	9.513	9.134	8.580	8.466	8.446	8.441	8.439
20	8.191	7.469	7.196	7.181	7.178	7.179	7.177
50	6.067	5.586	5.549	5.547	5.547	5.547	5.547
100	3.678	3.594	3.615	3.618	3.619	3.619	3.619
200	1.353	1.495	1.534	1.539	1.541	1.541	1.541

Tabla III.2.- Valores de  $\Delta c(t)$  para un espesor de membrana de  $l = 10^{-3}$  m.



t (s)	n = 1	n = 2	n = 5	n = 10	n = 20	n = 50	n = 100
5	9.513	9.400	9.369	9.364	9.364	9.363	9.363
20	8.189	8.104	8.084	8.083	8.082	8.081	8.079
50	6.066	6.025	6.016	6.017	6.016	6.015	6.014
100	3.679	3.678	3.679	3.678	3.679	3.678	3.678
200	1.353	1.369	1.374	1.375	1.375	1.375	1.375

III.  
 Tabla 3.- Valores de  $\Delta c(t)$  para un espesor de membrana de  $l = 10^{-4}$  m.

t (s )	n = 1	n = 2	n = 5	n = 10	n = 20	n = 50	n = 100
5	9.513	9.501	9.498	9.498	9.498	9.498	9.498
20	8.191	8.182	8.179	8.180	8.178	8.177	8.178
50	6.067	6.063	6.062	6.062	6.061	6.060	6.061
100	3.678	3.678	3.678	3.678	3.679	3.679	3.679
200	1.353	1.355	1.355	1.355	1.355	1.355	1.355

Tabla III.4.- Valores de  $\Delta c(t)$  para un espesor de membrana de  $l = 10^{-5}$  m.



### III.2.3.- Efecto de la variación de los parámetros del sistema

La variación de los parámetros del sistema lógicamente afectará su respuesta en el proceso de difusión. Tales variaciones determinarán, en general, modificaciones en las resistencias y condensadores del modelo que, de acuerdo con las ecuaciones (15) y (18) vendrán determinadas por cambios en la profundidad de los baños y espesor de la membrana (manteniendo la superficie constante) y en los coeficientes de difusión. Estos cambios, por otra parte, pueden relacionarse con el mantenimiento de concentraciones constantes en ambos lados de la membrana o con el estado de agitación de las disoluciones en los baños, como veremos a continuación.

#### A) Coeficiente de difusión libre.

Un coeficiente de difusión libre en la disolución,  $D_f$ , infinito, daría lugar a resistencias,  $R_1$  y  $R_2$ , nulas, reduciéndose la red de la figura 8 a la de la figura 9, correspondiente a disoluciones agitadas. La variación de tal coeficiente, pues, puede conectarse con el grado de agitación en los baños, efecto que nos proponemos estudiar.

Si resolvemos por los métodos clásicos de la teoría de circuitos las redes representativas de las situaciones experimentales de baños agitados (figura 9) y no agitados (figura 8), se obtiene que la variación temporal de la diferencia de concentración es de tipo exponencial decreciente y que, suponiendo los baños y disoluciones externas iguales ( $R_1 = R_2$  y  $\gamma_1 = \gamma_2$ ) viene dada por:

Baños agitados,

$$\Delta c(t) = \Delta c(0) \exp(-t/\tau_a) \quad (42)$$

donde la constante de tiempo es:

$$\tau_a = \gamma_1 R / 2k \quad (43)$$

Baños no agitados,

$$\Delta c(t) = (\Delta c(0) R / (R + R_1)) \exp(-t/\tau_n) \quad (44)$$

donde ahora la constante de tiempo toma el valor:

$$\tau_n = \gamma_1 / 2k(R + R_1) \quad (45)$$

Tales ecuaciones corresponden a una reticulación  $n = 1$ . En nuestro caso, dado que la resolución analítica de la red se complica enormemente con el aumento del número  $n$  de reticulaciones y, además, al ser los espesores de la membrana y profundidad de los baños ( $88,4 \cdot 10^{-6}$  m y  $9 \cdot 10^{-4}$  m, respectivamente) no excesivamente elevados, se resuelve a continuación la red de la figura 8, para una reticulación de  $n = 2$  de los baños externos y  $n = 1$  para la membrana, obteniendo en consecuencia una aproximación bastante aceptable, según todo lo anteriormente indicado, a la solución real.

La resolución del circuito se realiza por el método de las transformadas de Laplace. Para simplificar, hacemos en primer lugar el equivalente en Thevenin de las subredes representativas de los baños externos, resultando la red equivalente global mostrada en la figura 15, y en la que, con la suposición anterior (baños y disoluciones externas iguales) la impedancia  $Z$  viene dada por:



$$Z^{-1} = (\gamma_1 s/2) (1 + (1 + R_1 \gamma_1 s/4)^{-1}) \quad (46)$$

siendo  $s$  la variable compleja.

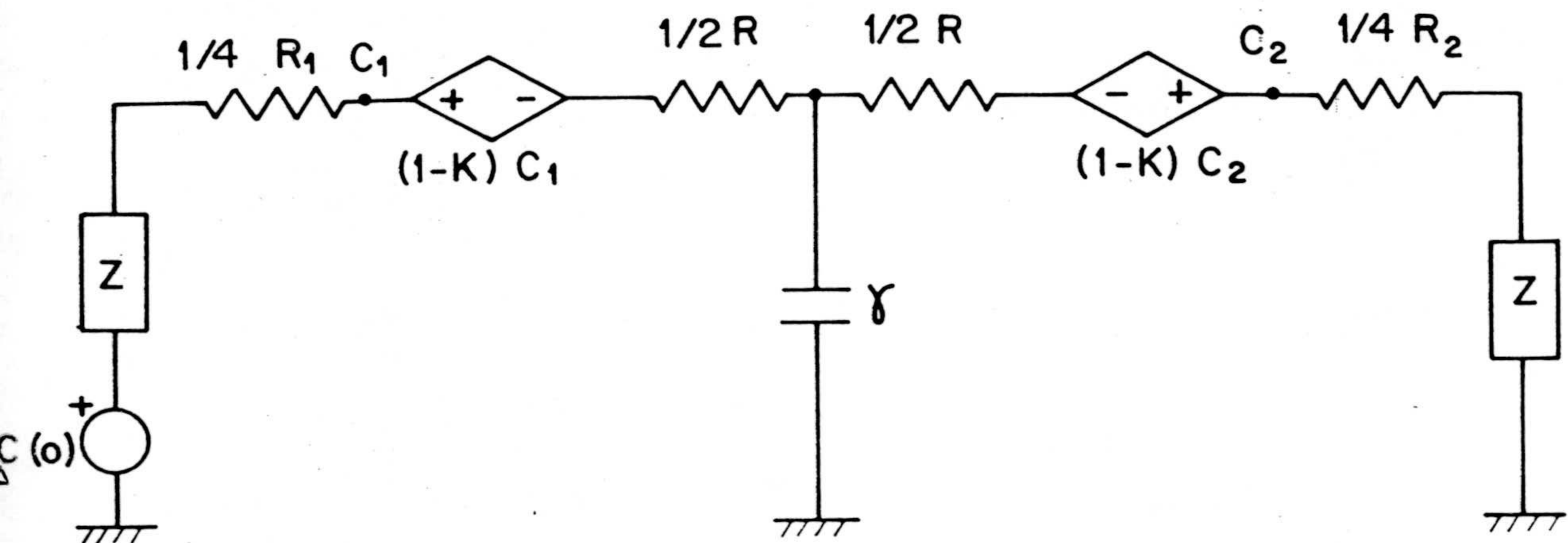


Figura III.15

Resolviendo la red de la figura 15, se obtiene que:

$$c_1(s) - c_2(s) = \frac{A(s+C)}{s^2 + s(C+B) + CB/2} = \frac{A(s+C)}{(s+p)(s+q)} \quad (47)$$

donde  $A = \Delta c(0) R (R + kR_1/2)^{-1}$

$$B = 8k / \gamma_1 (2R + kR_1)$$

$$p = (C+B + (C^2 + B^2)^{1/2})/2$$

$$C = 8/R_1 \gamma_1$$

$$q = (C+B - (C^2 + B^2)^{1/2})/2$$

(48)

para el caso en que  $R$  sea mayor que  $R_1$ , y  $k < 1$  como es el

que nos ocupa, podemos hacer la siguiente aproximación:

como  $C/B = 1 + 2R/kR_1$   
 resulta que  $B^2 \ll C^2$ , luego

$$p = (C + B + C)/2 = C + B/2 \quad (49)$$

$$q = (C + B - C)/2 = B/2 \quad (50)$$

así pues,  $p = C + q$ .

Realizando la transformada inversa de Laplace y sustituyendo los valores dados en (49) y (50) se obtiene que la variación en el tiempo de la diferencia de concentraciones en los extremos de la membrana viene dada por:

$$\Delta c(t) = \frac{R \cdot \Delta c(0)}{2k R_{eq}} (1 - (R_1/8R_{eq})(1 + \exp(-t/\tau_1))) \exp(-t/\tau) \quad (51)$$

siendo

$$R_{eq} = R/2k + R_1/4, \text{ y las constantes de tiempo:}$$

$$\tau_1 = 1/C = R_1 \gamma_1 / 8 \quad (52)$$

$$\tau = 1/q = R_{eq} \gamma_1 = \tau_a + 2 \tau_1 \quad (53)$$

Si se quiere representar la variación temporal del  $\ln(\Delta c/\Delta c(0))$ , directamente de (42) y (51):

$$\text{Baños agitados: } \ln(\Delta c(t)/\Delta c(0)) = -t/\tau_a \quad (54)$$

$$\text{Baños no agitados: } \ln(\Delta c(t)/\Delta c(0)) = -t/\tau + \ln f(t) \quad (55)$$

donde  $f(t)$  es de tipo exponencial. A partir de un tiempo





determinado, concretamente cuando  $\exp(-t/\tau_1) \rightarrow 0$ , que corresponde a tiempos mayores de  $4\tau_1$ , la curva (55) se aproxima a una recta de pendiente  $-1/\tau$ .

En la figura 16 se muestran los resultados de la simulación de las dos situaciones (agitación y no agitación) de los baños, así como la influencia en el  $\ln(\Delta c(t)/\Delta c(0))$  del grado de agitación, lo que se consigue variando el coeficiente de difusión libre en la disolución  $D_f$ . De esa forma, una disminución de  $D_f$  a la mitad o a la quinta parte, como se muestra en la figura 16, sería equivalente a una reducción de la agitación, lo que traducido al lenguaje de redes, implica un aumento de la resistencia a la difusión en la disolución,  $R_i$  ( $i=1,2$ ). Este aumento de  $R_i$  lleva consigo un incremento de  $\tau_1$  y  $\tau$  (ec. (52 y 53)) produciendo, por una parte, un aumento en el tiempo en que existe ausencia de linealidad de la curva, y por otra, una disminución de la pendiente de la recta,  $-1/\tau$ , efectos que claramente quedan reflejados en la mencionada figura. También se muestra cómo el  $\ln(\Delta c/\Delta c(0))$  decrece más rápidamente en las situaciones no agitadas que en las agitadas. No obstante, esta tendencia disminuye conforme aumenta el tiempo y después de alrededor de los 300 segundos ocurre lo contrario, y la pendiente de la curva en la situación agitada es mayor que para las no agitadas ( $\tau > \tau_a$ ).

Como puntualizan Versluijs y Smit (1978), ésto tiene una explicación clara. Con las disoluciones externas sin agitar, son dos los fenómenos que contribuyen al valor de la concentración en  $x=0$ : permeación a través de la membrana con un efecto de disminución sobre  $c_1(0,t)$ , y difusión libre en el baño externo hacia  $x=0$  con el consiguiente efecto de aumentar  $c_1(0,t)$ . Análogamente, la permeación a través de la membrana hace que  $c_2(1,t)$  aumente, mientras que la difusión libre desde  $x=1$  hace que disminuya.

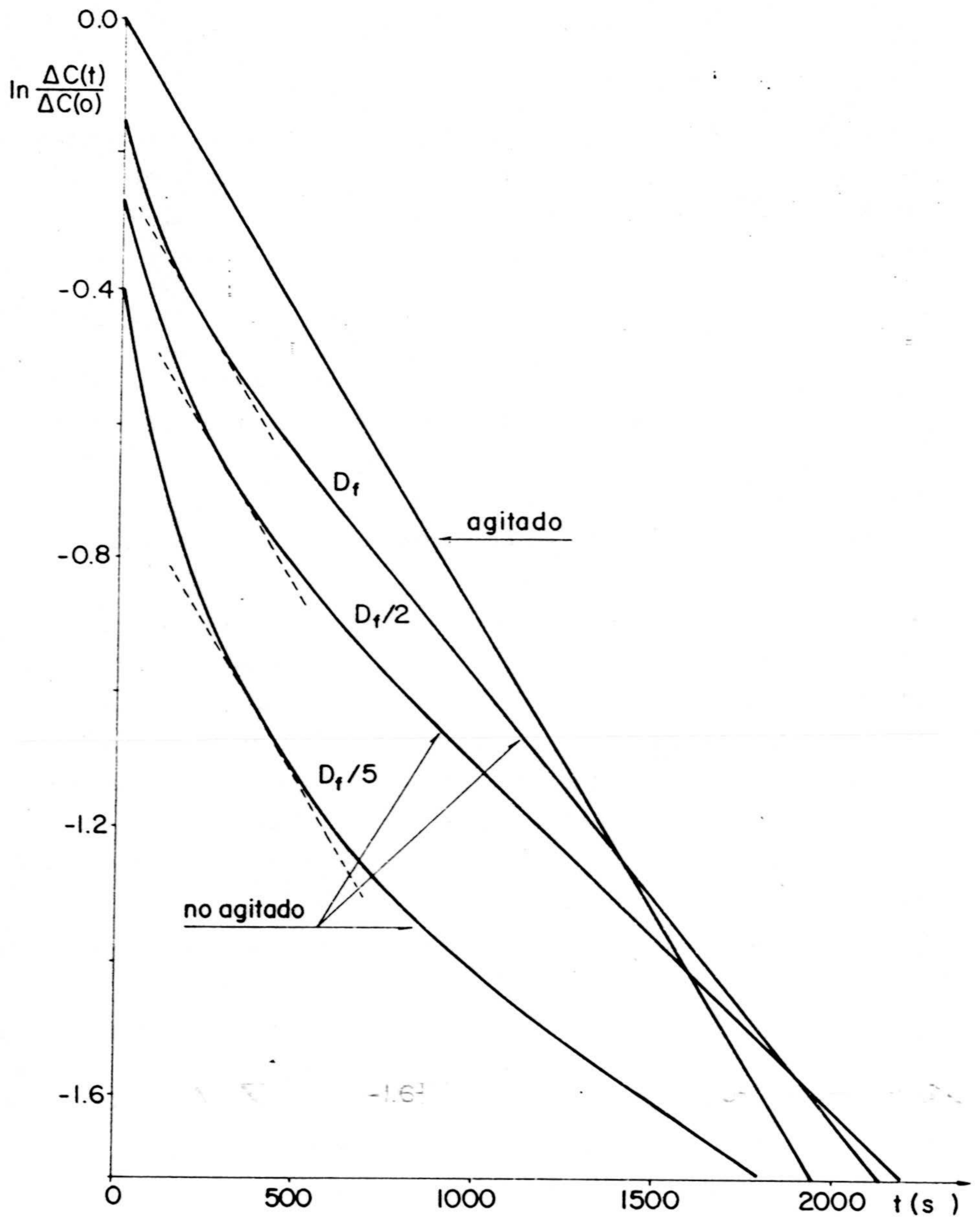


Figura III.16.- Variación temporal de la diferencia de concentración a través de la membrana para baños agitados y no agitados.



A valores de tiempo suficientemente pequeños, predomina la permeación sobre la difusión libre, ya que hay un considerable gradiente de concentración en la membrana, mientras que en los baños externos la concentración es uniforme. Consecuentemente, aparecerá una disminución de soluto en  $x=0$  y una acumulación en  $x=1$ , dando lugar a una caída inicial más rápida de la variación temporal de  $\Delta c$ , evidenciada en las curvas.

Con las disoluciones externas bien agitadas, el cambio en la concentración de soluto afectará por igual a toda la región del baño  $l_1$ . Como resultado, la línea en este caso tiene pendiente menor que las pendientes, en el origen, de las curvas anteriormente mencionadas.

Una vez se establezcan gradientes de concentración en las disoluciones externas cuando éstas no están agitadas, el efecto de difusión libre se hace más patente y llega a igualar al efecto de la permeación. En ese instante, las pendientes de las curvas en los casos de agitación y no agitación de las disoluciones se igualan (alrededor de 200 s para  $D_f$ , 300 s para  $D_f/2$  y 400 s para  $D_f/5$ ). En pasos sucesivos del proceso, las concentraciones  $c_1(0,t)$  y  $c_2(1,t)$  se aproximan a los valores medios de las concentraciones en los baños externos 1 y 2, respectivamente. En otras palabras, la disminución o "caída" en  $x = 0$  es gradualmente compensada y la acumulación desaparece. Esto retrasa la disminución temporal de la diferencia de concentración, lo que se refleja en una pendiente más pequeña en el caso de disoluciones no agitadas que en las agitadas, después de transcurrido este tiempo.

Para valores de tiempo suficientemente grandes, todas las curvas muestran un comportamiento lineal, siendo las pendientes el inverso del tiempo característico,  $\tau$ . En



el caso de agitación, este tiempo característico toma el valor más pequeño ( $\tau = \tau_a$ ).

En la figura 17, y con el fin de complementar el estudio sobre el efecto del grado de agitación, se representan los perfiles de concentración después de transcurrido  $t=300$  s para el rango completo de  $-l_1 < x < l+l_2$ , para el caso A y la condición inicial III, con diferentes valores del parámetro de transporte adimensional  $r$ , definido como:

$$r = k (D_f/D)^{\frac{1}{2}} \quad (56)$$

y en el que se ha mantenido constante  $k$  y  $D$ . Esta figura, que concuerda totalmente con la calculada teóricamente por Versluijs y Smit (1978), muestra que, en las proximidades de los límites de la membrana, los cambios de las concentraciones de las soluciones externas son mayores en las situaciones desagitadas con  $r=0.19$ , que con  $r=0.01$  la cual está próxima a la situación de agitación.

B) Coeficiente de Difusión  $D$  y espesor de la membrana  $l$ .-

Al variar  $D$  modificamos  $R$  (ec. 15) aumentando o disminuyendo con ello la pendiente de la curva, tanto en la situación de agitación como de no agitación (ec. 43 y 45), obteniéndose, por consiguiente, idénticas curvas, pero en diferentes escalas de tiempo para los distintos coeficientes de difusión.

Igual ocurre al variar únicamente el espesor de la membrana, ya que este parámetro sólo afecta a la pendiente de la curva representativa del decrecimiento temporal de  $\Delta c(t)$ .



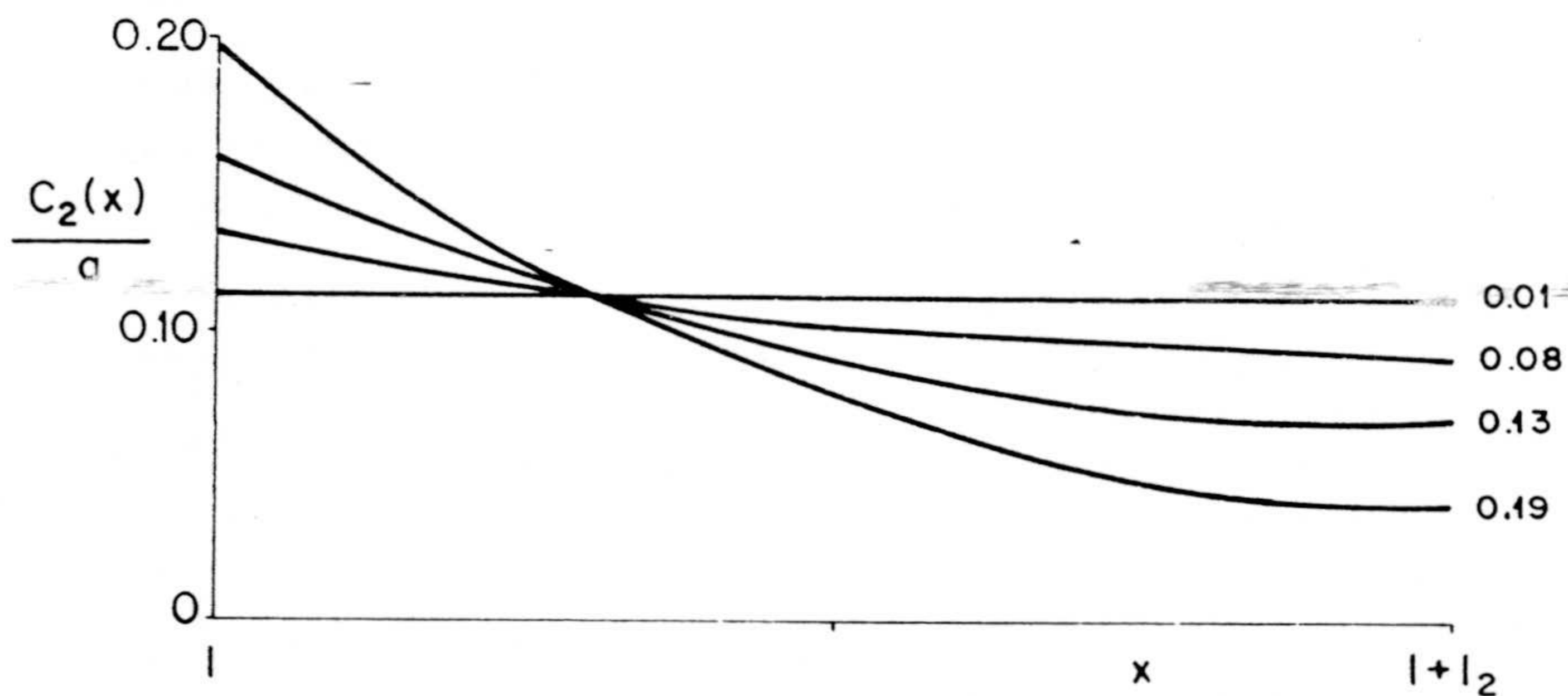
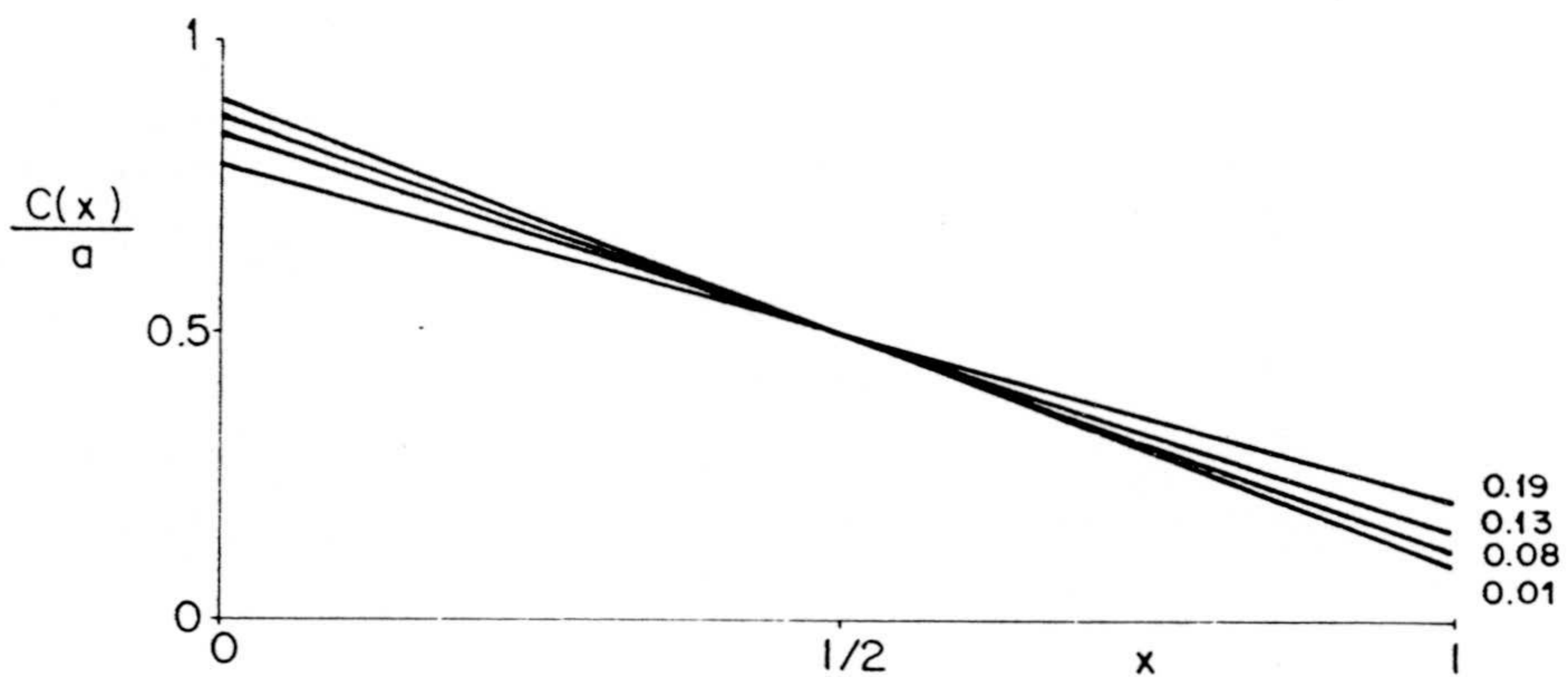
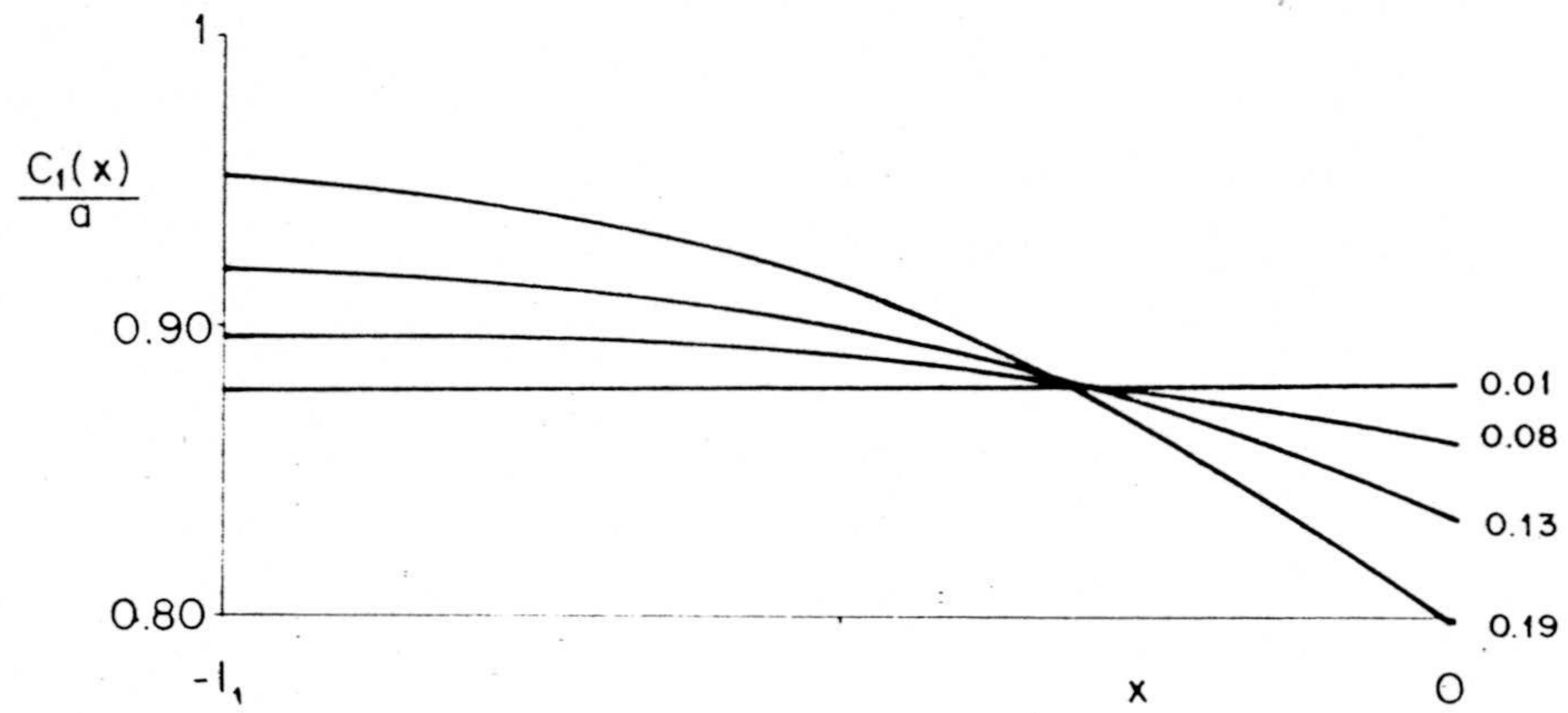


Figura III.17.- Perfiles de concentración en las diferentes regiones después de transcurrido un tiempo  $t = 300$  s. Caso A, con condición inicial III, y valores de  $r = 0.01, 0.08, 0.13$  y  $0.19$ .

### C) Volumen de los baños externos

En cualquier proceso experimental de difusión, en un sistema cerrado y en el régimen transitorio, la concentración en ambos lados de la membrana varía continuamente en el tiempo. Es de esperar que tal variación sea tanto menor cuanto mayor sea el volumen de los baños, de modo que, en la situación teórica de volúmenes infinitos, las concentraciones permanecerían constantes e iguales a los valores iniciales.

Lo que ahora nos proponemos es analizar tal efecto, determinando la influencia que el aumento de volumen de los baños tiene sobre la variación de concentración. Para ello hemos considerado el caso A-III, y el modelo de red representativo de tal proceso (figura 8). Si se designa por  $V_i$  la relación volumen baño/volumen membrana, hemos realizado la simulación para  $V_i$  igual a  $V_0$ ,  $2V_0$ ,  $4V_0$  y  $10V_0$ , siendo  $V_0$  el valor de referencia elegido de acuerdo con los datos de la Tabla 1, es decir,

$$V_0 = 900 \cdot 10^{-6} \text{ m} / 88,4 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 10$$

y manteniendo constante el volumen de la membrana.

La reticulación utilizada en el primer caso,  $V_i = V_0$ , es la de  $n = 5$ , tanto en los baños como en la membrana. Si la precisión así conseguida quiere mantenerse en las simulaciones para los restantes valores de  $V_i$ , se tendrá que incrementar la reticulación de los baños proporcionalmente al aumento de éstos. Por ello, en cada caso ( $V_0$ ,  $2V_0$ ,  $4V_0$ ,  $10V_0$ ) se realiza, respectivamente, una subdivisión de los baños correspondientes a  $n = 5, 10, 20, 50$ .

En la figura 18 se muestran los resultados de la



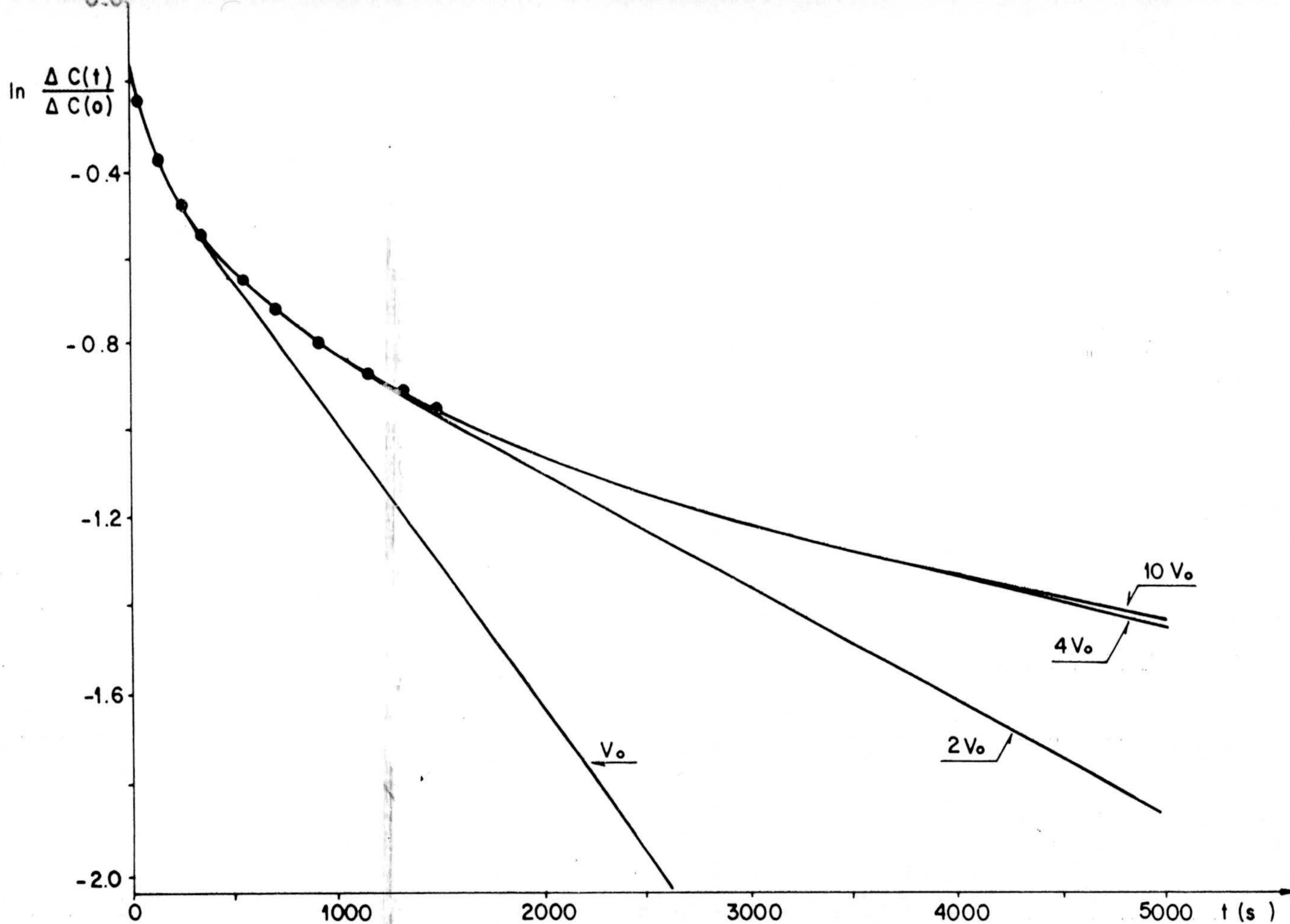


Figura III.18.- Evolución temporal del  $\ln(\Delta c(t)/\Delta c(0))$  para diferentes valores de  $V_i$  ( $V_0$ ,  $2V_0$ ,  $4V_0$  y  $10V_0$ ) manteniendo constante el volumen de la membrana. Caso A-III. ● resultados matemáticos dados por Versluijs y Smit (1978) para baños semiinfinitos.

variación temporal de  $\ln(\Delta c / \Delta c(0))$  para los diferentes valores de  $V_i$  considerados. Después de una zona curva, los gráficos indican un comportamiento lineal, siendo la pendiente tanto menor cuanto mayor es  $V_i$ , mostrando una tendencia, en el límite, al caso ideal de concentraciones constantes. Las diferencias entre las curvas se reducen drásticamente con el aumento de  $V_i$ , aumentando, el intervalo en que se hallan superpuestas. El tramo común de las curvas  $4V_0$  y  $10V_0$  coincide con los resultados proporcionados por Versluijs y Smit (1978) para  $t \leq 1500s$ , al resolver las ecuaciones diferenciales en el caso de volúmenes semiinfinitos ( $l_1, l_2 \rightarrow \infty$ ). La tendencia límite que indica la figura 18, implicaría, en cualquier caso, que de aproximarnos a unas concentraciones sensiblemente constantes, éstas se alcanzarían para valores inferiores a los iniciales.

Así mismo, Hoogervorst et al. (1978.b) han estudiado teórica y experimentalmente el proceso de difusión no estacionaria a través de membranas homogéneas considerando volúmenes externos semiinfinitos. No obstante, para la práctica experimental, utilizan un osmómetro electrónico de baños externos lógicamente finitos, de modo que, con el objeto de comparar los datos teóricos con los experimentales, emplean macromoléculas en las experiencias. Debido a la lenta difusión de las macromoléculas utilizadas en sus experimentos, pueden elegir, por un lado, tiempos de medida suficientemente grandes para la determinación exacta de los parámetros, y por otro, lo suficientemente pequeños para desprestigiar la influencia de las dimensiones finitas de los baños.

En este caso, la disminución de ambos coeficientes de difusión,  $D$  y  $D_f$ , produce un efecto análogo al incremento de volumen de los baños sobre las constantes de tiempo  $\tau_1$  y



$\tau$  (ec. 52 y 53), aumentándolas, por incrementarse asimismo las resistencias de los baños y de la membrana,  $R_1$  y  $R$ . Las curvas de la variación del  $\ln (\Delta c / \Delta c(0))$  tendrán, pues, un comportamiento similar a las mostradas en la figura 18.

### III.3.- DIFUSION NO ESTACIONARIA EN MEMBRANAS NO HOMOGENEAS

Muchas de las membranas utilizadas en procesos técnicos no pueden ser consideradas como homogéneas, sino que tienen una estructura laminada, determinando un comportamiento anisótropo.

La anisotropía de una membrana queda reflejada de alguna forma en la dependencia espacial de los coeficientes de transporte en la dirección  $x$  del mismo. Según Versluijs y Smit (1981), pueden distinguirse dos causas principales de anisotropía: la primera son los denominados efectos estructurales, como el que el componente membrana no tenga una distribución uniforme, o que la interacción química del componente membrana con la solución no sea igual en todos sus puntos. Una segunda causa de anisotropía es que el comportamiento de la membrana dependa de las condiciones externas, como es, por ejemplo, que los coeficientes de transporte dependan de la concentración (Zelman (1978)). Este último caso hace muy complicado el estudio del sistema, por la necesidad de una información muy explícita de la dependencia de esos coeficientes con la concentración. Por ello, en lo que sigue nos referiremos sólo a membranas cuya heterogeneidad dependa únicamente de causas estructurales, concretamente cuando la membrana no tenga una distribución uniforme, originando así variaciones en los coeficientes de transporte, como ocurre en el caso de las membranas multicapas.



Un ejemplo de medio lineal no homogéneo es la membrana de acetato de celulosa modificada, introducida por Loeb y Sourivajan (1962), consistente en una película muy delgada, que determina las propiedades selectivas, y una capa porosa que la soporta.

El comportamiento en el estado estacionario de estas membranas con estructura laminada, y que reciben el nombre de membranas multicapas, ha sido ampliamente analizado (Kedem y Katchalsky (1963.c), Spiegler y Kedem (1966), Versluijs y Smit (1981)). Sin embargo, pocos estudios se han hecho en situación no estacionaria, a causa de que la heterogeneidad de la membrana complica enormemente la resolución matemática de las ecuaciones diferenciales de difusión, necesarias para la descripción del proceso de transporte (Versluijs y Smit (1982)).

Nuestro propósito va a ser, pues, tratar de estudiar mediante termodinámica de redes el proceso de transporte a través de membranas multicapas, al igual que se ha hecho en apartados anteriores para membranas homogéneas.

### III.3.1.- Modelo en red de la difusión no estacionaria en membranas multicapas

Establecido el modelo en red para la difusión no estacionaria en membranas homogéneas, el siguiente paso será hacerlo para el tipo más sencillo de membranas heterogéneas, las membranas doble-capa.

El sistema que se va a considerar es idéntico al de apartados anteriores (dos baños externos, separados por una membrana) por lo que si el líquido está en reposo



( $J_v = 0$ ), la difusión no estacionaria de soluto vendrá descrita por las ecuaciones (24), (25) y (26) anteriores. No obstante, en este caso, la región membrana es un medio heterogéneo; concretamente se considera un tipo de membrana asimétrica compuesta de dos capas homogéneas consecutivas, a y b, con espesores respectivos  $l_a$  y  $l_b$  ( $l_b = l - l_a$ ).

Como puntualizan Kedem y Katchalsky (1963.c), tales membranas compuestas pueden verse como dos elementos de membranas homogéneas acopladas en serie a través de una disolución imaginaria que está en equilibrio local con ambos elementos, lo que permite dar cuenta de la discontinuidad de los parámetros de transporte en  $x = l_a$ . La concentración de esta disolución,  $c_i$ , puede relacionarse directamente con las concentraciones de las disoluciones externas,  $c_1$  y  $c_2$ , a través de los coeficientes de partición:

$$k_a = c(0,t)/c_1(0,t) = c(l_{a-},t)/c_i \quad (57)$$

$$k_b = c(l_{a+},t)/c_i = c(l,t)/c_2(l,t) \quad (58)$$

donde, con los signos + y -, nos referimos a la aproximación por la derecha o por la izquierda, respectivamente. Esto, junto con las condiciones de continuidad de los flujos en las interfases y la ausencia de flujo material a través de los límites externos, completa la descripción del proceso de difusión no estacionaria en el sistema.

Pasemos a obtener la red representativa de la difusión en ese sistema. Este consta de cuatro fases, como se ha indicado anteriormente, y tres interfases, por lo que son necesarias seis concentraciones ( $c_1(0,t)$ ,  $c(0,t)$ ,  $c(l_a,t)$ ,  $c_i$ ,  $c(l,t)$  y  $c_2(l,t)$ ) para su representación. Estas concentraciones están relacionadas a través de las ecuaciones (57) y (58), lo que permite considerar sólo tres



concentraciones independientes, eligiendo para ello,  $c_1(0,t)$ ,  $c_i$  y  $c_2(1,t)$ .

Nuevamente, cada fase será representada por el modelo en red de la figura 6 pero cada una caracterizada por sus propias resistencia, capacidad y concentración local. El modelo en red global del sistema se muestra en la figura 19, en la que claramente se aprecia como con la conexión en serie de las diferentes fases satisfacemos la condición de continuidad de los flujos, mientras que la red abierta en sus extremos es indicativa de la ausencia de flujo de materia en los límites externos del sistema.

Como indicamos al tratar membranas homogéneas, las ecuaciones (57) y (58) pueden ser sintetizadas, desde el punto de vista del modelado por redes, a través de fuentes de tensión controladas por tensión. De esa forma, cada interfase estará asociada a una fuente controlada que será la analogía, en el lenguaje de redes, de tal interfase física.

De las ecuaciones (57) y (58) es fácil ver que las respectivas salidas de esas fuentes controladas son:

$$(1 - k_a) c_1(0,t), (k_a - k) c_i(t) \text{ y } (1 - k_b) c_2(1,t).$$

Tales fuentes, sin embargo, pueden ser suprimidas del modelo si se trabaja con una variable, que Versluijs y Smit (1981) llaman actividad del soluto en la membrana,  $a(x)$ , (cuya denominación seguiremos utilizando en este trabajo) definida como:

$$a(x) = c(x) / k(x) \quad (59)$$

De (57), (58) y (59) vemos que  $a(0)$ ,  $a(1_a)$  y  $a(1)$  coinciden





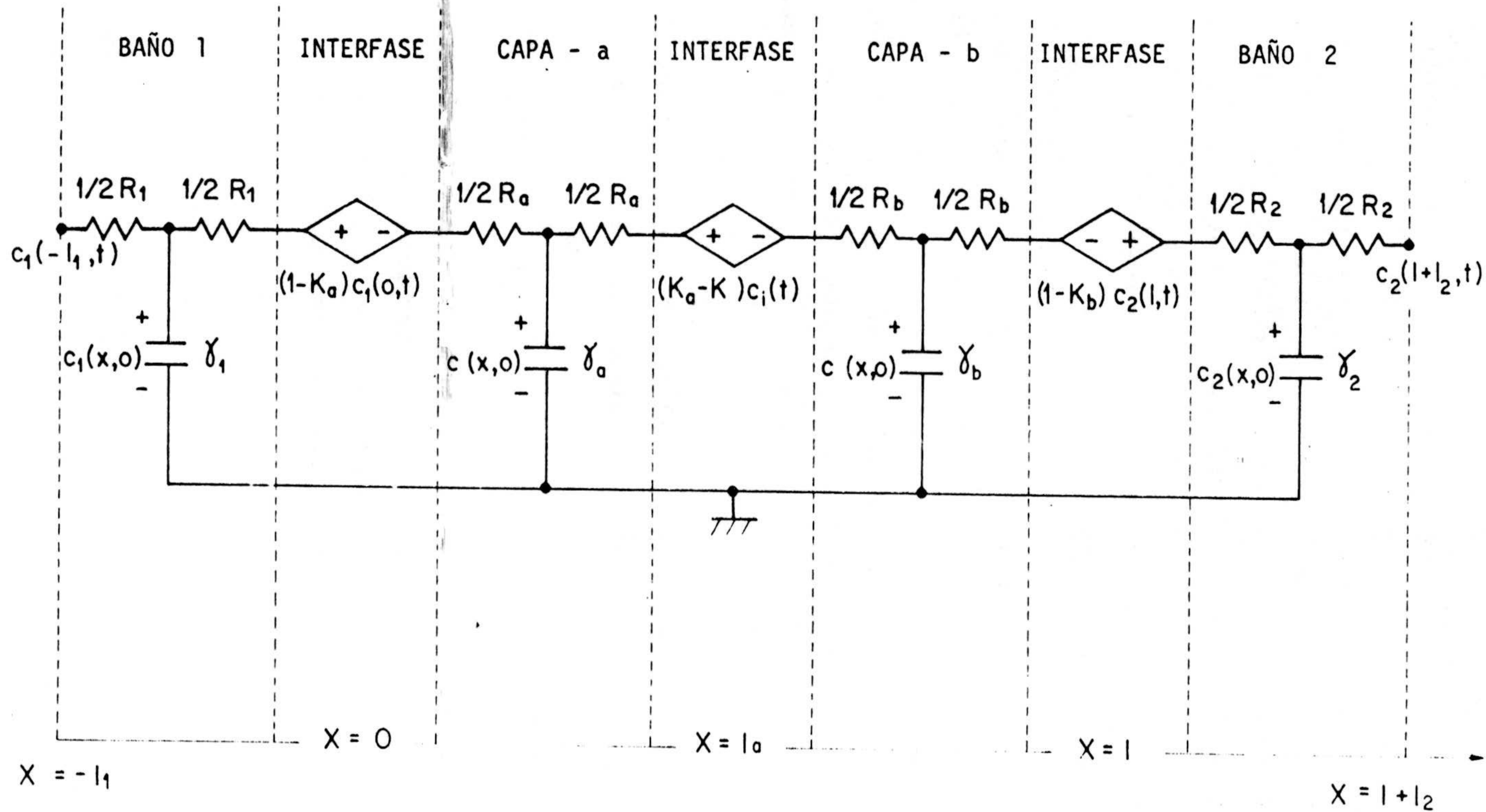


Figura III.19.- Modelo de la difusión no estacionaria.  
Sistema baños-membrana bicapa.

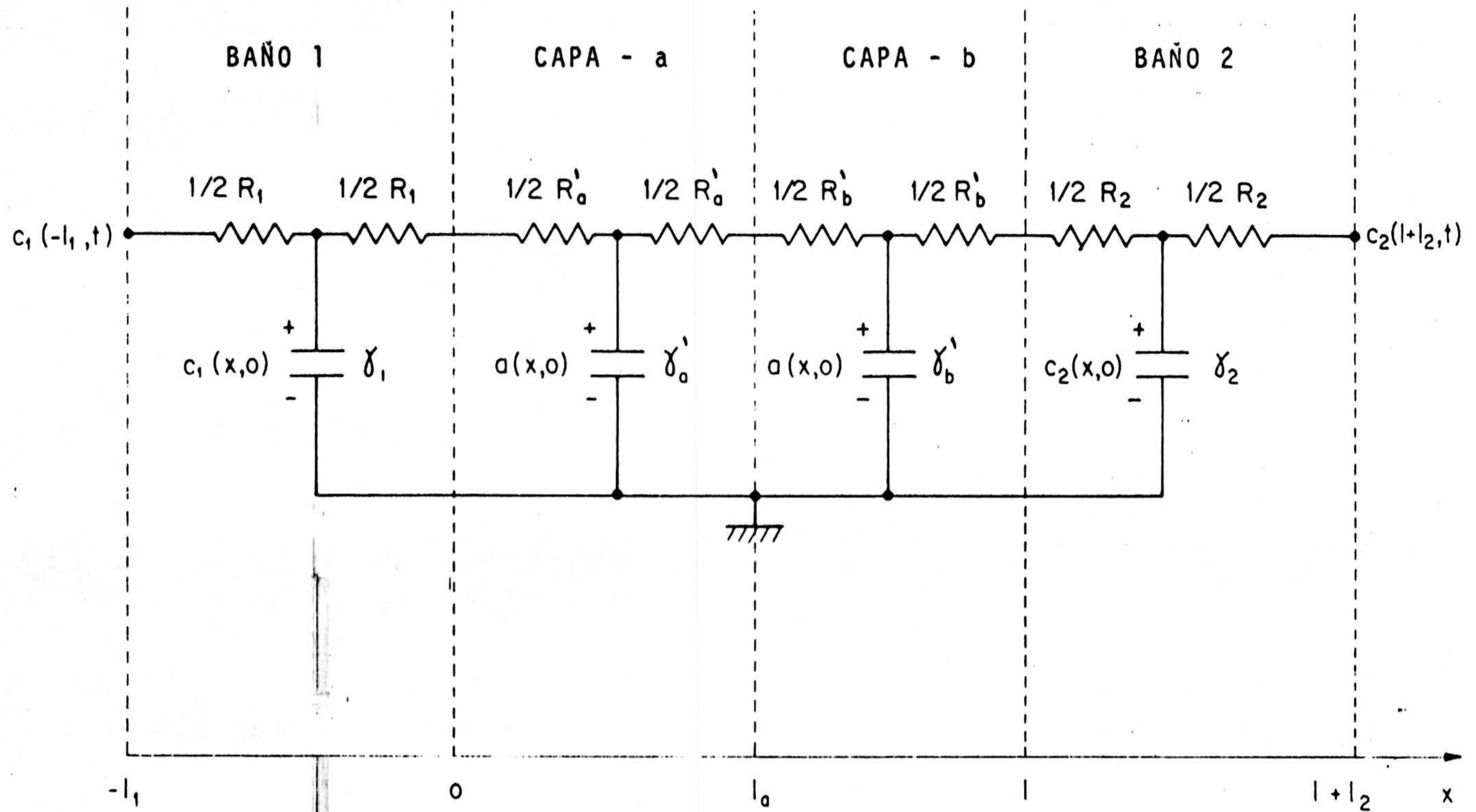


Figura III.20 Modelo modificado de la difusión no estacionaria. Sistema baños-membrana bicapa.



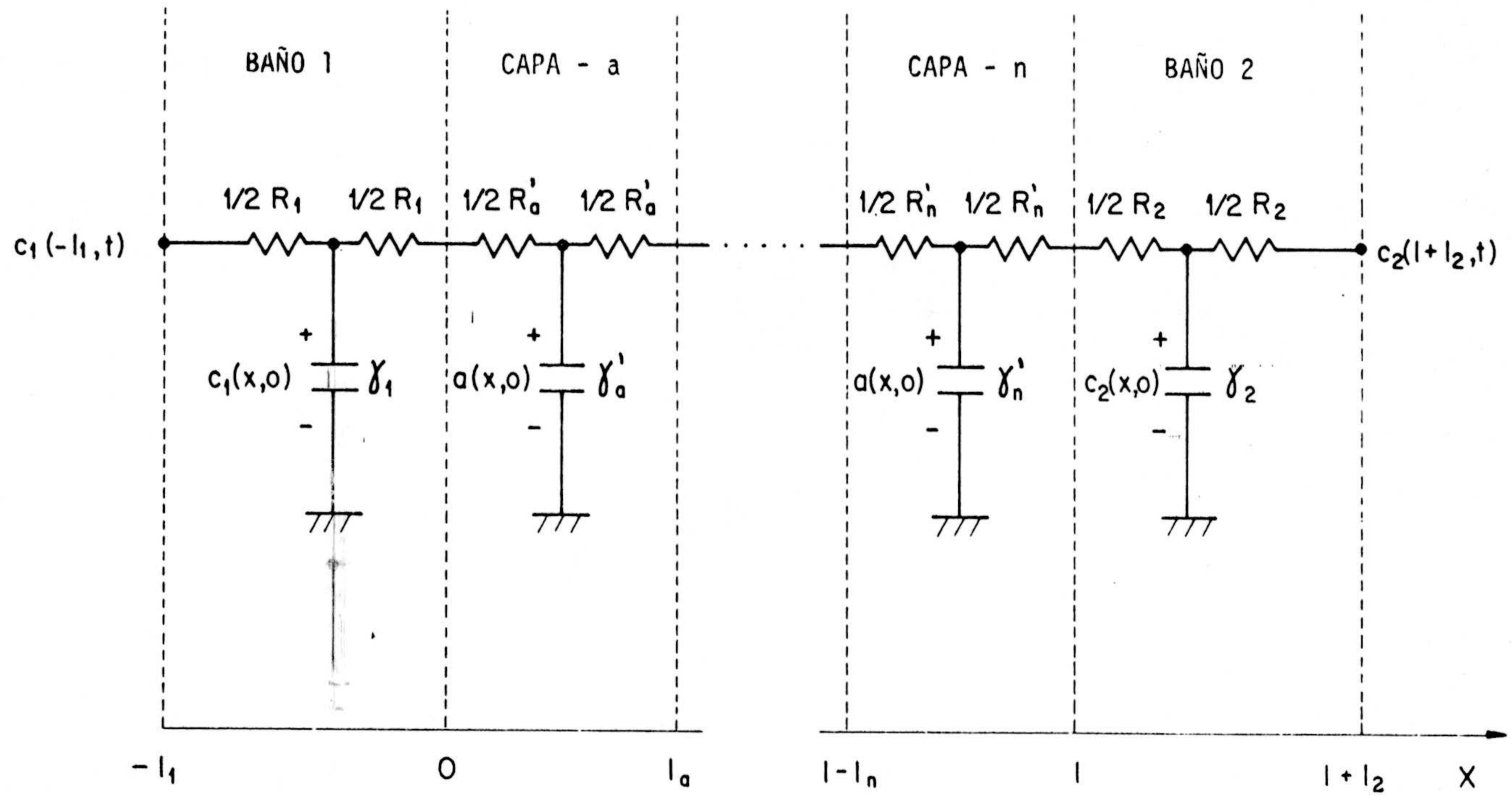


Figura III.21.- Modelo de la difusión no estacionaria. Membranas multicapas.

con las concentraciones externas  $c_1(0)$ ,  $c_i$  y  $c_2(1)$  respectivamente, desapareciendo los problemas de representación de interfases con la sólo sustitución de los elementos resistivos y capacitivos  $R_j$  y  $\gamma_j$  ( $j = a, b$ ) por  $R_j'$  y  $\gamma_j'$  de valores:

$$R_j' = R_j/k_j \quad (60)$$

$$\gamma_j' = \gamma_j \cdot k_j \quad (61)$$

como puede comprobarse fácilmente al sustituir la variable concentración por la de actividad en las relaciones constitutivas resistivas y capacitivas (ec. 15 y 18). En la figura 20, se muestra el modelo en red resultante.

De todo lo anterior se aprecia que la generalización a una membrana multicapa es inmediata, con la simple conexión en serie de las  $n$  capas que la constituyen (figura 21).

### III.3.2.- Aplicación del modelo a diferentes situaciones experimentales.

A continuación, por medio del modelo mostrado en la figura 20 y con el programa para la simulación de circuitos eléctricos SPICE2, vamos a simular una serie de experimentos de difusión en membranas heterogéneas. Como parámetros de membrana se han usado los correspondientes a las membranas RC51 y RC54, preparadas mediante celulosa regenerada por Versluijs y Smit (1983), y que designaremos como membranas A y B respectivamente. En la Tabla 5, se indican las características de estas membranas, donde  $\sigma$  y  $\omega$  son los coeficientes de reflexión y permeabilidad. El primero fué introducido por Staverman (1952) al comprobar



que la presión osmótica efectiva o experimental,  $\Delta\Pi_e$ , sólo coincide con la dada por la expresión de Van't Hoff,  $\Delta\Pi$ , en el caso de membranas semipermeables, por lo que propuso el coeficiente de reflexión como una medida de la selectividad de la membrana, permitiendo relacionar  $\Delta\Pi_e$  y  $\Delta\Pi$  mediante

$$\Delta\Pi_e = \sigma \Delta\Pi \quad (62)$$

El segundo, el coeficiente de permeabilidad, viene definido como (Versluijs y Smit (1983))

$$\omega = k D/l \quad (63)$$

donde los símbolos tienen el significado anteriormente dado a los mismos. El coeficiente de difusión utilizado fué de  $D_f = 6,95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  correspondiente a una solución de glicerol trioctadecanoato en tolueno, y las profundidades de los baños externos de  $l_1 = l_2 = 9 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ .

membrana	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$k$	$\sigma$	$\omega \cdot 10^7$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
A	75,8	0,58	0,363	3,79
B	141	0,80	0,0376	11,6

Tabla III.5.- Parámetros de las membranas simples A y B. Datos de Versluijs y Smit (1983).

Para obtener los perfiles de actividad en la membrana compuesta se ha considerado que las disoluciones en

los baños externos no están agitadas, y la membrana se ha equilibrado en las condiciones experimentales III (apartado III.2.2). La reticulación utilizada ha sido de  $n = 10$  para cada una de las capas, incluyendo los baños externos. Los resultados se muestran en la figura 22 para los sistemas AB y BA y a diferentes tiempos, indicando que un cambio en la orientación de la membrana respecto a las disoluciones externas tiene un efecto muy pronunciado en el perfil de actividades.  $c_1^0$  es la concentración inicial en el baño 1.

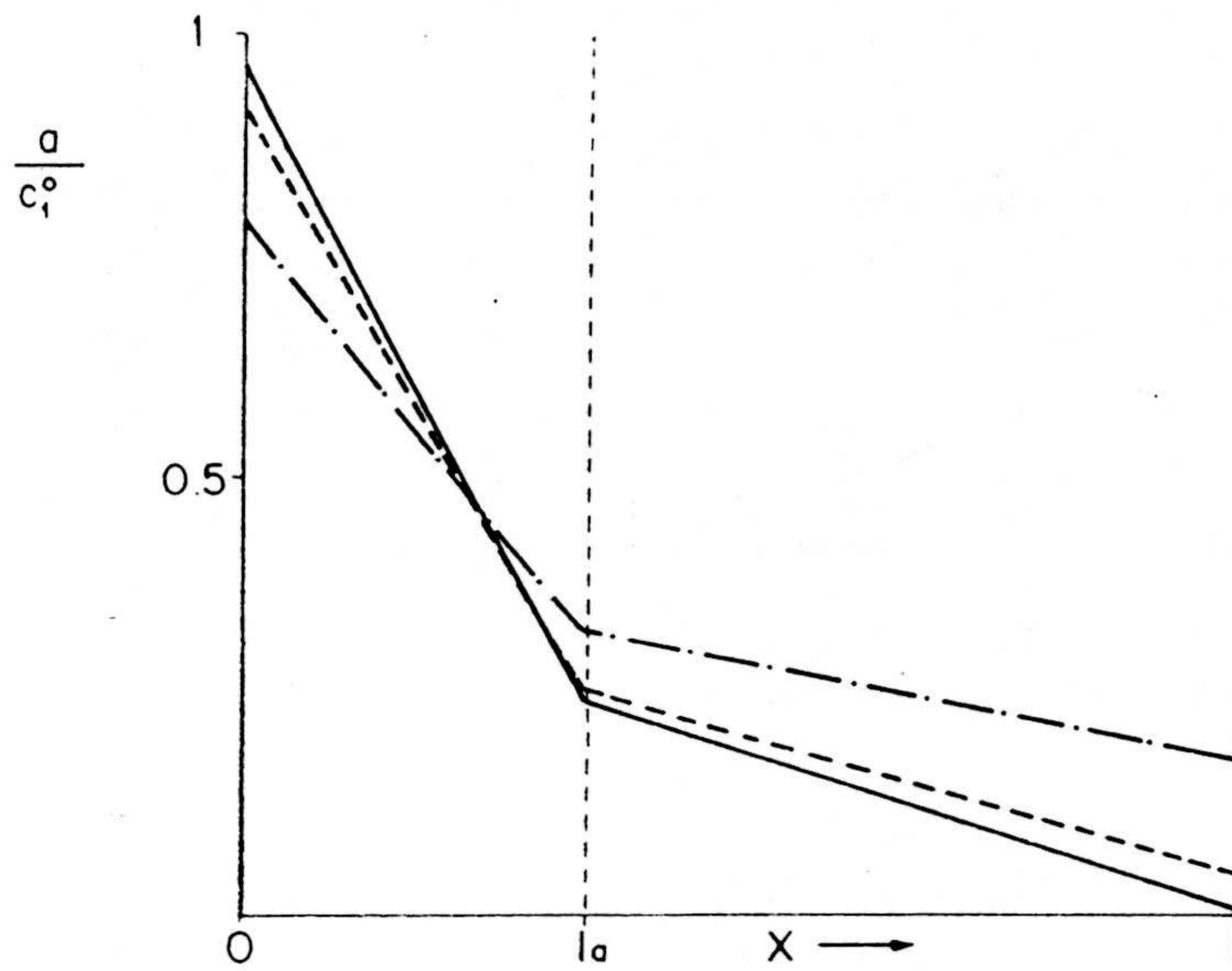
El conocimiento del perfil de actividad en la membrana, en función del tiempo, permite determinar la dependencia temporal de la presión osmótica. Como es sabido, la presión osmótica a través de una membrana homogénea es proporcional a la diferencia entre las actividades en sus fronteras (ec. 62, Staverman 1952). Para una doble capa la aditividad de la presión osmótica experimental,  $\Delta \Pi_e$ , (Kedem y Katchalsky 1963.c), conduce a:

$$\Delta \Pi_e(t)/RT = \sigma_a \{a(0,t) - a(l_a,t)\} + \sigma_b \{a(l_a,t) - a(l,t)\} \quad (64)$$

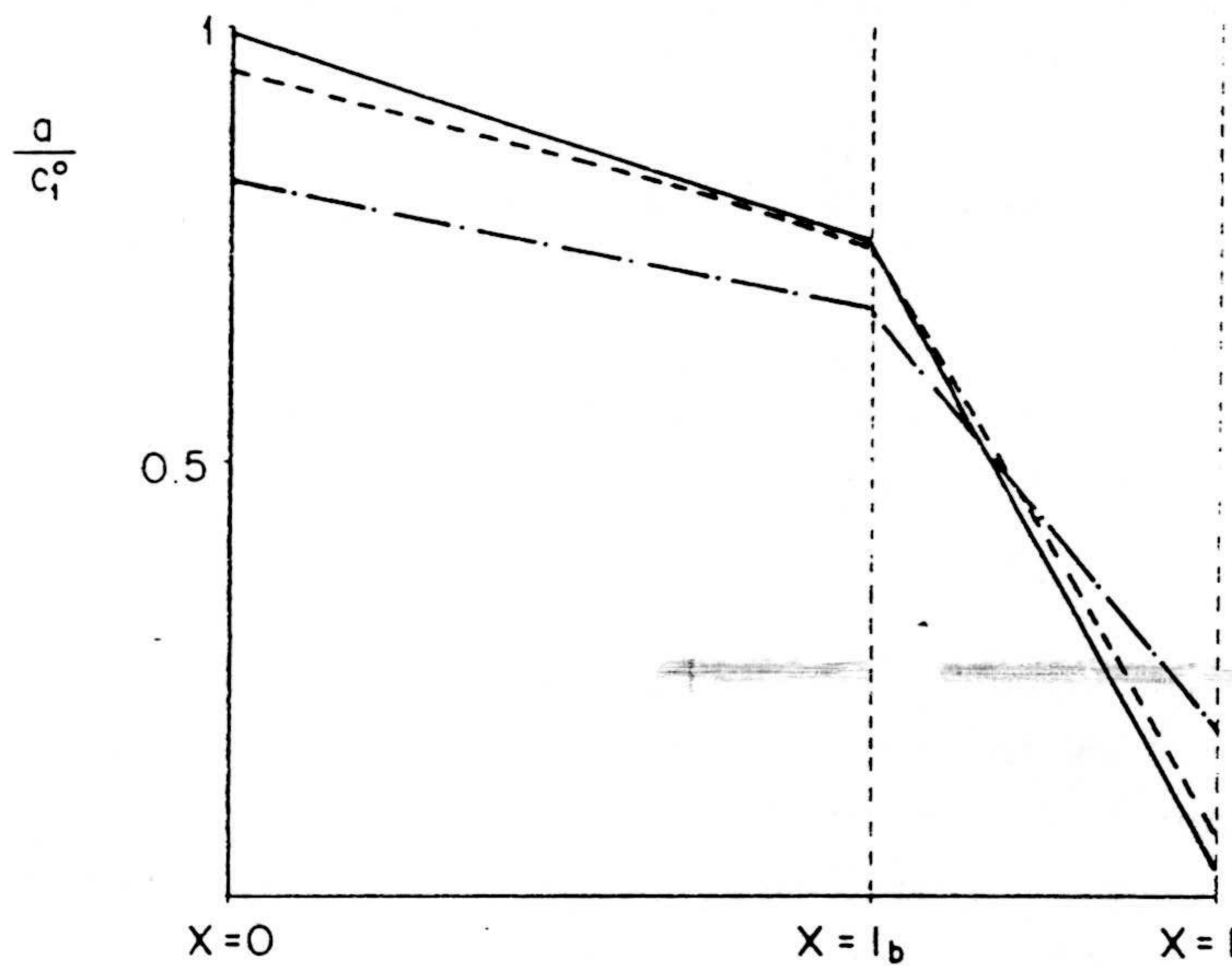
donde  $R$  es la constante de los gases,  $T$  la temperatura absoluta y  $l_a$  y  $l$  los espesores de la capa  $a$  y de las dos capas, respectivamente.

En la simulación, el proceso no estacionario se supone que comienza desde un estado estacionario con un flujo de volumen cero a través de la membrana, implicando un perfil lineal de actividad para cada elemento de membrana. Recordemos que esos perfiles se manifiestan como las condiciones iniciales de los condensadores de la red ( $a(x,0)$ ). Con concentraciones uniformes en las células externas, el perfil de actividad en el sistema para  $t=0$  viene descrito por:





(a)



(b)

Figura III.22.- Perfiles de actividad en una membrana doble capa a diferentes tiempos: —  $t = 0$ ; - - -  $t = 30$  s; -.-.-  $t = 500$  s. a) Membrana AB. b) Membrana BA.

$$c_1(x,0) = c_1^0 \quad -l_1 \leq x \leq 0 \quad (65)$$

$$a(x,0) = c_1^0 + x(a_i^0 - c_1^0)/l_a \quad 0 \leq x \leq l_a \quad (66)$$

$$a(x,0) = a_i^0 + (x-l_a)(c_2^0 - a_i^0)/(1-l_a) \quad l_a \leq x \leq 1 \quad (67)$$

$$c_2(x,0) = c_2^0 \quad 1 \leq x \leq 1+l_2 \quad (68)$$

La actividad  $a_i^0$  en la posición  $l_a$ , es decir, la correspondiente a la disolución imaginaria, para  $t=0$ , resulta ser (Henkens et al. 1979):

$$a_i^0 = \frac{\omega_a c_1^0 + \omega_b c_2^0}{\omega_a + \omega_b} \quad (69)$$

donde  $\omega_a$  y  $\omega_b$  son las permeabilidades del soluto en cada capa individual de la membrana, definidas por:

$$\omega_j = k_j D_j / l_j = (S R_j')^{-1} \quad (j=a,b) \quad (70)$$

En la simulación de la evolución temporal de la presión osmótica a través de las cuatro configuraciones (doble capa) formadas por la asociación en serie de las membranas individuales A y B, se ha usado una reticulación de 5 compartimentos. Los resultados se muestran en la figura 23. Las curvas AB y BA se superponen, indicando que en las situaciones de simetría en los baños externos, como es el caso actual en el cual  $l_1 = l_2$  y con las disoluciones no agitadas, un cambio de la orientación de las membranas heterogéneas en relación con las disoluciones externas no tiene efecto en los valores de la presión osmótica, al contrario de lo que ocurre con los perfiles de concentración.



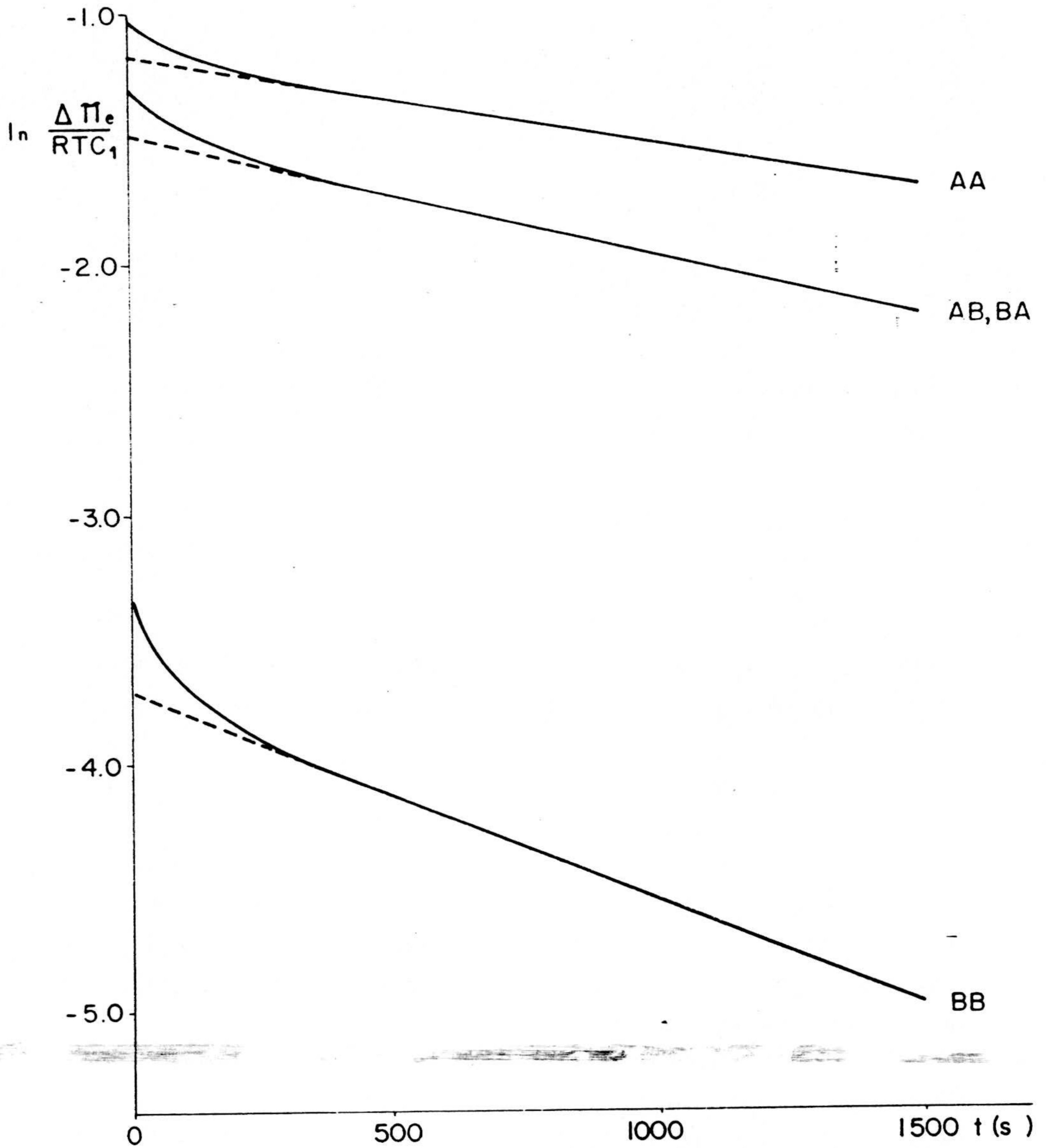


Figura III.23.- Evolución temporal de la presión osmótica en las bicapas: AA, BB, AB y BA, en condiciones de simetría de los baños externos.

Como puede observarse para tiempos suficientemente grandes ( $t > 300$  sg.) el  $\ln \Delta \pi_e$  disminuye, para todos los casos, linealmente en el tiempo, con una pendiente  $-1/\tau$ :

$$\ln (\Delta \pi_e / RTc_1^0) = -t/\tau + m \quad (71)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de relajación.

Kedem y Katchalsky (1963.c) dedujeron que la permeabilidad,  $\omega$ , y el coeficiente de reflexión,  $\sigma$ , globales para una membrana doble capa, en condiciones de estado estacionario, vienen dadas por:

$$1/\omega = 1/\omega_a + 1/\omega_b \quad (72)$$

$$\sigma = \omega (\sigma_a/\omega_a + \sigma_b/\omega_b) \quad (73)$$

indicando los subindices a y b los parámetros de cada capa individual. En la Tabla 6 se muestran los valores correspondientes a  $\sigma$  y  $\omega$  obtenidos de las ecuaciones (72) y (73) para las distintas asociaciones de membranas consideradas. El coeficiente de partición medio  $k$  de la membrana doble-capa se obtiene de  $kl = k_A l_A + k_B l_B$ .

La simulación mediante la red representativa del proceso de difusión transitoria, permite analizar cuantitativamente la validez de las ecuaciones (72), (73) en condiciones de estado no estacionario. Para ello hemos comparado los valores de  $\tau$  y  $m$  (ec. 71) obtenidos de las curvas de la figura 23 con las correspondientes a las curvas resultantes de considerar a la bicapa como una membrana homogénea equivalente, cuyos parámetros vienen dados por las leyes de aditividad de Kedem y Katchalsky (ec. 72 y 73) y cuyo modelo en red es el dado en la figura 8. Los datos de los casos simulados vienen dados en la Tabla 7 en las



membrana	l ( $\mu\text{m}$ )	k	$\sigma$	$\omega \cdot 10^7$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
AA	151,6	0,58	0,363	1,89
BB	282	0,80	0,0376	5,80
BA,AB	216,8	0,72	0,283	2,86

Tabla III.6.- Parámetros de las membranas equivalentes de distintas asociaciones en serie, obtenidas mediante las ec.(72, 73).

columnas membrana heterogénea y membrana homogénea equivalente, respectivamente. Los valores se han obtenido por el método de mínimos cuadrados, de la parte lineal de las curvas, siendo el coeficiente de correlación de  $-0,999$  en todos los casos para un número de datos de  $n^\circ = 12$ .

La proximidad de los valores mostrados en la Tabla 7 permiten extender la validez de las relaciones (72) y (73) también a la situación transitoria. Además, en la Tabla 7 se han incluido los valores experimentales de Versluijs y Smit 1983, del tiempo de relajación y de la ordenada en el origen correspondientes a las membranas bicapas formadas presionando (uniendo) dos membranas, una junto a otra. La comparación con los resultados correspondientes a los datos simulados indican la bondad del modelo propuesto en la figura 20. Los valores difieren ligeramente a causa de la desigualdad de los espesores de las membranas compuestas reales con los de los modelos de membranas heterogéneas mostrados en la Tabla 6.

Membrana	Datos Simulados				Datos Exper.	
	membrana homogé- nea equivalente		membrana hete- rogénea		membrana hete rogénea	
	$\tau$ (s)	-m	$\tau$ (s)	-m	$\tau$ (s)	-m
AA	2728	1,20	2783	1,17	2700±40	1,23±0,02
BB	1203	3,74	1202	3,71	1054±3	3,60±0,01
BA	1998	1,52	2004	1,47	1885±10	1,45±0,02
AB	1998	1,52	2004	1,47	1900±60	1,59±0,02

Tabla III.7.- Valores de los tiempos de relajación y m a partir de los datos de variación de la presión osmótica, en las membranas AA, BB, BA y AB.

Por otro lado, y como se vió anteriormente en la situación simétrica de baños externos, un cambio de orientación de la membrana respecto de la disolución externa no afecta al valor de la presión osmótica. Así pues, para estudiar el posible efecto de orientación en ella, se deberá eliminar esta situación de simetría en los baños. Para ello, ahora consideraremos que la disolución-1 tiene concentración uniforme y constante (baño 1 agitado) mientras que existe difusión libre en la disolución 2 (baño 2 no agitado). En este caso, en el modelo de la figura 20 deberemos eliminar la subred  $(R_1 - \gamma_1)$ , la cual representa el proceso de



difusión en el baño 1, sustituyéndola por un elemento monopuerta que sintetice la concentración uniforme supuesta. Este elemento deberá ser una fuente de tensión constante de salida  $c_1$ .

Los resultados se muestran en la figura 24, en la que puede apreciarse el efecto de la orientación de la membrana bicapa en la respuesta del sistema. Además, en esta figura se muestran las curvas de presión osmótica para las membranas formadas por tres capas ABA y BAB, obtenidas mediante el modelo de la figura 21 particularizado al caso de tres capas, y cuya obtención a partir de la resolución de las ecuaciones diferenciales de difusión correspondientes implicaría una enorme complejidad matemática. En este sentido, incluso el tratamiento matemático para el caso de bicapas se realiza usualmente considerando una de ellas como una muy delgada película de espesor despreciable (Versluijs et al. 1982). El estudio de esta aproximación mediante el tratamiento por redes es el problema que a continuación nos proponemos abordar.

Para estudiar el efecto que sobre la presión osmótica produce la variación del espesor de la capa menos porosa, hemos trabajado con la membrana compuesta A-B. Al ser A la capa mas selectiva, se ha ido variando su espesor desde 5 veces el valor experimental hasta un espesor nulo, manteniendo sin alteración el valor de los otros parámetros (Tabla 5).

A la hora de la simulación se ha vuelto a considerar la situación de disoluciones no agitadas. De esa forma, en el modelo de la figura 21, hemos de introducir unicamente el hecho del cambio del espesor de la capa menos permeable, lo cual sólo afecta al valor de la capacidad del condensador correspondiente a la misma.

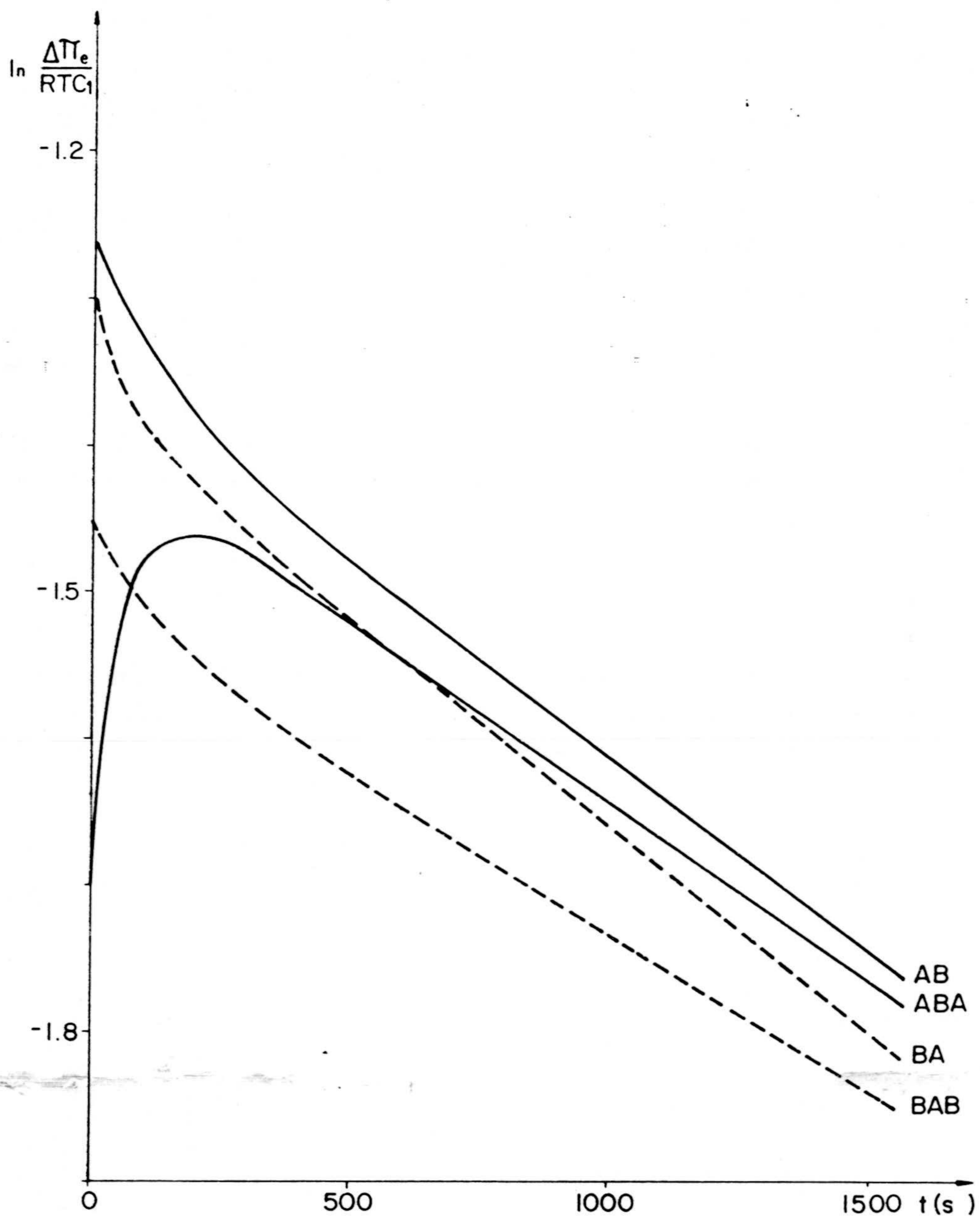


Figura III.24.- Evolución temporal de la presión osmótica para las membranas compuestas: AB, BA, ABA y BAB, en condiciones asimétricas de los baños externos.





De acuerdo con el procedimiento seguido anteriormente, se caracteriza el decrecimiento temporal de la presión osmótica mediante la parte lineal de las curvas para  $t > 300$  s, obteniendo la pendiente,  $-1/\tau$ , y ordenada en el origen,  $m$ , a partir de la ecuación (71). El coeficiente de correlación obtenido fué en todos los casos de 0,999 para un número de datos  $n^\circ = 12$ . Los resultados se muestran en la Tabla 8. En ella se aprecia, que según disminuye el espesor, la pendiente y ordenada en el origen se hacen menores, pero la tasa de reducción es cada vez más pequeña. Para espesores de unas pocas micras la variación del espesor de la capa de revestimiento no afecta prácticamente a la presión osmótica, y  $\tau$  y  $m$  coinciden con los obtenidos para un espesor nulo. Resulta así que, efectivamente, el considerar en un tratamiento teórico un revestimiento delgado como si no tuviera espesor, no afecta prácticamente el comportamiento previsto de la membrana. Este resultado coincide con el obtenido por Versluijs et al. (1982).

$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$\tau$ (s)	$-m$
379	2032,6	1,463
75,8	2004,9	1,472
37,9	2002,2	1,473
7,58	1999,3	1,474
3,79	1998,6	1,474
0,758	1997,8	1,474
0,0	1997,8	1,474

Tabla III.8.- Influencia del espesor de la capa selectiva en la presión osmótica.

## IV.-PROCESOS DE DIFUSION-CONVECCION

IV.1.- Introducción. Bipuerta de Peusner.

IV.2.- Modelo de difusión-convección no-estacionaria.

IV.3.- Difusión-convección estacionaria en membranas homogéneas.

IV.4.- Difusión-convección estacionaria en membranas heterogéneas.

IV.4.1.- Membranas multicapas.

IV.4.2.- Membranas heterogéneas lineales.

IV.5.- Efecto de la convección en la difusión no-estacionaria.

IV.6.- Difusión-convección no-estacionaria.



#### IV.1.-INTRODUCCION. BIPUERTA DE PEUSNER.

Los fenómenos de transporte en membranas pueden ser caracterizados desde el punto de vista fenomenológico (Staverman, (1952)), lo que es muy útil habitualmente. La ventaja de tal enfoque es el no tener que recurrir a modelos teóricos (cinéticos o estadísticos), los cuales requieren una información detallada acerca del comportamiento del sistema, cosa no siempre posible. La serie de ecuaciones fenomenológicas que describen las relaciones entre las fuerzas y sus flujos correspondientes establecen, de una forma inequívoca, las condiciones experimentales que deben satisfacerse en orden a obtener los valores apropiados de los coeficientes.

En sistemas no muy lejos del estado de equilibrio los flujos  $J_i$ , son linealmente dependientes de sus fuerzas respectivas  $X_i$ . Las leyes de Darcy, Ohm, Fourier, son ejemplos muy conocidos de tales relaciones lineales entre fuerzas y flujos conjugados.

En fenómenos acoplados, en los que los flujos dependen no sólo de sus fuerzas conjugadas sino también de las no conjugadas, las ecuaciones fenomenológicas, en el rango lineal, vienen dadas por:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

donde  $L_{ij}$  son los coeficientes fenomenológicos.  $L_{ii}$  ( $i = j$ ) son los coeficientes directos o conductividades, mientras  $L_{ij}$  ( $i \neq j$ ) constituyen los coeficientes cruzados o de acoplo, denominados así por ser los causantes de que el flujo  $J_i$  pueda ser originado por las fuerzas  $X_j$ , es decir, por otras fuerzas distintas de la conjugada. En el marco de la termodinámica irreversible lineal se admite que estos



últimos obedecen la relación de reciprocidad de Onsager:

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (2)$$

El acoplo termodinámico (relación entre  $J_i$  y  $X_j$ ), tiene un significado más preciso y restringido que el de la simple interacción o interferencia, - los fenómenos pueden interferir sin que tenga lugar un acoplo entre ellos -, siendo precisamente el estudio de ciertos fenómenos acoplados en membranas el que cubrirá los próximos dos capítulos de esta investigación. En el caso de dos flujos y dos fuerzas, las ecuaciones fenomenológicas (1) pueden escribirse como:

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \quad (3)$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2$$

y desde el punto de vista de la termodinámica de redes, tales procesos pueden ser analizados mediante el estudio de las correspondientes bipuertas.

En el capítulo anterior, al tratar la permeación a través de membranas se supuso que el disolvente se mantenía en reposo, de modo que la existencia de una diferencia de concentración producía una difusión simple a través de la membrana. No obstante, ésta no es la situación más común en el transporte de no electrolitos, y el movimiento de disolvente arrastra consigo al soluto, creando un flujo de disolución que se superpone a la difusión del soluto, existiendo acoplamiento entre los flujos de soluto y disolvente en la membrana. El estudio del acoplo difusión-convección mediante la termodinámica de redes es el objetivo de este capítulo.



El acoplamiento hidrodinámico entre los flujos de soluto y disolvente en una membrana fué estudiado con detalle por Kedem y Katchalsky (1958) en el marco de la termodinámica irreversible lineal, para el caso de una disolución acuosa binaria, proponiendo como ecuaciones fenomenológicas:

$$J_v = L_p \Delta p + L_{pD} \Delta \Pi \quad (4)$$

$$J_D = L_{Dp} \Delta p + L_D \Delta \Pi$$

con  $J_v$ , flujo de volumen,  $J_D$  flujo difusivo de soluto, y  $\Delta p$  y  $\Delta \Pi$ , las diferencias de presión hidrostática y osmótica, respectivamente, que existen a través de la membrana. Tales ecuaciones fueron modificadas con el fin de introducir los llamados coeficientes prácticos, quedando en la forma

$$J_v = L_p (\Delta p - \sigma \Delta \Pi) \quad (5)$$

$$J = \omega^* \Delta \Pi + \bar{c} (1 - \sigma) J_v$$

siendo  $\bar{c}$  la concentración media,  $\omega^*$  la permeabilidad del soluto, definida por:

$$\omega^* = (J/\Delta \Pi)_{J_v=0} \quad (6)$$

y  $\sigma$  el coeficiente de reflexión, introducido por Staverman (1952) como una medida de la selectividad de la membrana, definido por:

$$\sigma = - (L_{pD}/L_p) = (\Delta p/\Delta \Pi)_{J_v=0} \quad (7)$$

variando entre los valores extremos  $\sigma = 1$  cuando todo el soluto es reflejado por la membrana, y  $\sigma = 0$  cuando no hay

ningún efecto selectivo. Estos dos parámetros ( $\sigma$  y  $\omega^*$ ), junto con el coeficiente de filtración  $L_p$ , son suficientes para caracterizar el transporte pasivo de una solución binaria a través de una membrana.

Desde el punto de vista de la representación por redes, el modo más directo y óbvio de sintetizar las ecuaciones de transporte anteriores, es por medio de una bipuerta no conectada, como se muestra en Figura 1.a, y en la que el flujo de entrada  $J_v$  y la fuerza ( $\Delta p - \sigma \Delta \Pi$ ) se relacionan mediante la resistencia  $R = (1/L_p)$ , mientras que la relación constitutiva entre el flujo de salida  $J$  y la fuerza  $\Delta \Pi$  determinan una conductancia,  $\omega^*$ , en paralelo con una fuente de flujo  $\bar{c} (1 - \sigma) J_v$ , contribuciones difusiva y convectiva, respectivamente, al flujo de soluto.

Dado que las ecuaciones (5) no corresponden a ninguna de las formas conductiva, resistiva o híbrida (cap. II), Peusner (1986) realiza sobre la red anterior una serie de transformaciones (mostradas en los pasos 1, 2, 3, 4, y 5 de la figura 1) al objeto de encontrar un modelo bipuerta compatible con alguna de las formas anteriores, en concreto con la híbrida H (figura 1.b).

La matriz H correspondiente viene dada por:

$$H = \begin{pmatrix} 1/L_p & -(1 - \sigma) \bar{c} \\ (1 - \sigma) \bar{c} & \omega^* \bar{c} \end{pmatrix} \quad (8)$$

que es antisimétrica, lo que va a permitir su representación mediante una red conectada pasiva (cap. II). Como ya vimos, la tabla de conversión II.1, permite transformar directamente las ecuaciones híbridas H en las relativas a los términos R, L, o P, pudiéndose elegir la forma más



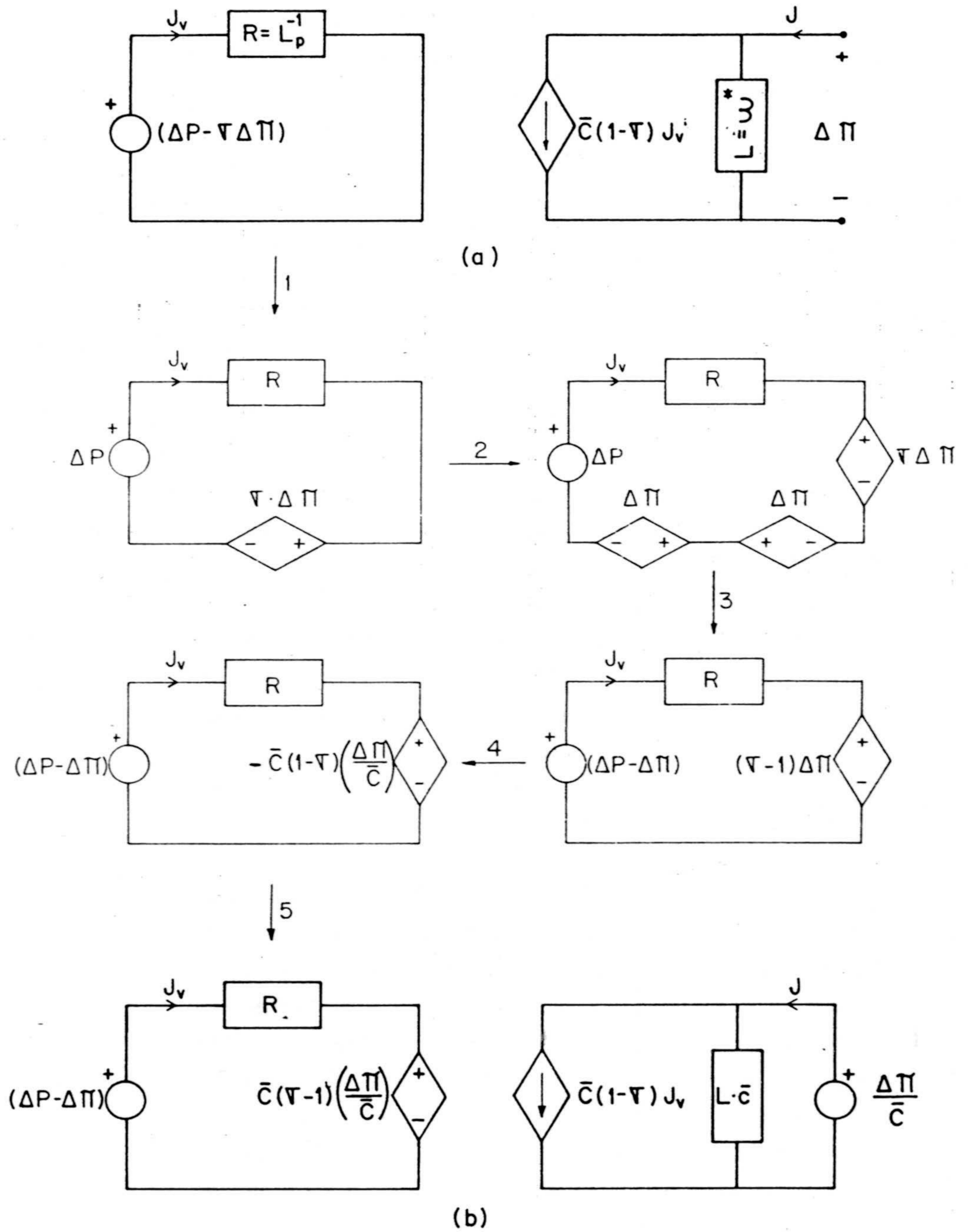


Figura IV.1

satisfactoria en cada caso.

#### IV.2.- MODELO DE DIFUSION-CONVECCION NO ESTACIONARIA

Para el desarrollo de la investigación referida a la permeación de disoluciones de no electrolitos a través de membranas, se parte de un modelo en el que las variables fuerza son la concentración y la presión hidrostática. De esa manera, y dada la equivalencia de todas y cada una de las bipuertas mostradas en los diferentes pasos de la figura 1, en lo sucesivo, para mostrar el proceso acoplado de difusión-convección, se utilizará la representación correspondiente al paso - 1 de esa figura, por ser precisamente  $\Delta p$  y  $\Delta c$  ( $\Delta \pi = RT\Delta c$ ) sus fuentes de fuerza. Por otro lado, y al objeto de continuar con el modo de representación de redes utilizado en el capítulo anterior, se modifica su ordenación gráfica resultando la bipuerta representativa del estado estacionario que se muestra en Figura 2, y en la que  $\omega/k = \omega^* RT$ .

En este modelo en red se aprecia que, aunque no existe conexión gráfica de los flujos de soluto y volumen, la conexión va implícita en las fuentes controladas, siendo éstas los verdaderos elementos de acoplo. (No obstante, dicha desconexión entre flujos quizás beneficie a la hora de mostrar el comportamiento continuo del sistema, es decir, el establecer la representación del proceso en un medio continuo, y obtener del modelo de red las ecuaciones diferenciales que lo describen).



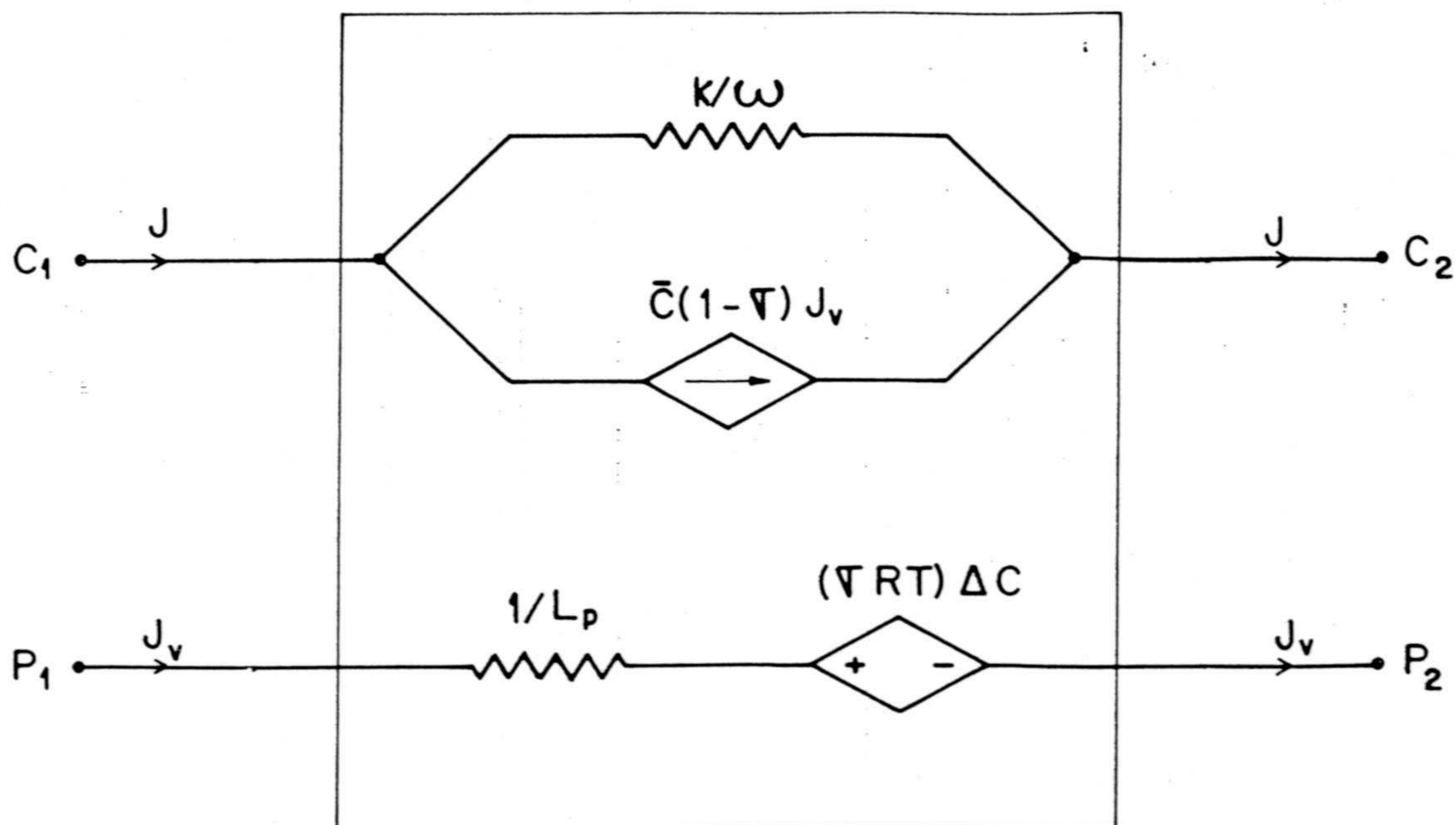


Figura IV.2

Por otra parte, el modelo de la figura 2 corresponde al estado estacionario. Para incluir en el mismo el régimen no estacionario es necesario tener en cuenta los aspectos capacitivos o de acumulación de soluto en el sistema, aspectos representados, como vimos en el capítulo anterior (ec. III.18), por un condensador de capacidad igual al volumen del compartimento.

Para el flujo de volumen, por el contrario, si se considera que el líquido es incompresible y homogéneo, la ecuación de continuidad se reduce a  $\text{div } J_v = 0$ , indicativa de que  $J_v$  es conservativo, por lo que no existe elemento capacitivo ( $\gamma = 0$ ) en el circuito o rama de la red correspondiente a este flujo.

Establecido el modelo en red correspondiente al proceso de difusión-convección no estacionario, vamos a mostrar su compatibilidad con las ecuaciones diferenciales de transporte.

Para el análisis del comportamiento continuo, y siguiendo idéntica metodología que en el caso de la difusión, se realiza un paso al límite dividiendo la región física (que consideraremos de área S) en la que se produce el acoplo difusión-convección, en elementos diferenciales de volumen (compartimentos) de espesores dx. Con ello, el modelo relativo a dicho proceso se muestra en figura 3, donde los elementos  $\tilde{R}$  representan resistencias por unidad de longitud, mientras que los elementos de acoplo  $I_n$  y  $V_n$  son característicos de cada elemento de volumen y vienen dados respectivamente por:

$$I_n = (1 - \sigma) j_v \bar{c}_n \quad (9)$$

$$V_n = (\sigma RT) \Delta c_n \quad (10)$$

siendo el subíndice n indicativo del enésimo elemento de volumen. Por último, digamos que en dicha figura se utilizan flujos ( $j, j_v$ ) en lugar de densidades de flujos ( $J, J_v$ ), para que  $\gamma$ , capacidad del condensador, se identifique con el volumen del elemento.

Directamente de la subred enésima en la figura 3, se tiene:

-- Rama correspondiente al flujo de soluto:

$$c(x) = \tilde{R} dx (j(x) - I_n) + c(x+dx) \quad (11)$$



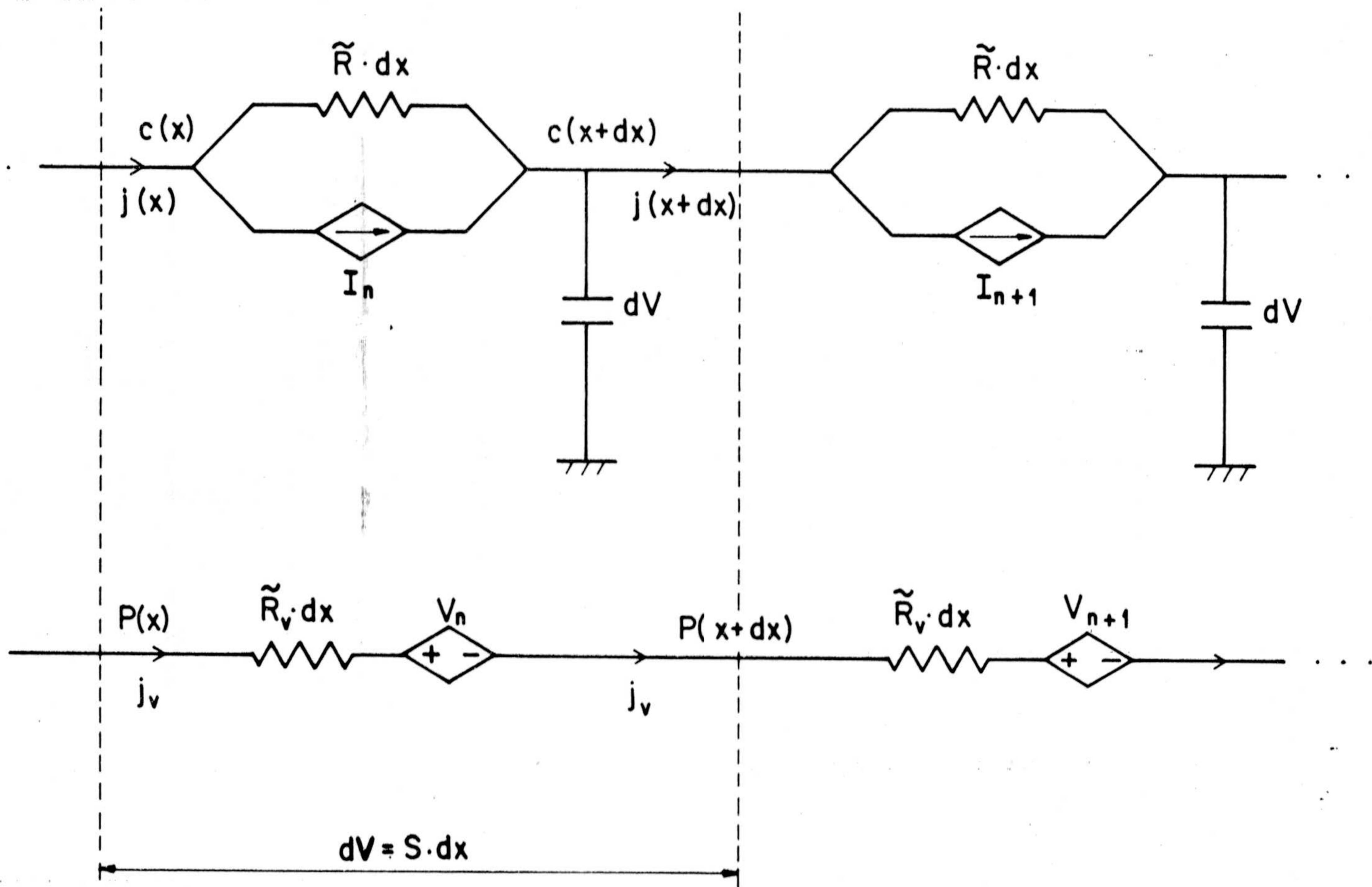


Figura IV.3.- Modelo de la difusión-convección no estacionaria.

$$j(x) = j(x+dx) + dV (\partial c(x+dx)/\partial t) \quad (12)$$

-- Rama correspondiente al flujo de volumen:

$$p(x) = (\tilde{R}_v dx) j_v + V_n + p(x+dx) \quad (13)$$

La ecuación (11), desarrollando en serie  $c(x+dx)$ , queda

$$\begin{aligned} -(\partial c(x)/\partial x) dx &= \tilde{R}dx \{ j(x) - (1 - \sigma) j_v (1/2)(c(x) + c(x+dx)) \} = \\ &= \tilde{R}dx \{ j(x) - (1 - \sigma) j_v c(x) - (1/2)(1 - \sigma) j_v (\partial c(x)/\partial x) dx \} \end{aligned}$$

que para el primer orden en  $dx$ , se reduce a:

$$j = -(1/\tilde{R})(\partial c(x)/\partial x) + (1 - \sigma) j_v c(x) \quad (14)$$

Igualmente de la ecuación (13) se obtiene:

$$\begin{aligned} p(x) &= \tilde{R}_v j_v dx + RT(c(x) - c(x+dx)) + p(x+dx) \\ -(\partial p(x)/\partial x) dx &= \tilde{R}_v j_v dx - \sigma RT(\partial c(x)/\partial x) dx \end{aligned}$$

luego

$$j_v = -(1/\tilde{R}_v) \{ (\partial p(x)/\partial x) - \sigma RT(\partial c(x)/\partial x) \} \quad (15)$$

con  $\tilde{R}_v = 1/SL_p$ .

Las ecuaciones (14) y (15) son las ecuaciones locales para el transporte de soluto y disolvente (Patlak et al., 1963).

Desarrollando la ecuación (12) tenemos que:

$$-(\partial j(x)/\partial x) dx = Sdx (\partial c(x+dx)/\partial t)$$



que para el primer orden en dx:

$$-(\partial J / \partial x) = \partial c(x) / \partial t \quad (16)$$

y que corresponde a la ecuación de continuidad clásica.

La introducción de la ecuación de continuidad (16) en la ecuación de transporte (14), nos da la ecuación diferencial que representa matemáticamente la difusión no estacionaria de soluto cuando el líquido no está en reposo ( $J_v \neq 0$ ):

$$\partial c(x,t) / \partial t = D(\partial^2 c(x,t) / \partial x^2) - (1 - \sigma) J_v (\partial c(x,t) / \partial x) \quad (17)$$

donde  $D = 1/S\tilde{R}$ , es el coeficiente de difusión en la región física de interés, y además, se ha supuesto de nuevo que el fenómeno ocurre en una sola dirección, la del eje x.

Obsérvese que en el análisis anterior se ha supuesto que los coeficientes de transporte  $D$ ,  $L_p$  y  $\sigma$  son constantes, por lo que el modelo de la figura 3 es válido sólo en el caso de membranas homogéneas.

#### IV.3.- DIFUSION-CONVECCION ESTACIONARIA EN MEMBRANAS HOMOGENEAS

A continuación vamos a analizar el comportamiento de una membrana homogénea asiento de un proceso de acoplamiento difusión-convección, en régimen estacionario, y para disoluciones binarias. Al igual que en capítulo anterior, se considera un sistema constituido por tres capas: dos baños externos de espesores  $l_1$  y  $l_2$  separados por una membrana de espesor  $l$ . Los baños contienen idéntica



disolución a diferentes concentraciones (mientras no se diga lo contrario, los supondremos con las mismas dimensiones que antes, es decir,  $l_1 = l_2 = 9 \cdot 10^{-4}$  m), y bien agitadas para que no exista difusión en ellos. Como membrana se elige la relativa al código A de la tabla III.5, con los parámetros mostrados en ella más un parámetro adicional: el coeficiente de filtración,  $L_p = 8,64 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , tomado de Versluijs et al. (1982).

La utilización del modelo de la figura 2 exigiría considerar fuentes controladas de tensión para tener en cuenta las interfases del sistema. El empleo de actividades en lugar de concentraciones lleva consigo la posibilidad de suprimir tales fuentes, como se vió en el capítulo anterior. Por ello, seguiremos utilizando la diferencia de actividades como variable fuerza, con lo que el modelo será el de la figura 2, sin más que sustituir la concentración,  $c$ , por la actividad,  $a$ , siendo la resistencia  $1/\omega$ . A partir de tal modelo, y mediante una reticulación de  $n = 10$ , se ha simulado la respuesta del sistema. Los resultados se muestran en las figuras 4 y 5, y en la Tabla 1.

La figura 4, muestra los perfiles de actividades en el interior de la membrana obtenidos para distintas presiones:  $\Delta p = 0, 2 \cdot 10^4, 10^5, \text{ y } 3 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}$ , y diferencias de concentración de la disolución en los baños. Es clara la pérdida de linealidad en el perfil de concentraciones con el aumento de presión, resultando un perfil parabólico de la actividad.

Así mismo, en la figura 5 se muestra la variación del flujo de soluto y de volumen con la presión, quedando patente la no linealidad de  $J$ , tal y como establece la ecuación de transporte:



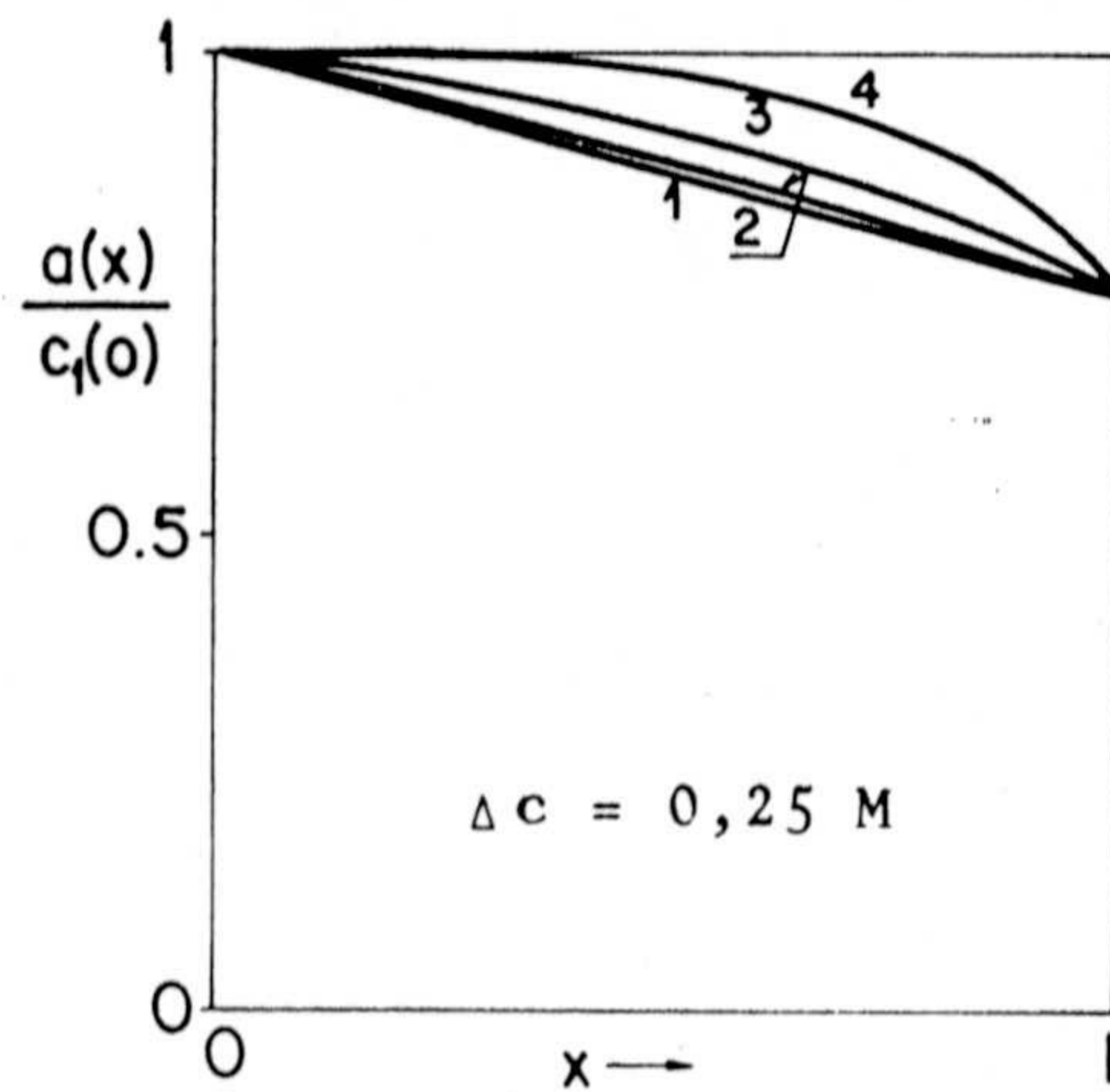
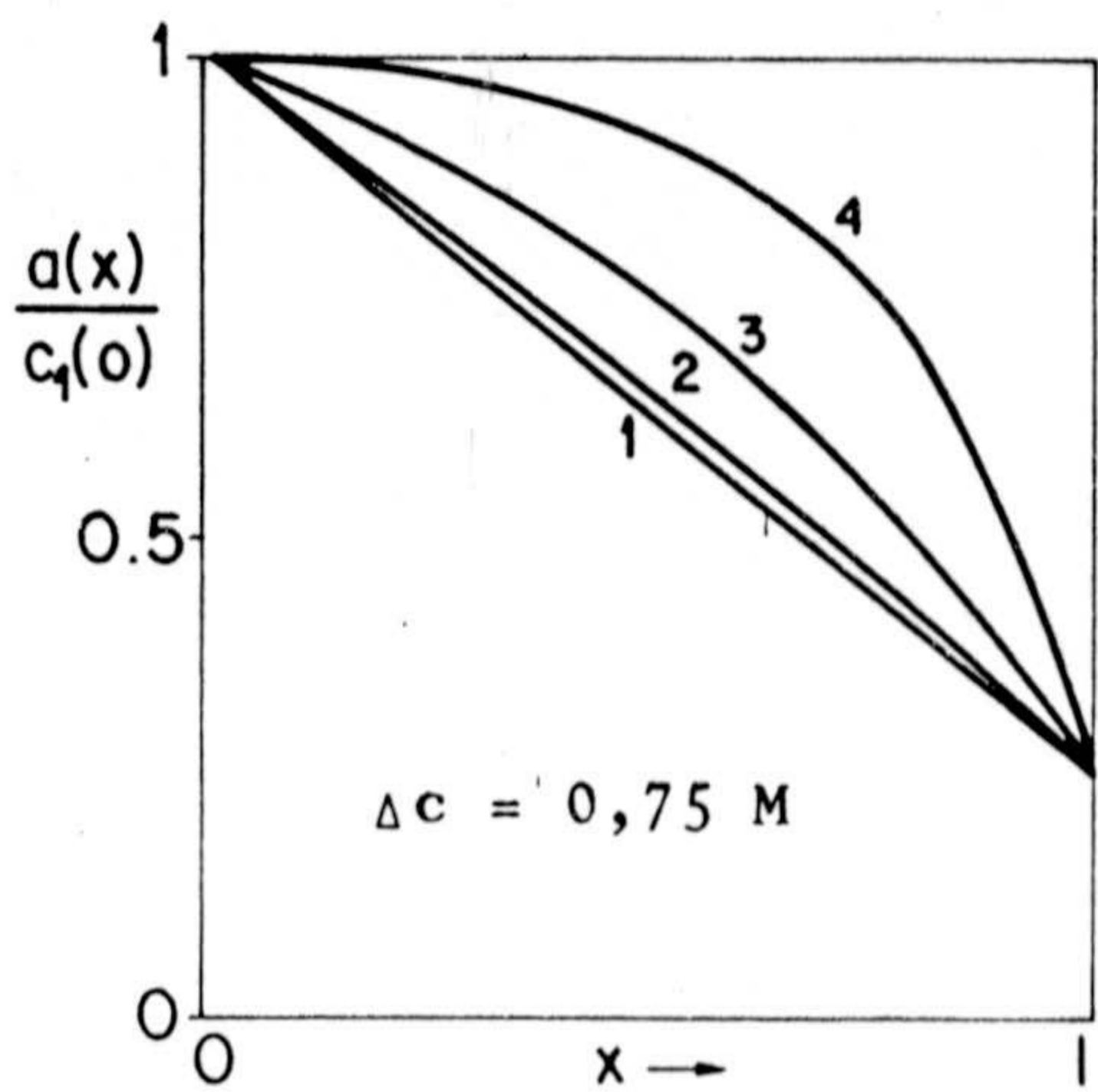
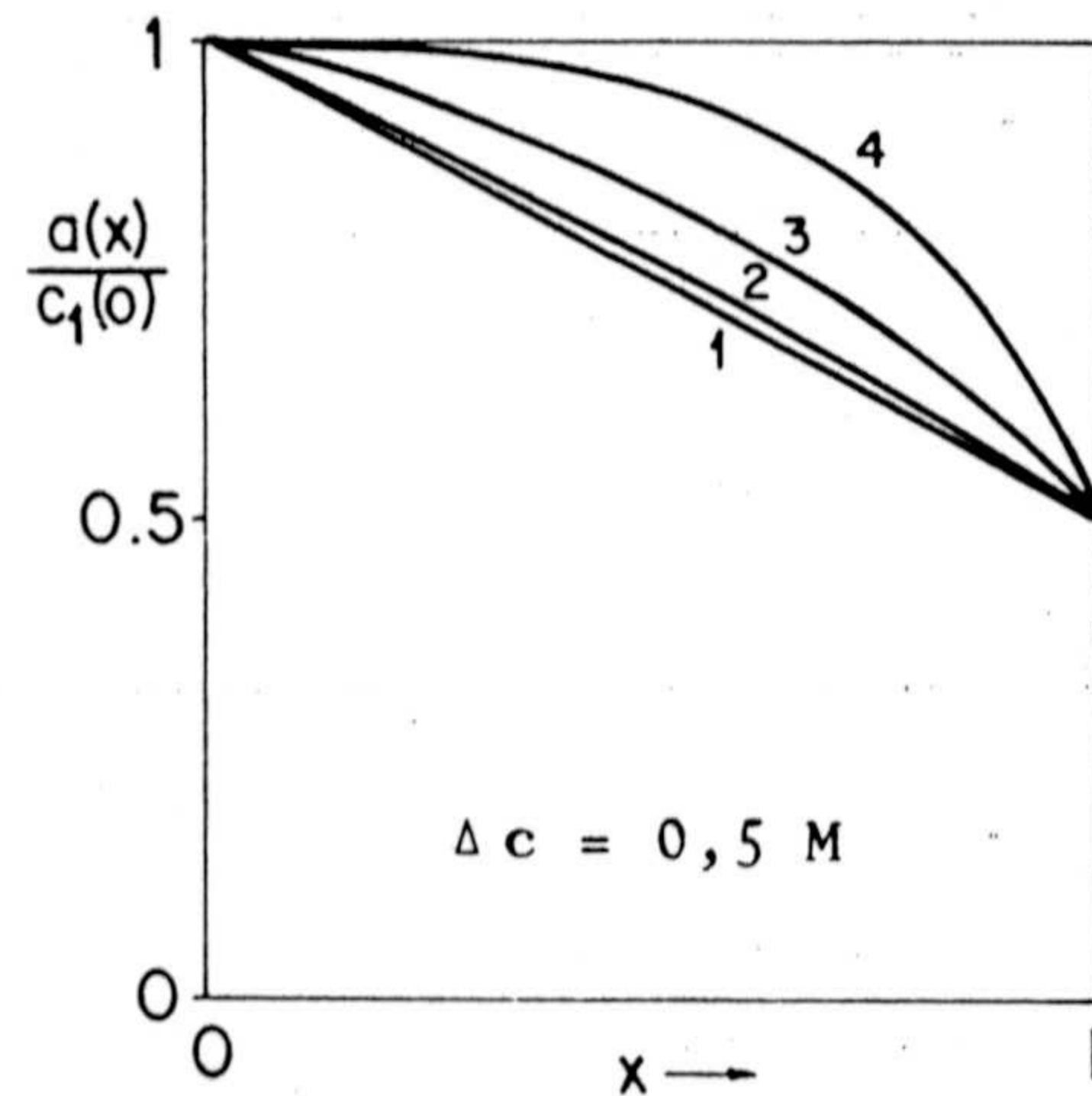
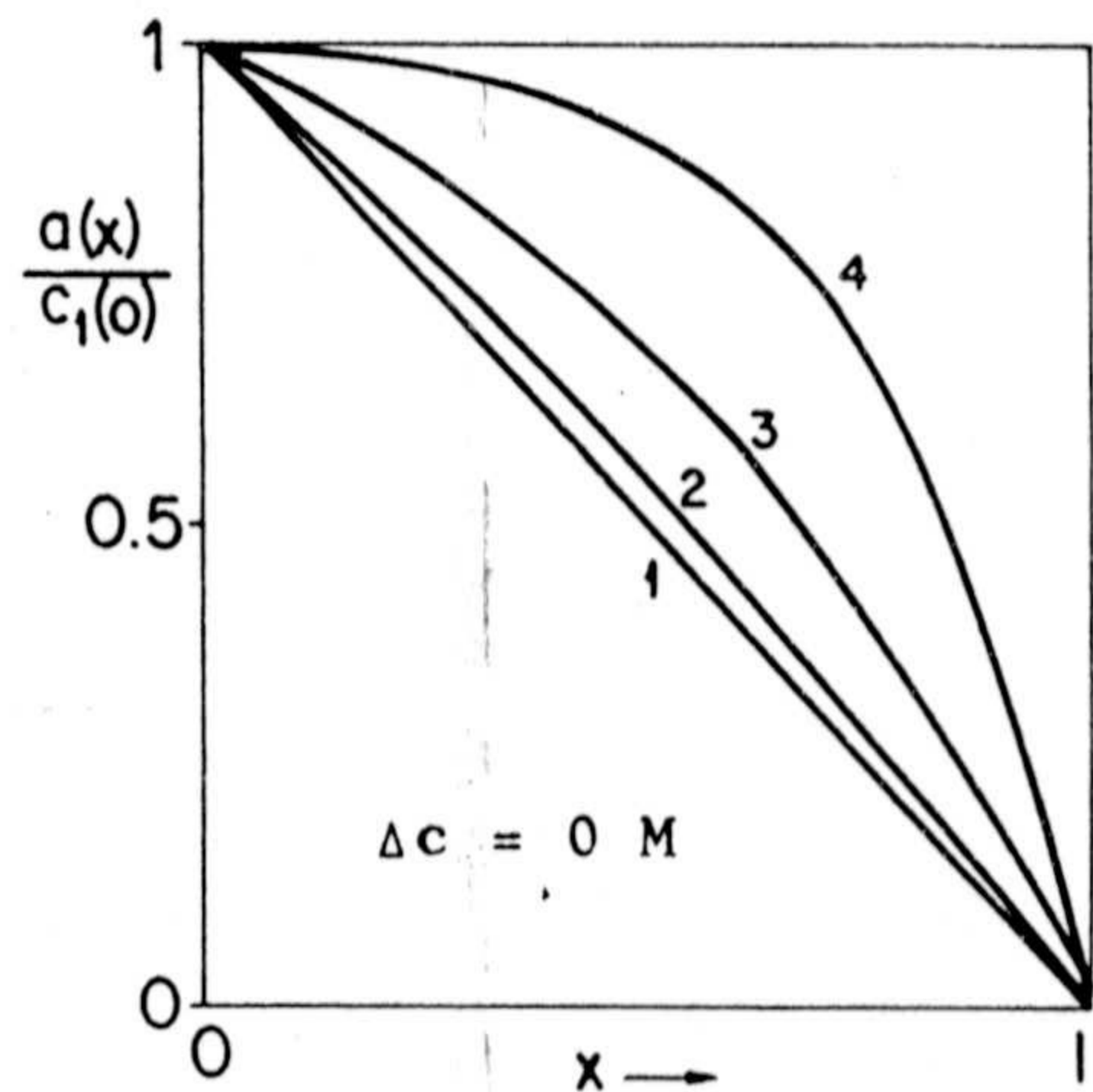


Figura IV.4.- Perfiles de actividad a diferentes presiones:

1.-  $\Delta p = 0 \text{ Nm}^{-2}$

2.-  $\Delta p = 2 \cdot 10^4 \text{ Nm}^{-2}$

3.-  $\Delta p = 10^5 \text{ Nm}^{-2}$

4.-  $\Delta p = 3 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$

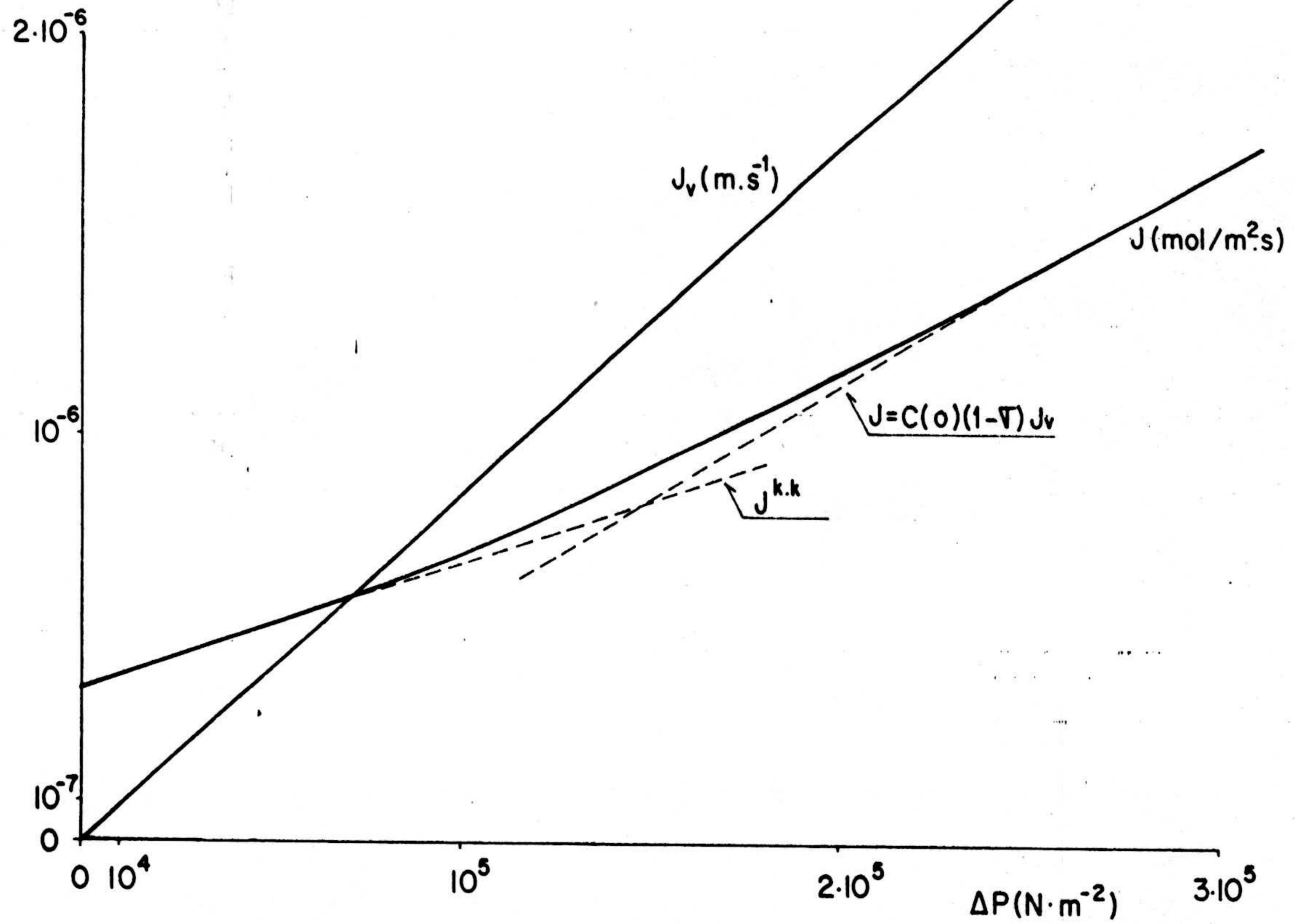


Figura IV.5.- Variación de  $J$  y  $J_v$  con  $\Delta p$ .



$$J = (1 - \sigma) J_v \frac{a(0) - a(1) \exp(-\lambda J_v)}{1 - \exp(-\lambda J_v)} \quad (18)$$

resultante de la integración de la ecuación (14) entre los límites  $x=0$  y  $x=1$ , para el caso de una membrana homogénea y en estado estacionario. En la ecuación (18),  $a(0)$  y  $a(1)$  son las actividades del soluto en las interfases membrana - disolución, y  $\lambda = (1 - \sigma)/\omega$ , siendo  $\omega$  la permabilidad del soluto ( $\omega = kD/l$ ).

Para explicar la forma de la curva de flujo de soluto es útil considerar la linealización propuesta por Villarroel et al. (1977) y Thomas y Mikulecky (1978.b) de la ecuación (18):

$$J = \omega \Delta a + J_v (1 - \sigma) a^* \quad (19)$$

donde

$$a^* = a(0) - \Delta a \{ \beta^{-1} + (1 - \exp(-\beta))^{-1} \} \quad (20)$$

$\Delta a$  es la diferencia de actividades a través de la membrana, y  $\beta = \lambda J_v$  es el denominado número de Péclet (Klein et al. (1979), Handbook Chem. Phys.).

Para flujos de volumen suficientemente pequeños, la ecuación (20) puede ser linealizada en  $J_v$ :

$$a^* = \bar{a} + \beta \Delta a / 12 \quad (21)$$

con  $\bar{a}$  definida como:  $\bar{a} = (a(0) + a(1))/2$ .

La ecuación (19) proporciona las contribuciones al flujo total de soluto del término de flujo difusivo,  $J_d \equiv \omega \Delta a$ , y el convectivo,  $J_c \equiv J_v (1 - \sigma) a^*$ . La relación entre  $J$  y  $J_v$  no es lineal, y la contribución relativa de cada uno de los términos al transporte total de soluto es





una función a la vez de las propiedades intrínsecas de la membrana y del flujo de volumen,  $J_v$ . Cuando  $\Delta a \ll \bar{a}$ , o bien,  $J_v$  es muy pequeño,  $a^*$  se aproxima a  $\bar{a}$  lo que conduce a la ecuación lineal de Kedem y Katchalsky (ec. 7). El flujo de soluto correspondiente a dicha ecuación lo hemos designado por  $J^{k.k}$  en la figura 5. Igualmente, para  $J_v$  elevados ( $J_v \rightarrow \infty$ ) la ecuación (18) tiende a la expresión lineal:

$$J = a(0)(1 - \sigma)J_v.$$

De la Figura 5, vemos que el máximo error a la linealización de la ecuación (18) propuesta por Villarroel et al. (1977) y Thomas y Mikulecky (1978.b), se produce para un  $\Delta p \approx 1,5 \cdot 10^5 \text{ N.m}^{-2}$  que origina un flujo de volumen de  $J_v \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  equivalente a un  $\beta = J_v(1-\sigma)/\omega \approx 2$ , igual al establecido por esos autores.

Por último en la Tabla 1 se recogen los resultados de esta simulación para el flujo de soluto y volumen a diferentes gradientes de concentración:  $\Delta c = 0; 0,25; 0,5; 0,75; \text{ y } 1 \text{ M}$ , apreciándose cómo la contribución difusiva ( $L_p \sigma RT \Delta c$ ) al flujo de volumen es prácticamente despreciable, sobre todo a elevados gradientes de presión. En el flujo de soluto, por el contrario, la contribución convectiva tiene un efecto bastante considerable, circunstancia que nos ha inducido a realizar un estudio comparativo de las componentes de difusión y convección al flujo total de soluto en cada punto del interior de la membrana, para distintos  $J_v$ .

Para ello hemos utilizado una reticulación  $n = 10$  en la simulación del proceso, unos valores de  $0, 10^{-4}, 5 \cdot 10^{-4}$  y  $10^{-3} \text{ cm/s}$  para el flujo de volumen, y hemos considerado disoluciones agitadas en los baños externos, con concentraciones:

$$c_1 = 1 \text{ M}, c_2 = 0 \text{ M}$$



y

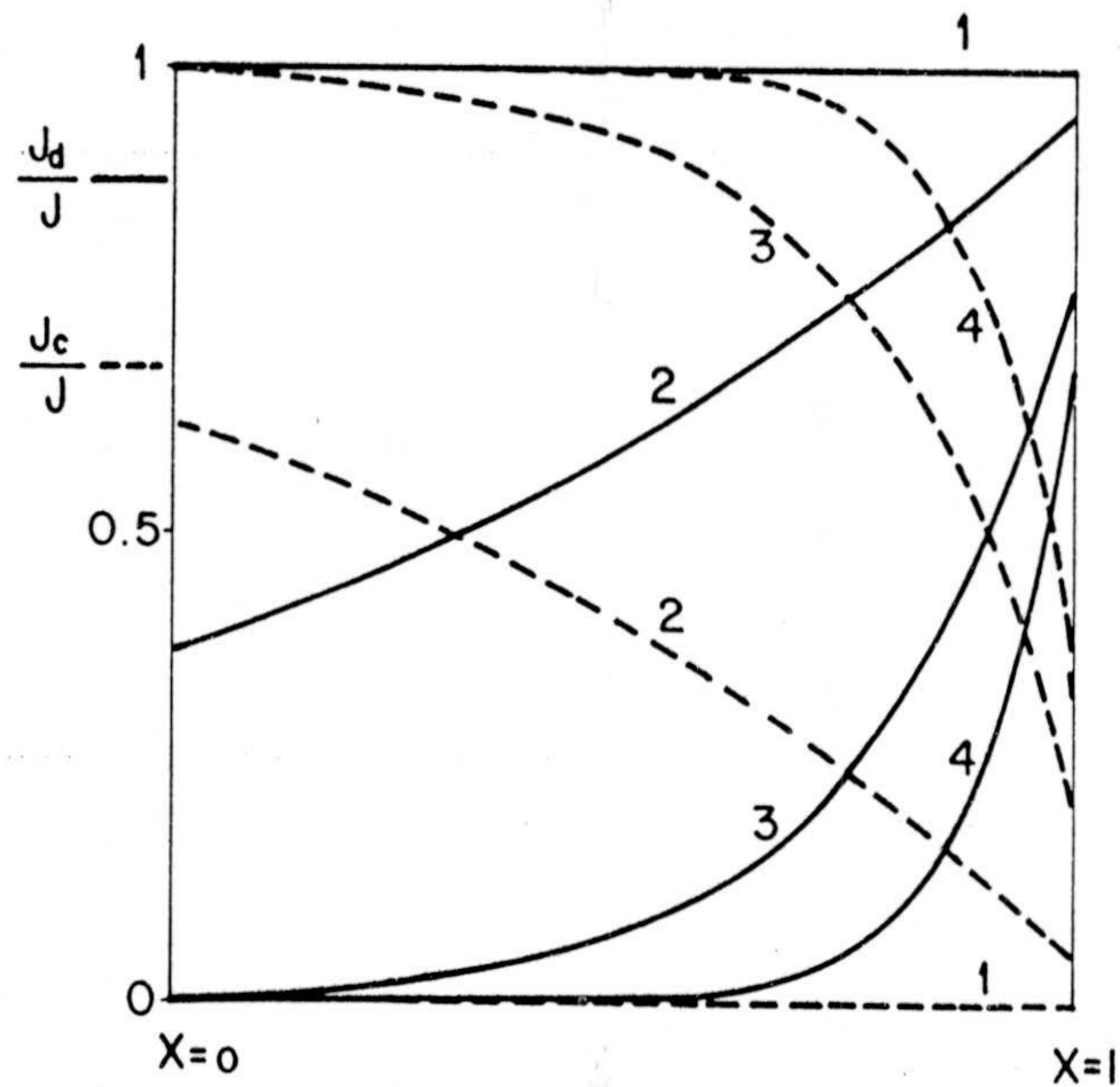
$$c_1 = 1 \text{ M}, c_2 = 0,25 \text{ M.}$$

$\Delta p \text{ (Nm}^{-2}\text{)}$	$J_v \text{ (ms}^{-1}\text{)}$				
	$\Delta c=0$	$\Delta c=0,25$	$\Delta c=0,5$	$\Delta c=0,75$	$\Delta c=1$
$10^4$	8,643E-8	8,443E-8	8,242E-8	8,042E-8	7,841E-8
$2 \cdot 10^4$	1,729E-7	1,709E-7	1,689E-7	1,668E-7	1,648E-7
$10^5$	8,643E-7	8,623E-7	8,603E-7	8,583E-7	8,563E-7
$2 \cdot 10^5$	1,729E-6	1,727E-6	1,725E-6	1,723E-6	1,721E-6
$3 \cdot 10^5$	2,593E-6	2,591E-6	2,589E-6	2,587E-6	2,585E-6

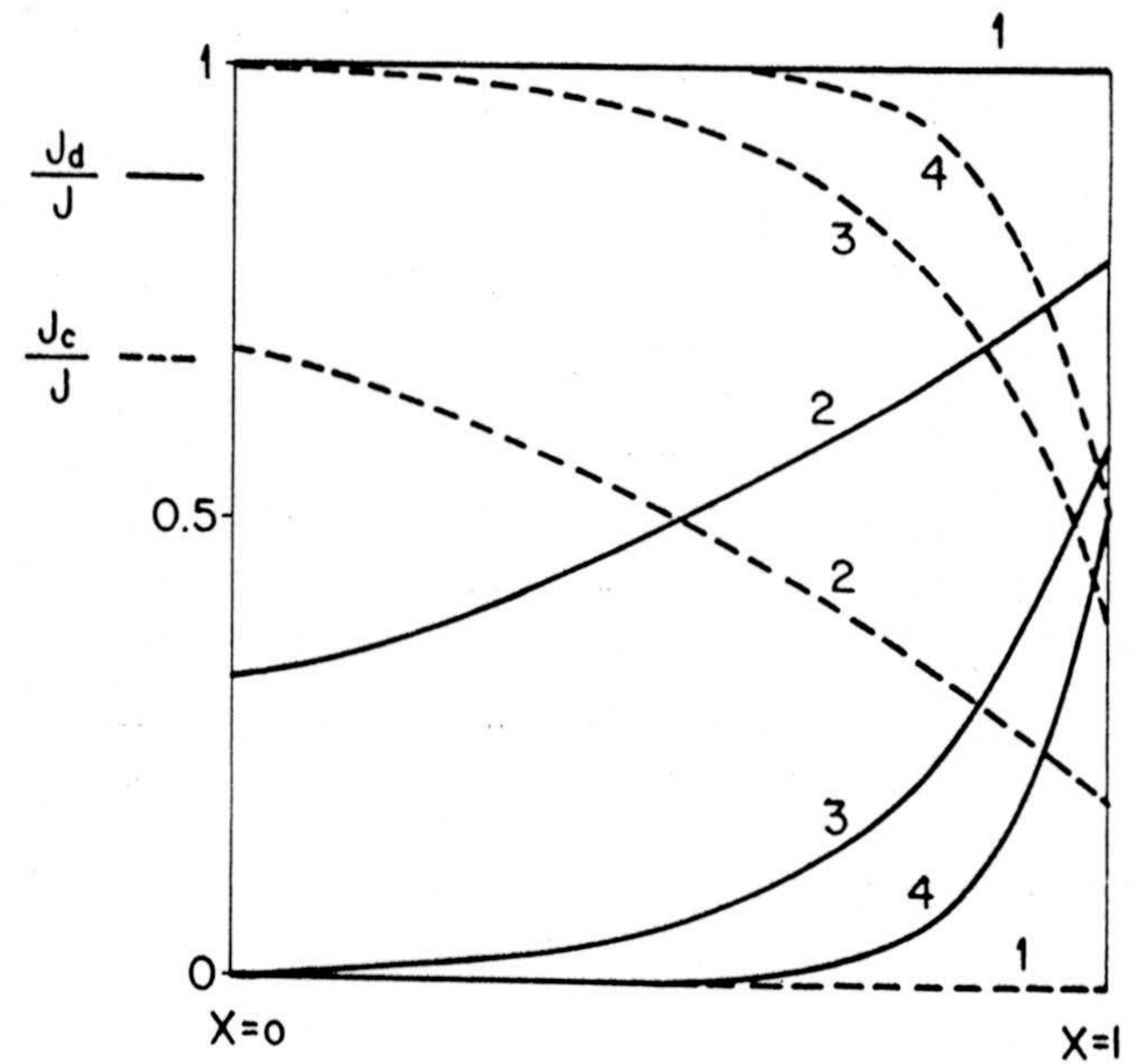
  

$\Delta p \text{ (Nm}^{-2}\text{)}$	$J \text{ (mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{)}$				
	$10^4$	5,506E-8	1,419E-7	2,291E-7	3,165E-7
$2 \cdot 10^4$	1,101E-7	1,906E-7	2,713E-7	3,524E-7	4,337E-7
$10^5$	5,506E-7	5,912E-7	6,321E-7	6,731E-7	7,143E-7
$2 \cdot 10^5$	1,101E-6	1,115E-6	1,130E-6	1,144E-6	1,159E-6
$3 \cdot 10^5$	1,652E-6	1,655E-6	1,659E-6	1,663E-6	1,667E-6

Tabla IV.1.- Flujos de volumen y soluto, obtenidos a diferentes gradientes de concentraciones y presiones.



(a)



(b)

Figura IV.6.- Contribución relativa del flujo convectivo y difusivo al flujo total. a)  $\Delta c = 1$  M. b)  $\Delta c = 0.75$  M.

- |  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| 1.- $J_v = 0 \text{ cms}^{-1}$               | 2.- $J_v = 10^{-4} \text{ cms}^{-1}$ |
| 3.- $J_v = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cms}^{-1}$ | 4.- $J_v = 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$ |



Los parámetros de membrana utilizados en esta simulación se obtuvieron de Klein et al. (1979), y corresponden al sistema membrana Cuprophane/Vitamina B-12:

$$\omega = 59,4 \cdot 10^{-6} \text{ cms}^{-1}; \quad \sigma = 0,44; \quad \text{y} \quad l = 23 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

Los resultados se muestran en la figura 6. Como puede observarse, cuando el flujo de volumen es muy pequeño, el término convectivo ( $J_c$ ) es despreciable frente a  $J_d$ , y la difusión predomina en todos los puntos de la membrana. Sin embargo, el aumento de  $J_v$  modifica esta situación, predominando la difusión sobre la convección en zonas cada vez más restringidas de la membrana, llegando a estar, para  $J_v = 10^{-3} \text{ cm/s}$ , localizada en el extremo de la membrana correspondiente a  $x = l$ . Este efecto es tanto más acusado cuanto mayor es  $\Delta c$ . Análogos resultados fueron señalados por Thomas y Mikulecky (1978.b) en un estudio matemático del problema.

#### IV.4.- DIFUSION-CONVECCION ESTACIONARIA EN MEMBRANAS HETEROGENEAS

##### IV.1.- Membranas multicapas

Antes de introducirnos en el análisis del transporte en membranas heterogéneas, se ha de indicar, que dada la despreciable contribución difusiva al flujo de volumen, y la total linealidad de  $J_v$  frente a  $\Delta p$  (figura 5), en lo sucesivo se tratará únicamente con la parte relativa al flujo de soluto,  $J$ , del modelo en red propuesto en la figura 2, realizando la simulación del flujo  $J_v$  específico



del caso en estudio, tal y como se ha hecho en la última situación del apartado anterior. Esto no origina ninguna pérdida de información, como es fácil de intuir, y por el contrario proporciona un ahorro en trabajo y tiempo de computación al reducir la red global representativa del acoplo  $J - J_v$ , a la subred correspondiente al flujo de soluto.

Al igual que en el capítulo III, pasamos a continuación a considerar membranas heterogéneas multicapas, es decir, las resultantes de la superposición o conexión en serie de diferentes capas homogéneas. Por ello, y una vez establecido el modelo en red en el caso de membranas homogéneas, el paso siguiente será hacerlo para las membranas doble-capas.

El modelo de la figura 2, con la actividad como variable fuerza, puede ser aplicado por separado a cada una de las capas a y b que componen la membrana, que habrá que conectar en serie para satisfacer la conservación del flujo de soluto en la interfase capa-a/capa-b:

$$J = J_a = J_b \quad (22)$$

En la Figura 7.a, aparece el modelo en red (1-compartimento) representativo del transporte de soluto en ~~una~~ doble capa, ~~en condiciones de estado estacionario y~~ pequeños flujos de volumen. La generalización a membranas multicapas es inmediata, Figura 7.b.

Uno de los tipos de membranas heterogéneas al que se le ha dado especial atención en la bibliografía es el de membranas bicapas, en la que una de ellas es un película selectiva muy delgada, prácticamente un recubrimiento de la capa base. El comportamiento de tales membranas en procesos



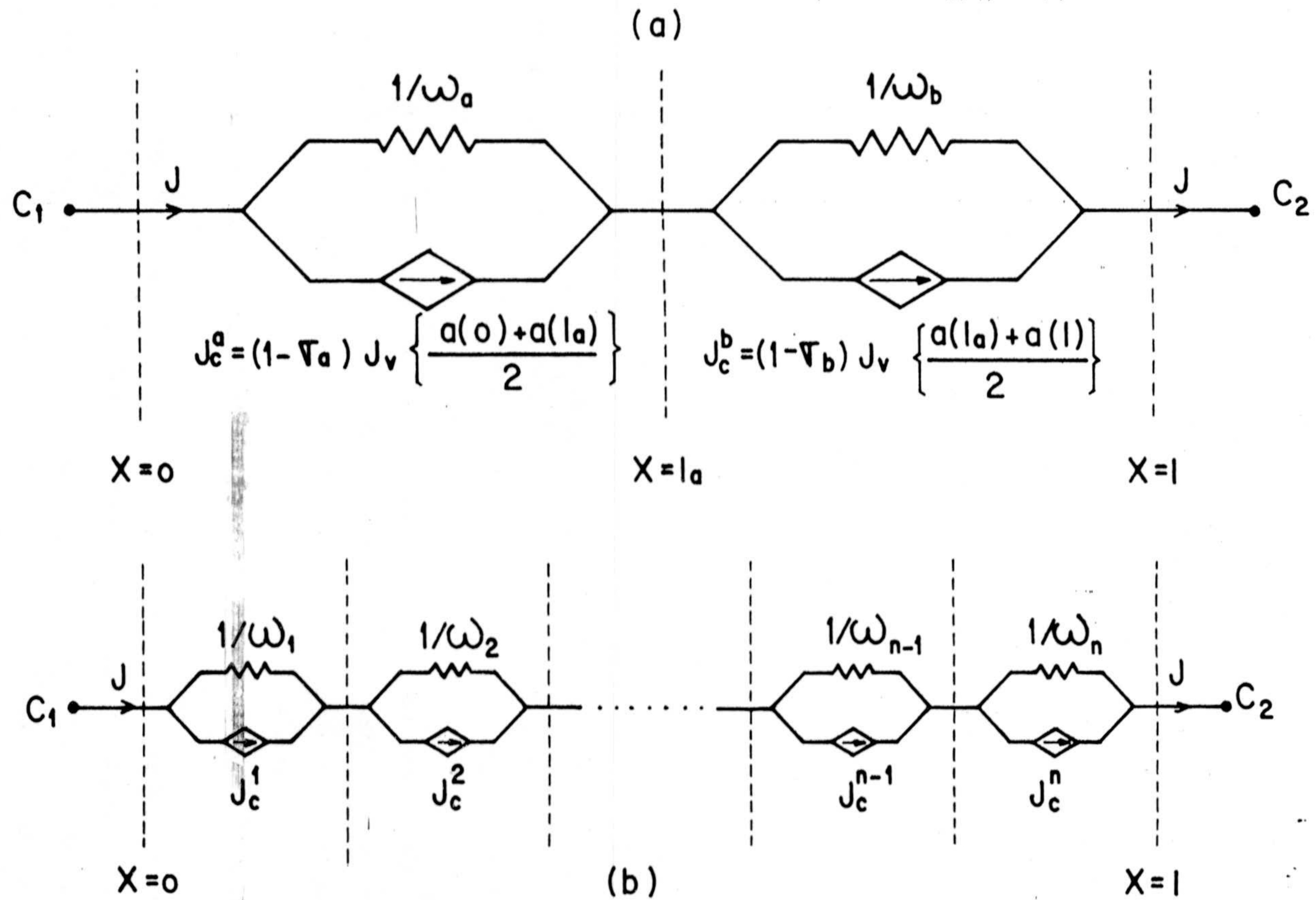


Figura IV.7.- a) Modelo del transporte de soluto en una membrana bicapa.  
 b) Generalización a membranas multicapas.

de transporte de disoluciones binarias de no electrolitos ha sido analizado por Versluijs et al. (1982), tanto desde un punto de vista experimental como teórico, y sus resultados serán utilizados aquí como punto de referencia. Se han considerado diferentes tipos de membranas. La membrana denominada A tiene la película selectiva en el lado 1 ( $x=0$ ). La membrana denominada B la tiene en el lado 2 ( $x=1$ ). Con objeto de posibilitar comparaciones, se simulan dos membranas más a las que se asignan las letras AB y O. La membrana simétrica AB es heterogénea y consta de una capa soporte porosa con dos películas selectivas idénticas, una en cada lado. La membrana O es homogénea. Los parámetros de los sistemas que se van a utilizar se resumen en la Tabla 2.

En primer lugar, y con objeto de ver la influencia de  $J_v$ , se trata de obtener los perfiles de actividades en el estado estacionario para los diferentes modelos de membranas O, A, B y AB, a un flujo de volumen positivo (sentido de las  $x$  crecientes), negativo ( $x$  decrecientes) y cero, tanto para el caso en que  $c_2 = 0$ , como para  $c_2 = c_1$ , considerándose disoluciones no agitadas en los baños.

Como se ha mencionado ya en apartados anteriores, para obtener la variación local de concentración, es decir su perfil, se ha de realizar una reticulación subdividiendo la región membrana en  $n$  compartimentos, cada uno caracterizado por sus propios elementos y actividades.

Mediante el programa de simulación SPICE2 y los valores de parámetros mostrados en Tabla 2 se obtiene, con una división en 10 compartimentos de la red mostrada en la figura 7 (la película selectiva no se reticula, dado su reducido espesor), y particularizados a cada uno de los casos O, A, B y AB, los perfiles de actividad que se muestran en la figura 8, correspondiendo los gráficos de la



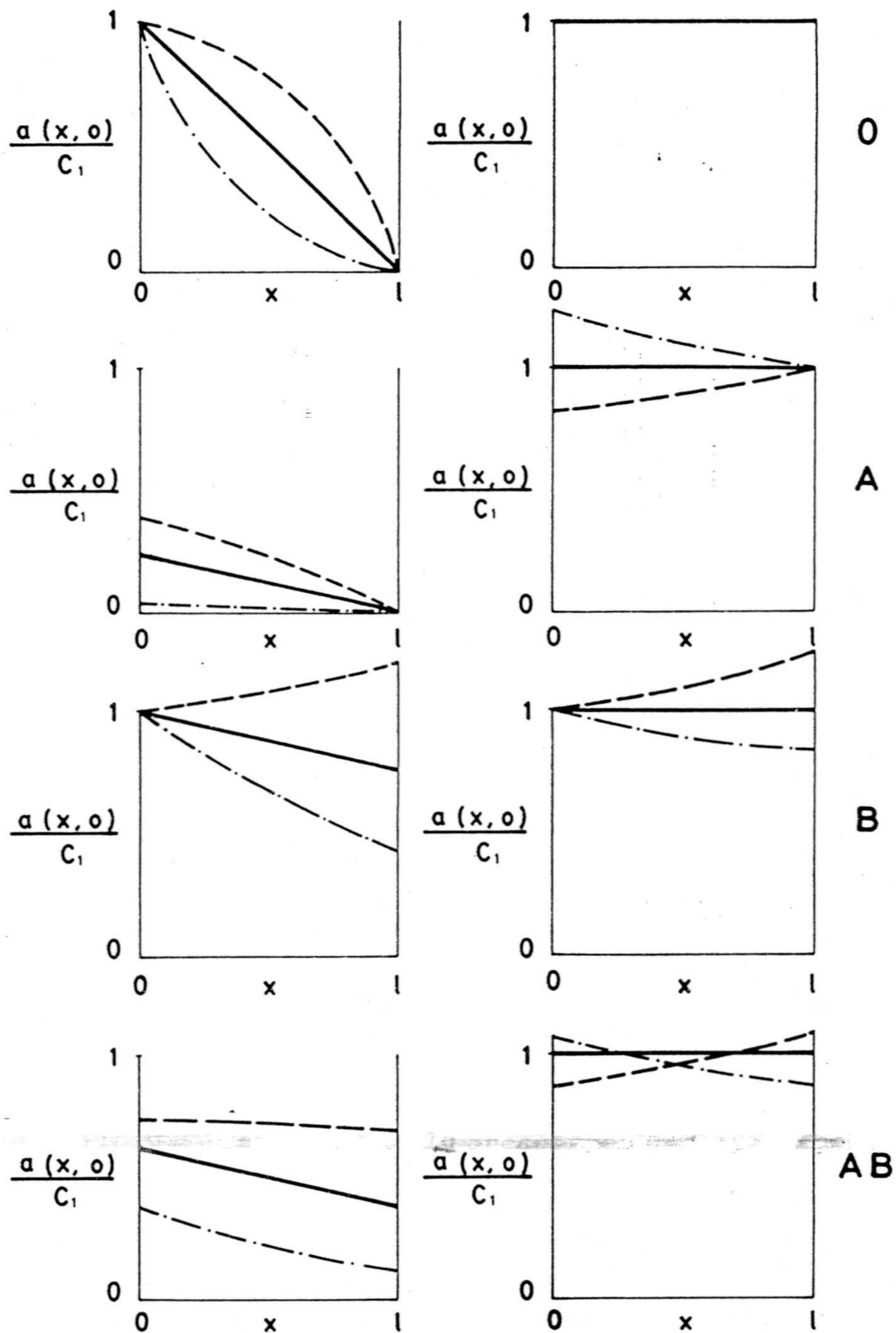


Figura IV.8.- Perfiles de actividad en las membranas: 0, A, B y AB. La columna de la izquierda corresponde a la situación de  $c_2^0 = 0$ , y la de la derecha a  $c_1 = c_2^0$ .

———  $J_v = 0 \text{ ms}^{-1}$       -.-.-  $J_v = -10^{-6} \text{ ms}^{-1}$   
 - - -  $J_v = 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$

Parámetros	0	A	B	AB
$\sigma_a$	0	0,365	0	0,365
$\sigma_b$	0	0	0,365	0,365
$\omega_a \cdot 10^7 (\text{ms}^{-1})$	0	3.65	0	3.65
$\omega_b \cdot 10^7 (\text{ms}^{-1})$	0	0	3.65	3.65
$\sigma$	0.288	0.04	0.04	0.04
k	0.72	0.80	0.80	0.80
$D \cdot 10^{10} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	0.539	2.04	2.04	2.04
l(mm)	0.14	0.14	0.14	0.14

$$D_f = 6.95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}; \quad l_1 = l_2 = 0.9 \text{ mm}$$

Tabla IV.2.- Parámetros de diferentes tipos de membranas (datos de Versluijs et al. (1982)).

izquierda a la condición  $c_2 = 0$ , y los de la derecha a  $c_2 = c_1$ . En ella se aprecia una discontinuidad de la actividad en los revestimientos selectivos, exista o nó un flujo de volumen. Las únicas excepciones se dan cuando el flujo de volumen es cero y  $c_2 = c_1$ , para todas las membranas, y  $c_2=0$  en el caso de la membrana 0. La discontinuidad mencionada procede realmente de un gradiente de actividad a través de



las películas. En nuestro modelo, al considerarlas de espesores despreciables, ese gradiente queda representado por una discontinuidad en el perfil de actividades.

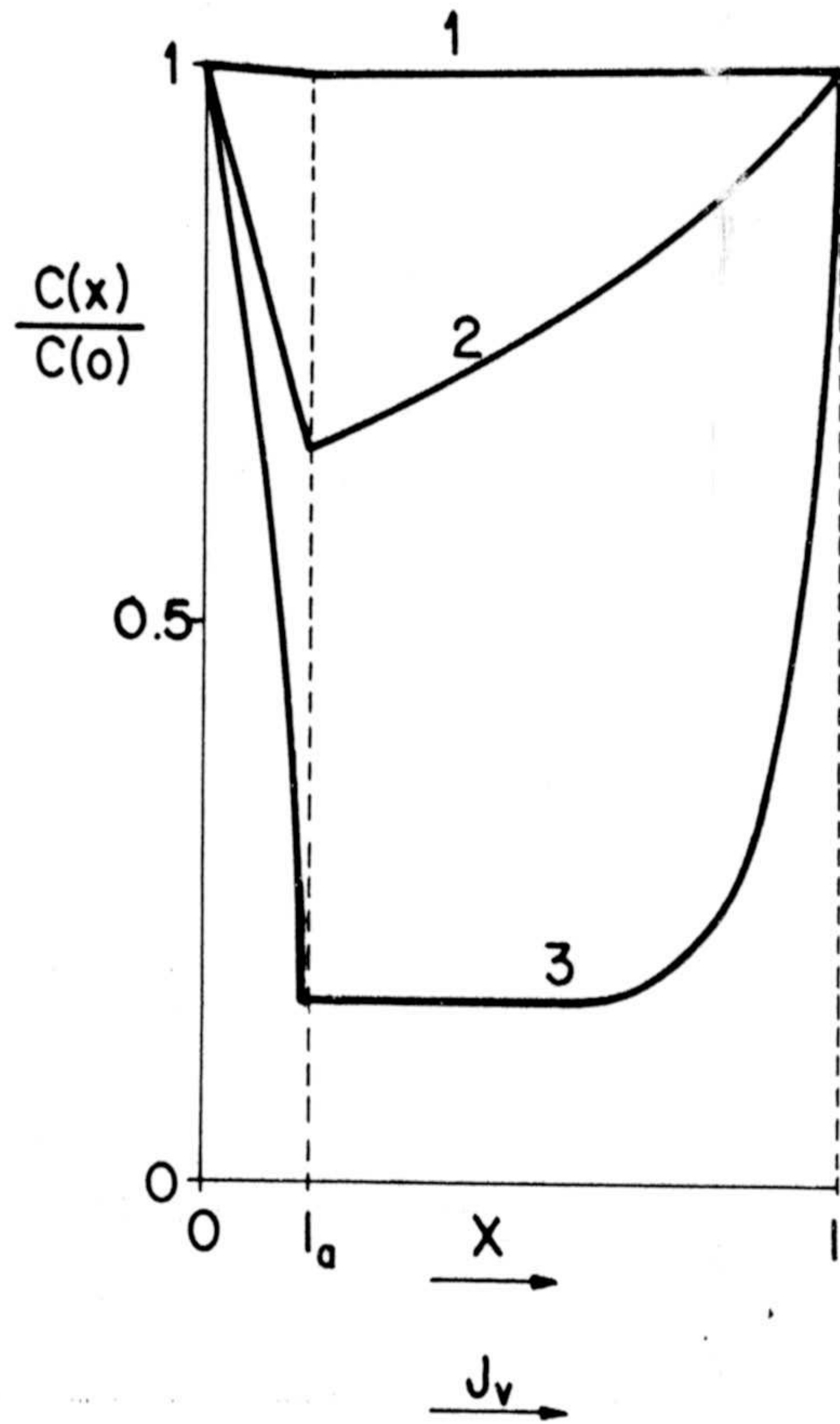
Nuestros resultados que concuerdan plenamente con los obtenidos teóricamente por Versluijs et al. (1982), muestran cómo, para una membrana B, un flujo de volumen positivo produce una acumulación de soluto en la membrana cerca de  $x=1$  mientras que un flujo negativo de volumen induce una reducción de soluto. Las membranas A y AB dan un resultado mucho más sorprendente: la acumulación o reducción de soluto cerca de un revestimiento superficial también dependen de la diferencia de concentración a través de la membrana.

Para mostrar, quizás de un modo más claro, estos efectos de acumulación y disminución local del soluto, como consecuencia del flujo de volumen, y evitar en la representación gráfica las discontinuidades en los valores de la actividad para  $x = 0$  y  $x = 1$ , hemos simulado los perfiles de concentración asignando ahora un cierto espesor,  $l_a$ , a la película selectiva, y estableciendo una reticulación de  $n = 10$ . Los parámetros de membrana utilizados han sido (Henkens et al. 1979):

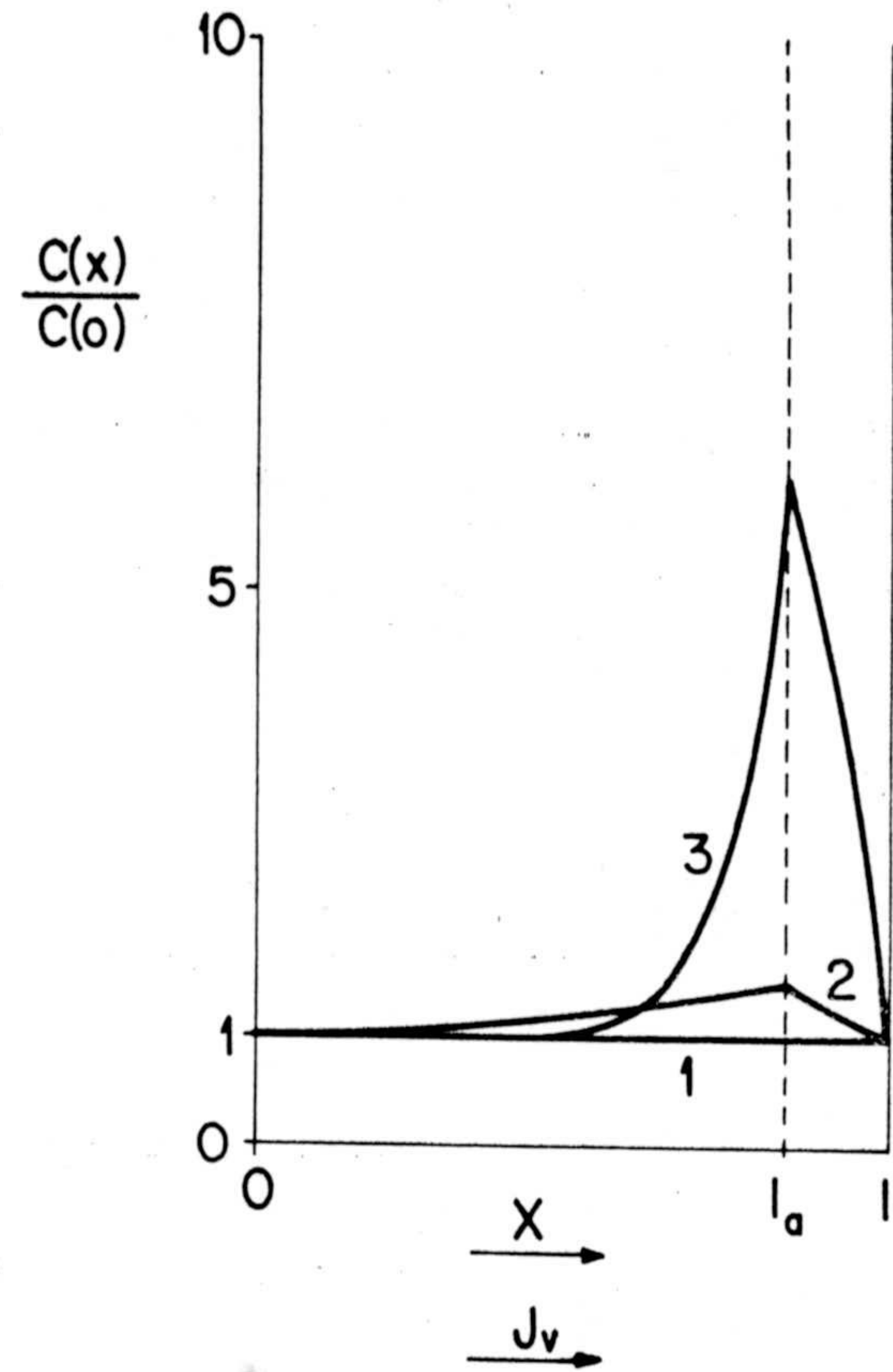
$$\begin{aligned} \sigma_a &= 0,9 & c_1 &= c_2 \\ \sigma_b &= 0,09 & \omega_b / \omega_a &= 0,91 & \omega_a &= 10^{-5} \text{ m/s} \\ k_a &= k_b = 1 & J_v &= 10^{-7} \text{ m/s}; 10^{-5} \text{ m/s}; 10^{-4} \text{ m/s}. \end{aligned}$$

Los resultados se muestran en la figura 9. Obsérvese que (a) y (b) corresponden a las membranas A y B, respectivamente.

Al trabajar con membranas heterogéneas pueden



(a)



(b)

Figura IV.9.- Perfiles de concentración en una doble capa.  
a) Orientación normal. b) Orientación invertida.

1.-  $J_v = 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$

2.-  $J_v = 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$

3.-  $J_v = 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ .



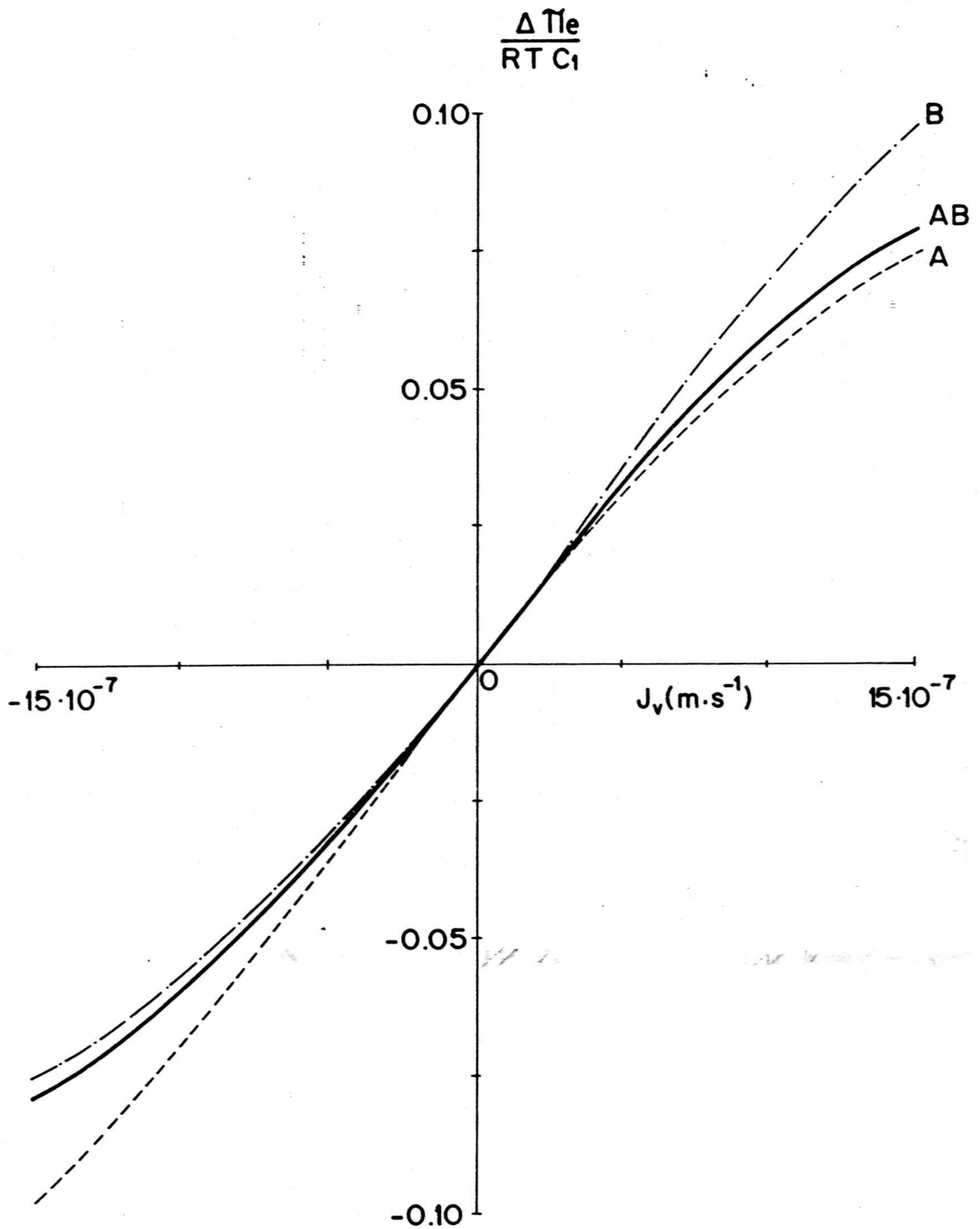


Figura IV.10.- Variación de la presión asimétrica con el flujo de volumen.



observarse efectos "extraños", como la aparición de presiones osmóticas a igualdad de concentraciones externas, presiones que reciben el nombre de asimétricas. Henkens et al. (1979), han observado en sus experimentos cómo el perfil de concentraciones obtenido bajo la influencia de un flujo de volumen constante da origen a esa presión asimétrica.

Para simular la presión osmótica experimental ( $\Delta\Pi_e = \sigma\Delta\Pi$ ) en función de  $J_v$ , hemos utilizado, como en el caso anterior, el modelo de la figura 7 particularizado a cada una de las membranas A, B y AB con los datos de la Tabla 2. Se ha supuesto que las concentraciones externas  $c_1$  y  $c_2$ , son iguales, lo que se sintetiza en el modelo mediante dos fuentes constantes de voltaje de igual valor ( $E_1 = E_2 = c_1 = c_2$ ). Asimismo, las variaciones del flujo de volumen se introducen mediante una fuente de voltaje, variable desde  $-15 \cdot 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$  a  $15 \cdot 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$  y que corresponden al rango de variación en el que estudiamos la presión osmótica asimétrica. Los resultados obtenidos se muestran en figura 10. Como puede observarse, la cuantía del efecto depende de la orientación de la membrana respecto al sentido del flujo de volumen. Así, mientras que la membrana AB, simétrica, tiene el mismo comportamiento para  $J_v$  positivos y negativos, los papeles de las membranas A y B se intercambian con una inversión del flujo, siendo mayor la presión osmótica efectiva cuando la membrana presenta al flujo de volumen la capa menos porosa.

#### IV.4.2.- Membranas heterogéneas lineales

Nos proponemos ahora considerar el caso en que los parámetros de membrana, en particular la permeabilidad y el coeficiente de reflexión, varían en forma continua con  $x$ , y más concretamente, son funciones lineales de  $x$ .



Para nuestra discusión, consideraremos que una membrana tiene una orientación normal si tiene una selectividad decreciente desde  $x=0$  a  $x=1$ , es decir, un  $\sigma$  decreciente y un  $D$  creciente. Se considerará entonces, que la orientación está invertida si la membrana tiene su lado más selectivo en  $x=1$ . Así, y como ejemplo, la membrana B del apartado anterior tiene una orientación invertida, mientras que A la tiene normal.

De este modo, para orientación normal, proponemos una dependencia de  $\omega(x)$  y  $\sigma(x)$  en la forma:

$$\omega(x) = 0,9\omega_0 + 0,2\omega_0(x/1) \quad (23)$$

$$\sigma(x) = 1,1\sigma_0 - 0,2\sigma_0(x/1) \quad (24)$$

y para la orientación invertida:

$$\omega(x) = 1,1\omega_0 - 0,2\omega_0(x/1) \quad (25)$$

$$\sigma(x) = 0,9\sigma_0 + 0,2\sigma_0(x/1) \quad (26)$$

Con  $\omega_0$  y  $\sigma_0$  representamos la permeabilidad y coeficiente de reflexión respectivamente de la membrana homogénea (concretamente se utilizó la membrana 0 del apartado anterior, con  $\sigma_0 = 0,288$  y  $\omega_0 = 2,77 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ ).

Para la simulación de los perfiles de concentración se realizaron los siguientes pasos. Primero, se consideró a la membrana en conjunto, como si de una multicapa se tratase, siendo los parámetros característicos de cada capa ( $\sigma_i$  y  $\omega_i$ ) función de la posición que ocupa respecto a la dirección de transporte  $x$ . En segundo lugar, se trató a cada capa como si fuese homogénea, con un valor

constante de  $\sigma_i$  y  $\omega_i$  e igual al correspondiente al centro de cada capa. Lógicamente, cuanto mayor sea el número de capas (n) más próximos estaremos al comportamiento real (en la simulación se utilizó un n=10).

Los resultados se muestran en la figura 11, correspondiendo los trazos continuos y discontinuos a la orientación normal e invertida, respectivamente.

Igualmente, en dicha figura se muestra la influencia de un flujo de volumen en el perfil de concentración, para lo que se ha estudiado ambas orientaciones a diferentes  $J_v$  ( $J_v=0$ ;  $\pm 10^{-7}$ ;  $\pm 5 \cdot 10^{-7}$  m.s<sup>-1</sup>) y en las situaciones de igualdad (b) y desigualdad (a) en las concentraciones de los baños externos.

De la figura 11 resulta que no existen efectos de orientación a flujo de volumen cero e igualdad de concentración en baños externos, como era de esperar, pero sí se manifiestan cuando las concentraciones de los baños son diferentes, tal y como se aprecia de la no linealidad de los perfiles de concentración a  $J_v=0$  de figura 11.a, resultados coincidentes con los ya vistos a propósito de la película selectiva (figura 8).

Además, de las curvas de la figura 11.b se deduce que, como para una orientación normal, aparecen unos perfiles cóncavos reflejo de la caída o eliminación local de soluto que comentábamos en el apartado anterior, mientras que, contrariamente, en la orientación invertida, aparecen perfiles convexos indicativos de una acumulación local de soluto. La situación contraria la tendremos si se cambia la dirección de transporte de  $J_v$  ( $J_v$  negativas).



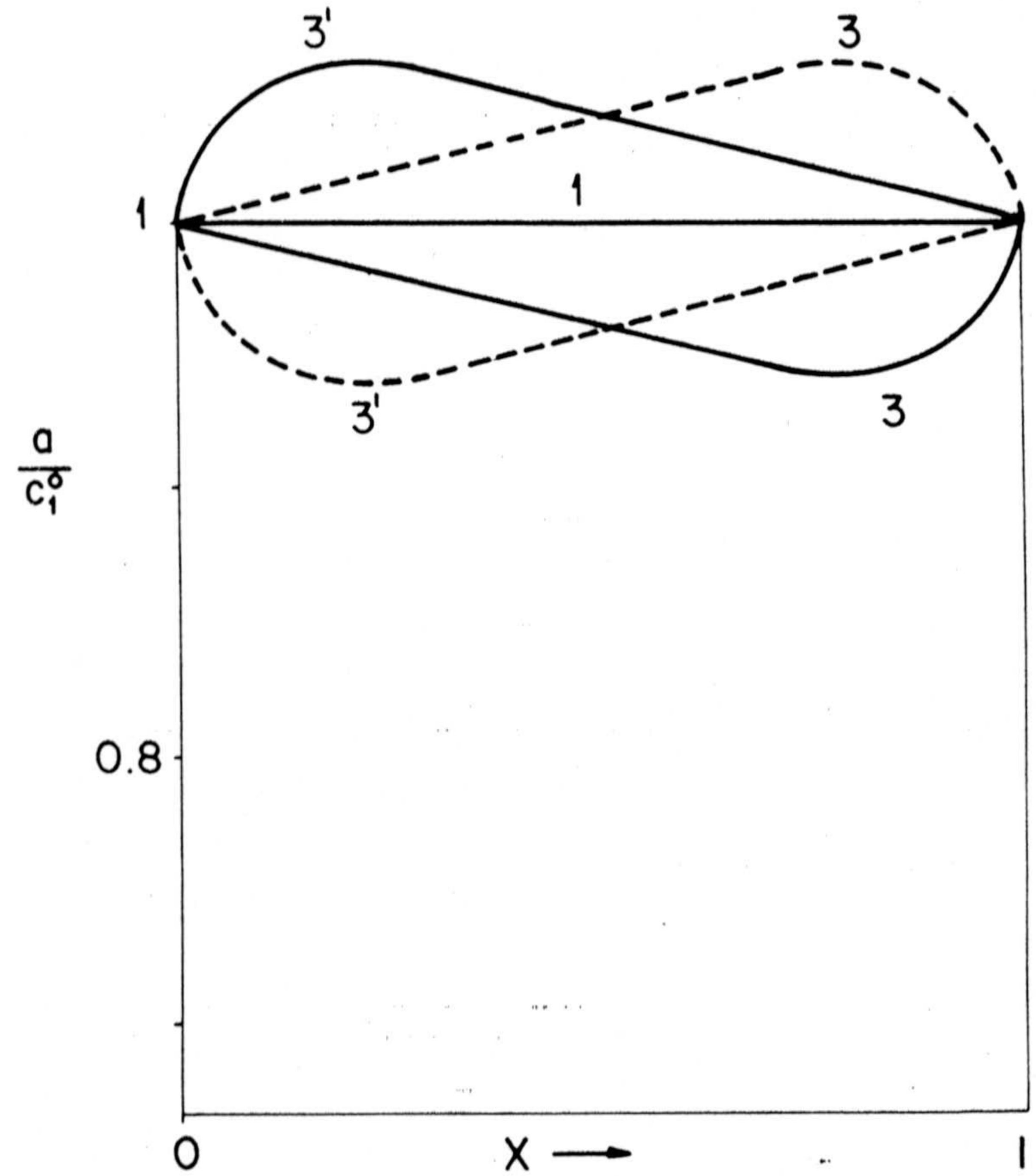
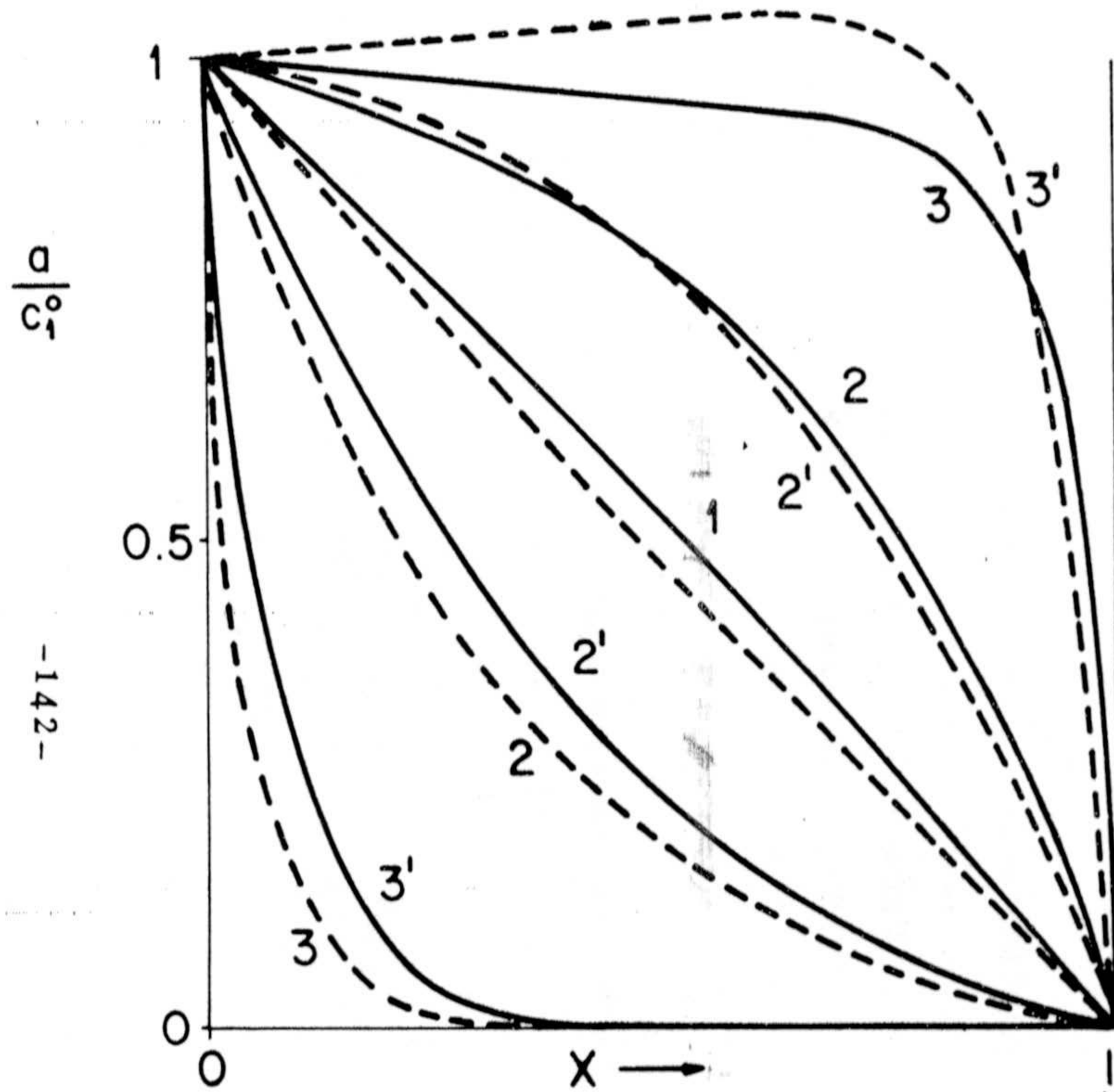


Figura IV.11.- Perfiles de concentración en una membrana con orientación normal —, e invertida - - - .

a)  $c_2^0 = 0$ , y b)  $c_1^0 = c_2^0$ . 1.-  $J_v = 0 \text{ ms}^{-1}$

2.-  $J_v = 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$

3.-  $J_v = 5 \cdot 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$

2'.-  $J_v = -10^{-7} \text{ ms}^{-1}$

3'.-  $J_v = -5 \cdot 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$

#### IV.5.- EFFECTO DE LA CONVECCION EN LA DIFUSION NO ESTACIONARIA

El análisis de la difusión no estacionaria en condiciones de líquido en reposo, llevado a cabo en el capítulo III, implica una restricción ( $J_v = 0$ ) que se satisface en la práctica totalidad de los osmómetros electrónicos comerciales (Coll, 1972), y que hemos impuesto a fin de poder realizar un análisis comparativo entre los resultados experimentales disponibles en la bibliografía y los resultados de la simulación cuantitativa mediante redes. Como acabamos de ver, la existencia de un flujo de volumen,  $J_v$ , en el proceso de difusión, determina distintos perfiles de concentración en la membrana. La situación que vamos a considerar ahora parte de un estado inicial en el que ya existe un perfil de concentración, determinado por el  $J_v$  previo, y de esta manera, los efectos inducidos por ese  $J_v$  entrarán a formar parte del tratamiento transitorio a través de dichas condiciones iniciales.

A continuación analizaremos la influencia del flujo de volumen previo en la evolución temporal de la presión osmótica. Para ello, y a fin de obtener un perfil de concentración inicial lo suficientemente bien definido, se supondrá que el transitorio comienza desde un estado estacionario en el que  $J_v$  es distinto de cero.

Para membranas compuestas por dos capas, y en el caso en que no haya presente un flujo de volumen, la presión osmótica viene dada por la ecuación (III.64):

$$\Delta \Pi_e / RT = \sigma_a (a(0) - a(l_a)) + \sigma_b (a(l_a) - a(1)) \quad (27)$$

El efecto de un flujo de volumen no nulo se



manifestará en la presión osmótica a través de las actividades, consideradas como funciones de  $J_v$  (Henkens et al. 1979). La gran influencia del flujo de volumen al perfil de concentraciones (figuras 8 y 9) hace presuponer también un efecto considerable en la presión osmótica.

Para determinarlo, se ha simulado el modelo (figuras III.21 y III.22) representativo de la difusión no estacionaria en membranas heterogéneas para la situación asimétrica de concentración uniforme y constante en el baño 1 y difusión en el baño 2. Recordemos que la condición de concentración uniforme y constante es equivalente en redes a sustituir la red  $R_1 - \gamma_1$  representativa del proceso de difusión no estacionaria en él, por una fuente constante de tensión de valor igual a  $c_1$ . Por otro lado hay que tener en cuenta que a la hora de considerar los elementos de la red correspondiente a cada una de las diferentes capas que forman la membrana, los condensadores representativos de la acumulación de materia en las películas delgadas han de suprimirse, por haberlas supuesto con espesor despreciable, pero no así las resistencias correspondientes, ya que ello implicaría que la película no juega papel alguno en el proceso de transporte.

Para realizar pues la simulación no estacionaria, y a la vista de su modelo, sólo nos queda el dejar bien establecido el perfil inicial de actividades (condiciones iniciales de las monpuertas capacitivas). Para ello y dada la suposición de que el proceso no estacionario comienza desde un estado estacionario, se procede primeramente a determinar ese perfil de concentraciones, tal y como hemos visto en apartados anteriores, siendo precisamente dicho perfil las condiciones iniciales para la determinación de la presión osmótica transitoria. Para ello hemos supuesto valores relativamente elevados de  $J_v$  ( $\pm 5 \cdot 10^{-7}$  m/s) para

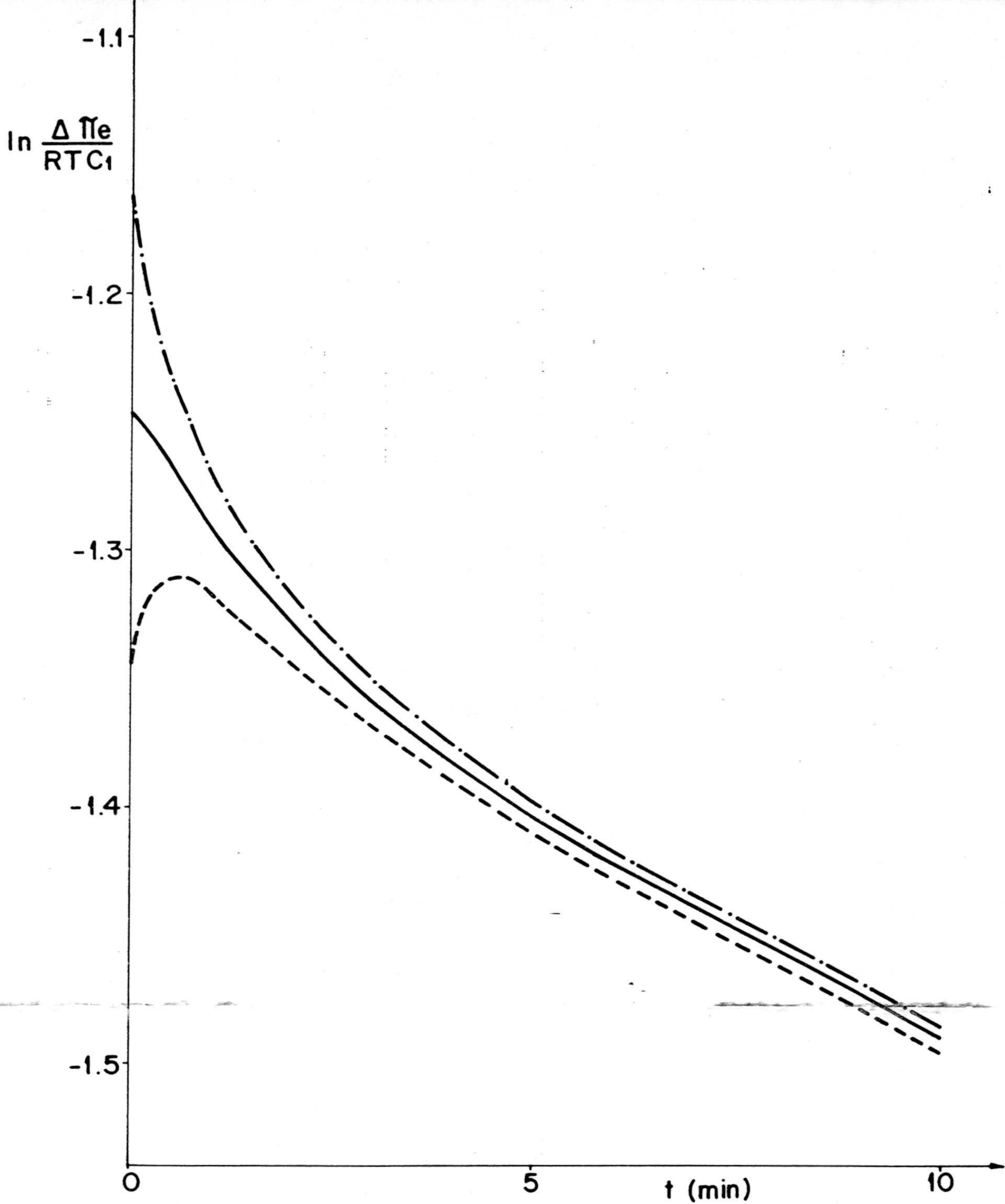


Figura IV.12.- Evolución temporal de la presión osmótica para la membrana A, con las condiciones iniciales:

$c_2^o = 0$ , y —  $J_v = 0 \text{ ms}^{-1}$ , - - -  $J_v = 5 \cdot 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$   
 - . - . -  $J_v = -5 \cdot 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$ .



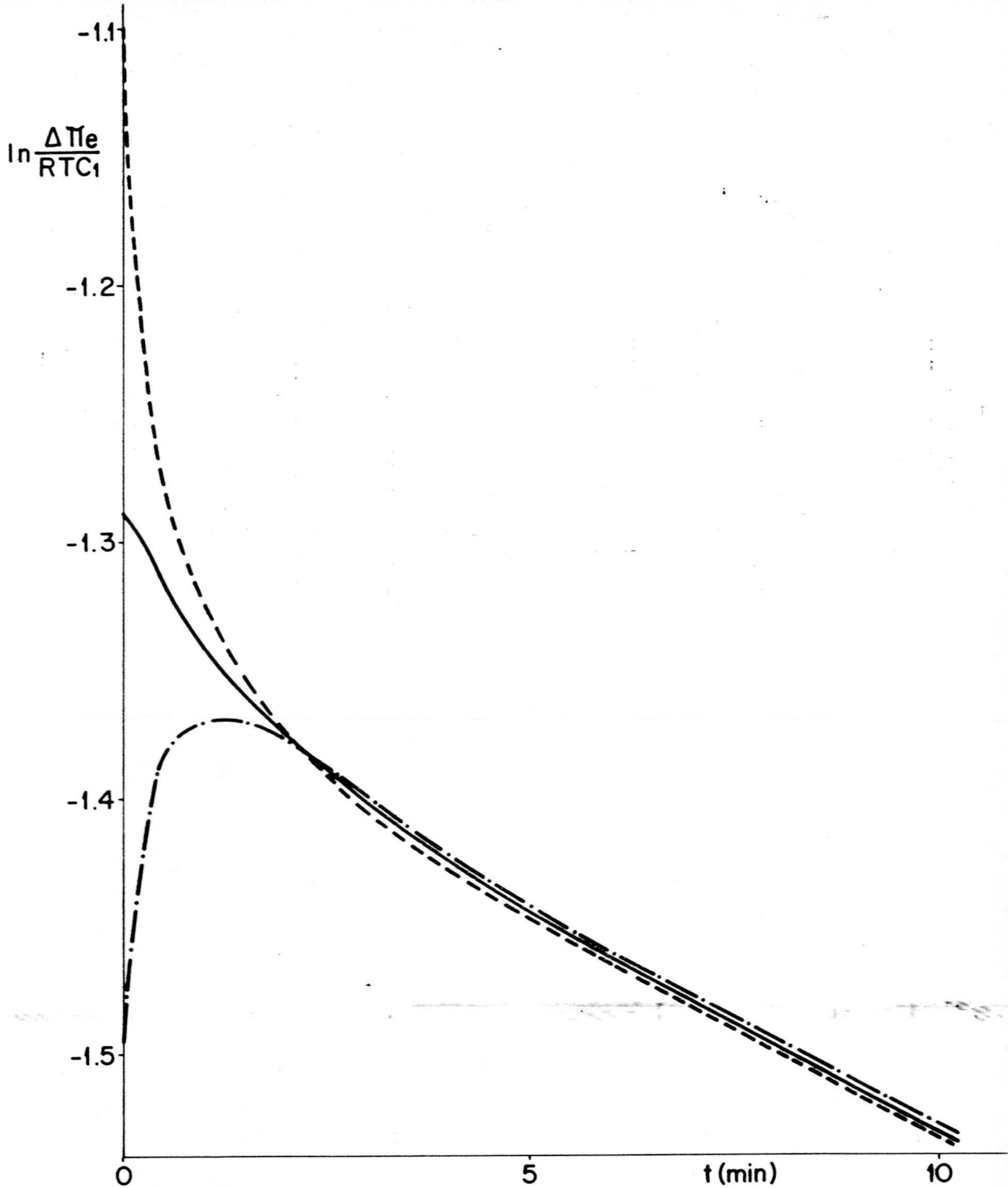


Figura IV.13.- Evolución temporal de la presión osmótica para la membrana B, con las condiciones iniciales:

$c_2^o = 0$ , y —  $J_v = 0 \text{ ms}^{-1}$ , - - -  $J_v = 5 \cdot 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$   
 - . - . -  $J_v = -5 \cdot 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$ .

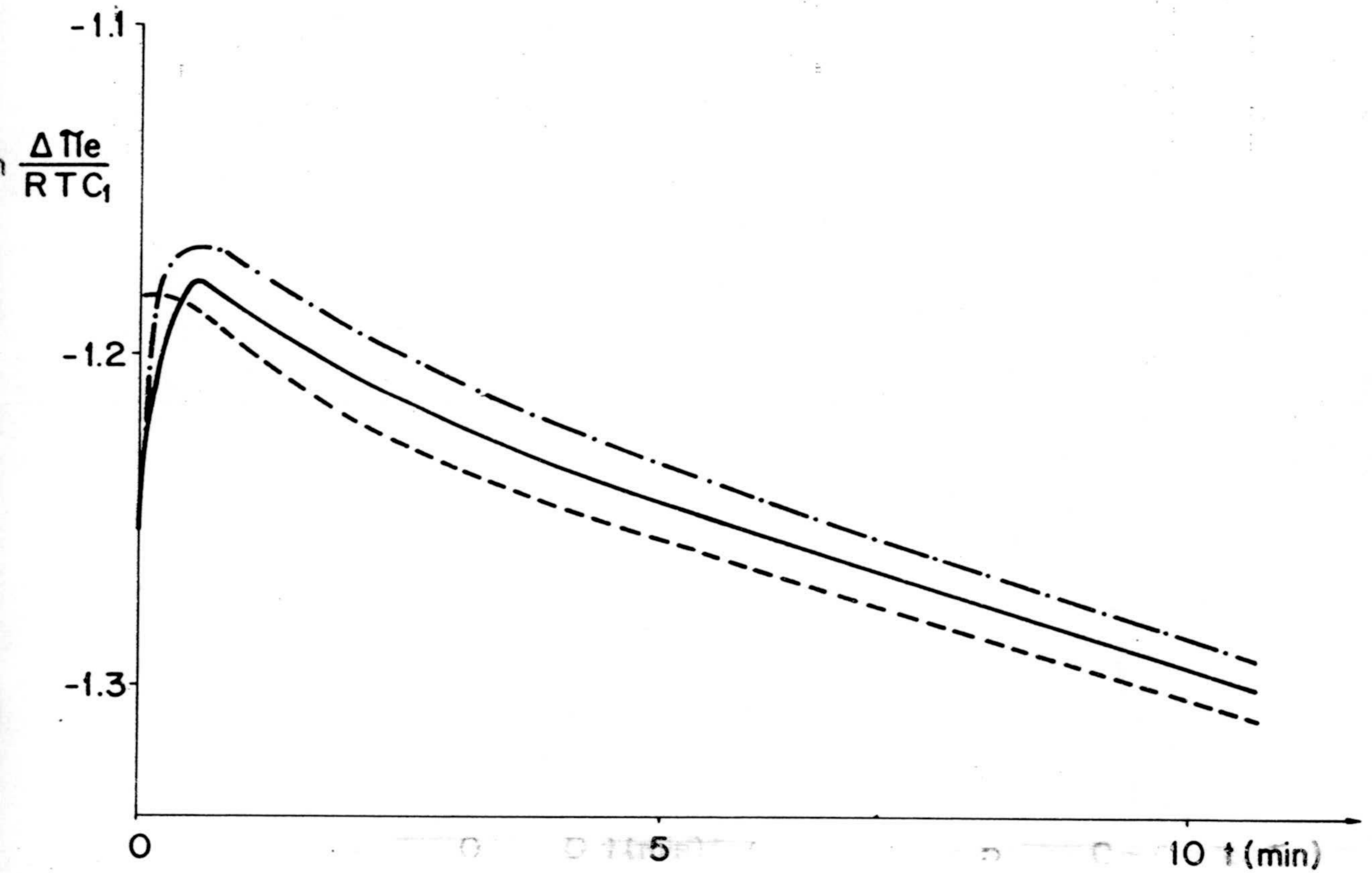


Figura IV.14.- Evolución temporal de la presión osmótica para la membrana AB, con las condiciones iniciales:

$c_2^0 = 0$ , y —  $J_v = 0 \text{ ms}^{-1}$ , - - -  $J_v = 5 \cdot 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$   
 -.-.-  $J_v = -5 \cdot 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$ .



acentuar las diferencias en la respuesta del sistema.

De los resultados obtenidos para una concentración  $c_2(x,0) = 0$  (figuras 12, 13 y 14), se observa que la influencia sobre la presión osmótica de un  $J_v$  inicial disminuye rápidamente en unos pocos minutos. Todas las curvas tienden a la curva osmótica con el perfil inicial de concentración establecido a un  $J_v = 0$ , en total acuerdo con los resultados experimentales de Versluijs et al. (1982). Esto nos da a entender que las diferencias establecidas entre los perfiles de actividades en el interior de la membrana a diversos  $J_v$ , desaparecen aparentemente con rapidez.

Con la única modificación de la condición inicial del condensador  $\gamma_2$ , que pasa de la situación anteriormente estudiada  $c_2(x,0) = 0$ , a la de  $c_2(x,0) = c_1$ , se plasman en las figuras 15 y 16 los resultados respectivos de la simulación para la evolución temporal de la presión asimétrica y la diferencia de concentraciones:

$\Delta c(t) = c_1 - c_2(1,t)$  para las membranas A, B, y AB, y condiciones iniciales  $c_2(t=0) = c_1$  y  $J_v = 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ .

De los resultados de la figura 15 se aprecia que las presiones asimétricas decaen muy rápidamente a cero, concretamente para  $t = 15, 11$  y  $3 \text{ s}$  queda reducido su valor a la mitad del inicial (vida media de la presión asimétrica) en las membranas A, B y AB, respectivamente. Por el contrario la diferencia de concentración sobre la membrana, la cual es cero inicialmente, cambia rápidamente al principio, alcanza un valor extremo, y finalmente cae con lentitud a cero.

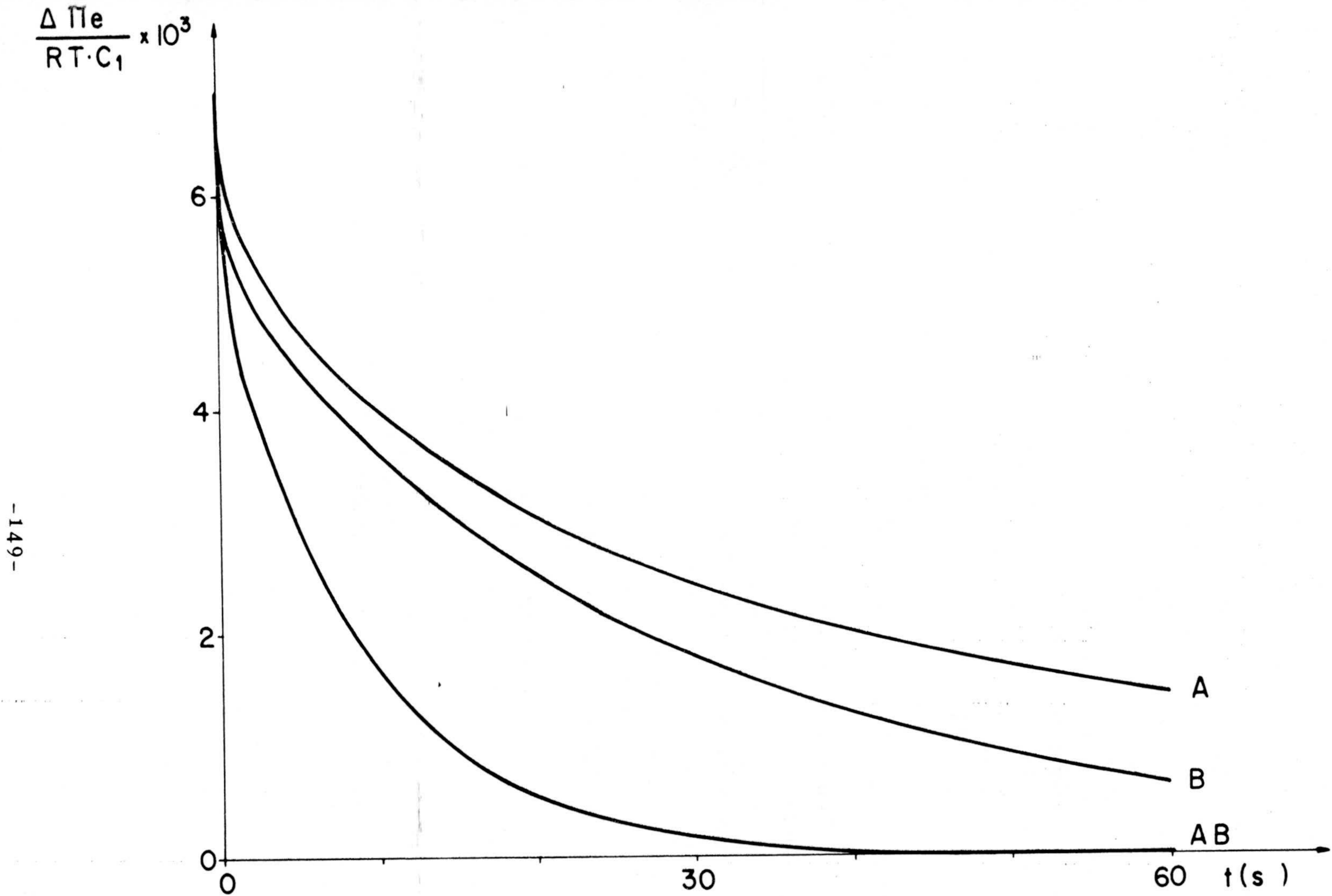


Figura IV.15.- Evolución temporal de la presión osmótica para las membranas A, B, y AB, con las condiciones iniciales:  $c_1 = c_2^0$ , y  $J_v = 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$ .



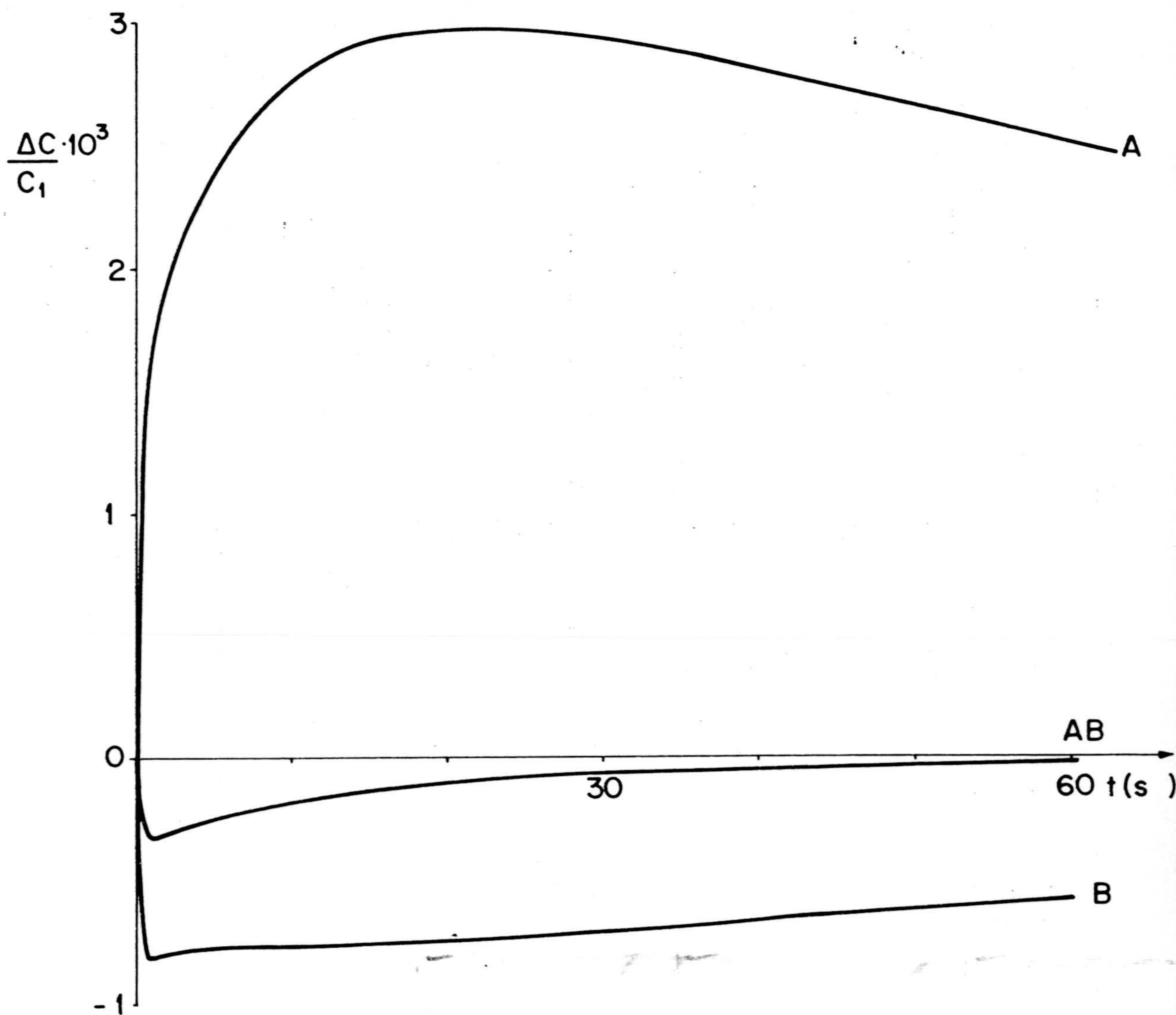


Figura IV.16.- Evolución en el tiempo de la diferencia de concentración a través de las membranas A, B, y AB, para las condiciones iniciales:  $c_1 = c_2^0$ , y  $J_v = 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$ .

#### IV.6.- DIFUSION-CONVECCION NO ESTACIONARIA

Después de abordar el fenómeno de difusión-convección estacionario en los apartados anteriores, vamos a concluir este capítulo considerando la bipuerta asociada al régimen transitorio. Si bien éste se estableció, de un modo general, en el apartado IV.2 (figura 3), queremos ahora centrarnos en una experiencia concreta de difusión-convección no estacionaria, como la llevada a cabo, en una membrana homogénea, por Shuler et al. (1949), quienes introdujeron una bolsa de colodión llena con una disolución de agua y no electrolito, en un gran baño de agua a temperatura constante, midiendo los cambios de volumen y presión mediante un capilar muy estrecho. El baño de agua estaba agitado continuamente, manteniéndose uniforme la concentración de la disolución circundante a la membrana. En la experiencia, después de la inmersión, la disolución sube rápidamente por el capilar, alcanza un máximo y desciende lentamente después. La diferencia de presión entre la bolsa y el baño,  $\Delta p$ , es proporcional a la altura del capilar, mientras que el flujo de volumen es proporcional a la variación de dicha altura con el tiempo.

Los valores empíricos de los coeficientes de transporte proporcionados por Shuler et al. (1949) son los relativos a los parámetros  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , y  $\lambda_3$  que aparecen en las ecuaciones de difusión por ellos propuestas a partir de un tratamiento cinético, expresadas como:

$$- (d\Delta p/dt) = \lambda_1 \Delta p - (\lambda_1 - \lambda_2) RT \Delta c \quad (28)$$

$$- (d\Delta c/dt) = \lambda_3 \Delta c \quad (29)$$

Para establecer el modelo de este proceso habrá que conectar en serie las bipuertas baño-membrana-baño, cada



una de las cuales corresponden a la figura 3. Dado que en los baños no existe acoplamiento difusión-convección, la conexión de las bipuertas daría lugar a una bipuerta global representada en la figura 17, en la que, para eliminar la interfase membrana-disolución, se utiliza la actividad en lugar de la concentración, lo que exige dividir la resistencia de la membrana y multiplicar su capacidad, por el coeficiente de partición,  $k$ . Las resistencias de los baños vienen dadas por la ec. (III.15), y la de la membrana resulta ser:

$$\tilde{R}l/k = 1/S\omega \quad (30)$$

de acuerdo con la ec. (III.63), donde  $S$  es el área de la membrana. Obsérvese que las actividades  $a(0)$  y  $a(x)$  coinciden con las concentraciones,  $c_1(0)$  y  $c_2(1)$ , (ec. III.29, III.30, III.59).

Las ecuaciones para los flujos, obtenidas de la red de la figura 17 son:

$$J_v = L_p(\Delta p - \sigma RT\Delta c) \quad (31)$$

$$J = \omega\Delta c + \bar{c}(1 - \sigma)J_v \quad (32)$$

Como la diferencia de presión hidrostática es:

$$\Delta p = \rho g h \quad (33)$$

donde  $\rho$  es la densidad de la solución,  $g$  la aceleración de la gravedad, y  $h$  la altura de la columna en el capilar de medida, y, el flujo de volumen es proporcional al cambio de esa altura con el tiempo, se tiene que si  $s$  es la sección transversal del capilar de medida:

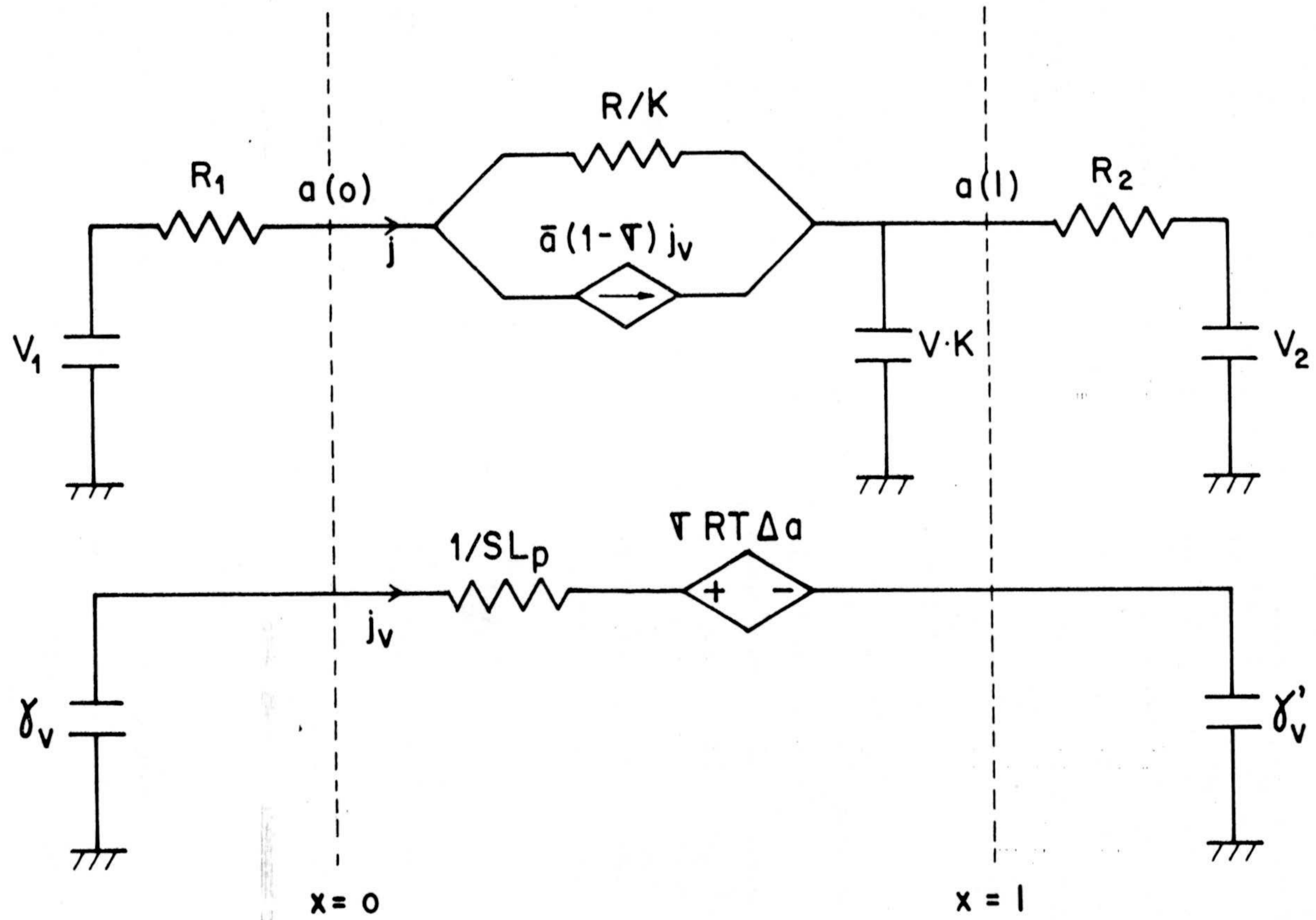


Figura IV.17.- Modelo de la difusión-convección no estacionaria.



$$J_v = (s/S)(dh/dt) = (s/S\rho g)(d(\rho gh)/dt) = (s/S\rho g)(d\Delta p/dt) \quad (34)$$

de modo que, según la ecuación (III.17), la capacidad  $\gamma_v$  resulta ser

$$\gamma_v = s/\rho g \quad (35)$$

Por otra parte, por definición de flujo de soluto,

$$J = (V_1/S)(d\Delta c/dt) \quad (36)$$

donde  $V_1$  es el volumen del baño 1 (bolsa de colodión).

Sustituyendo ecs. (34) y (36) en las (31) y (32) resulta:

$$d\Delta p/dt = (S\rho g/s)L_p(\Delta p - \sigma RT\Delta c) \quad (37)$$

$$d\Delta c/dt = (S/V_1)(\omega\Delta c + (1-\sigma)\bar{c}J_v) \quad (38)$$

que, comparadas con las propuestas por Shuler et al. (ec. 28 y 29) se obtiene que:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= (S\rho g/s)L_p \\ \lambda_3 &= (S/V_1)\omega \end{aligned} \quad (39)$$

$$\lambda_1 - \lambda_2 = (S\rho g/s)L_p$$

A partir de tales relaciones, y con los valores experimentales de  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  y  $\lambda_3$  proporcionados por Shuler et al. (1949)

$$\begin{aligned} \lambda_1 \cdot 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)} &= 1,00 \\ \lambda_2 \cdot 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)} &= 0,97 \\ \lambda_3 \cdot 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)} &= 9,10 \end{aligned}$$

para una temperatura de 30°C y utilizando como soluto Lactosa a una concentración de 0,25 M, se han obtenido los valores de los parámetros de transporte correspondientes, relacionados en la Tabla 3. En ella también se incluyen los valores de  $s$  y  $V_1$  necesarios para su determinación, y del volumen del baño de agua externo  $V_2$ .

$S \omega$ ( $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ )	$S L_p \cdot 10^{12}$ ( $\text{cm}^5 \text{dyn}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$\sigma \cdot 10^2$	$s \cdot 10^3$ ( $\text{cm}^2$ )	$V_1$ ( $\text{cm}^3$ )	$V_2 \cdot 10^{-3}$ ( $\text{cm}^3$ )
5,46	13,71	2,9	5	60	6

Parámetro adicional:  $D_f = 3,12 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{min}^{-1}$ .

Tabla IV.3

La inexistencia de difusión, debido a la agitación, en el baño 2 (baño de agua) da lugar a la supresión de la resistencia  $R_2$ . Dado que el volumen de la membrana puede considerarse despreciable frente al volumen de los baños, puede suprimirse del modelo la capacidad de membrana, y como la presión del baño 2 se mantiene constante (la atmosférica,  $p_a$ ) la monopuerta capacitiva correspondiente debe ser sustituida por una fuente de tensión constante, de salida  $p_a$ .

De acuerdo con los valores obtenidos, la resistencia del baño 1 es del orden de 500 veces mayor que



la de la membrana, lo que a efectos del modelo, implicaría la práctica ausencia de flujo de soluto, lo que no tiene sentido. Se hace preciso, pues, reinterpretar dicha información, (como ya se hizo en el capítulo III) en el sentido de que la ausencia de difusión en el baño 1 no es consecuencia de una imposibilidad material de que se produzca, sino por el hecho de no existir gradientes de concentración, es decir, la concentración es prácticamente uniforme. En consecuencia, tal circunstancia debe ser sintetizada con la sustitución de  $R_1$  por un simple elemento conductor.

Con todo ello, el modelo final es el de la figura 18, donde se especifican las condiciones experimentales iniciales  $c_1^0$ ,  $c_2^0$  y  $p_1^0$ , siendo  $c_1^0 = 0,25$  M,  $c_2^0 = 0$  y  $p_1^0 = p_a$ .

La evolución temporal de la caída de potencial en el condensador  $\gamma_v$ , o lo que es igual, la variación temporal de la presión, se muestra en la figura 19, obtenida de la simulación del modelo de la figura 18, reproduciéndose la curva experimental de Shuler et al. (1949).



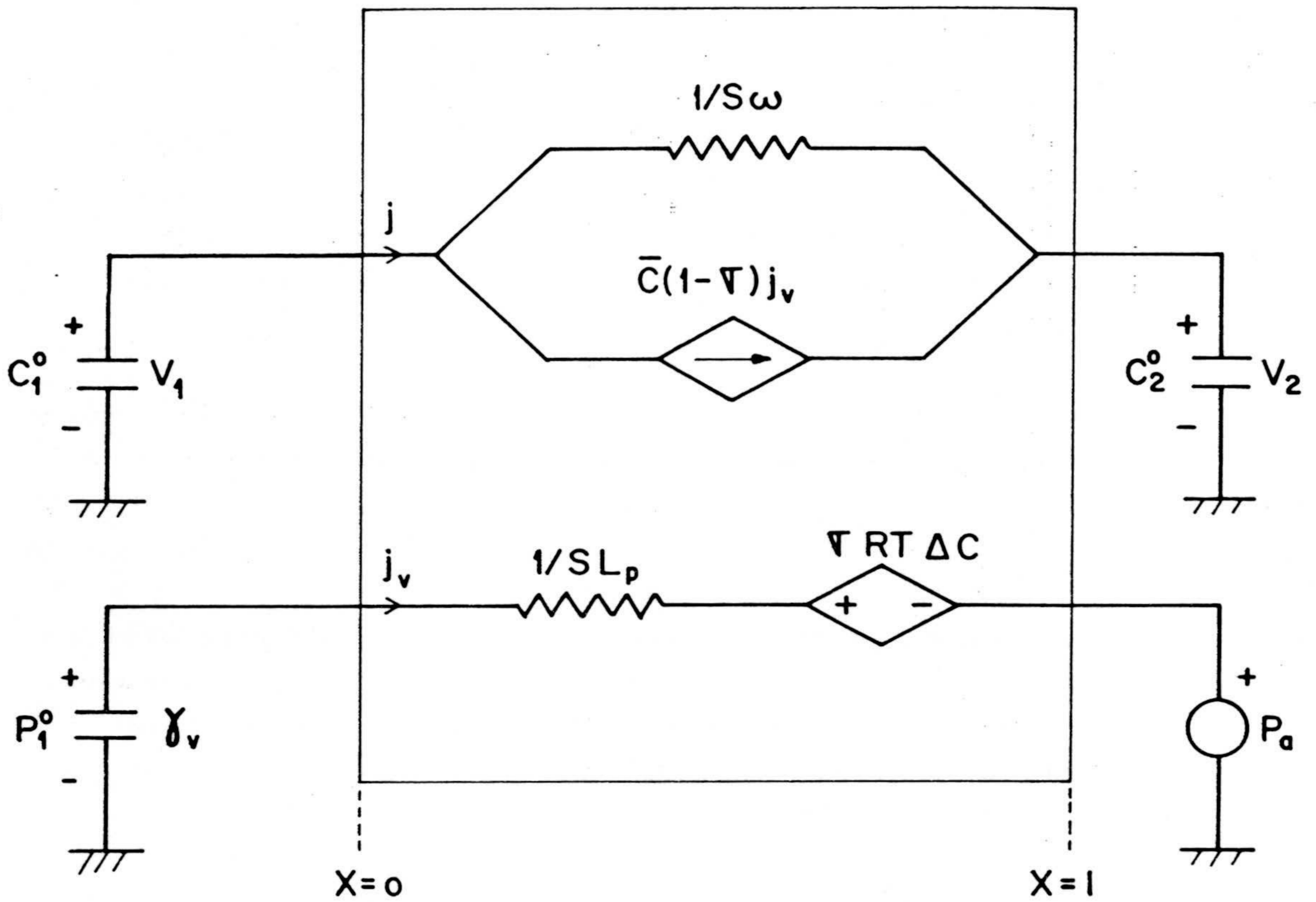


Figura IV.18.- Modelo de difusión-convección no estacionaria. Experiencia de Shuler et al. (1949).



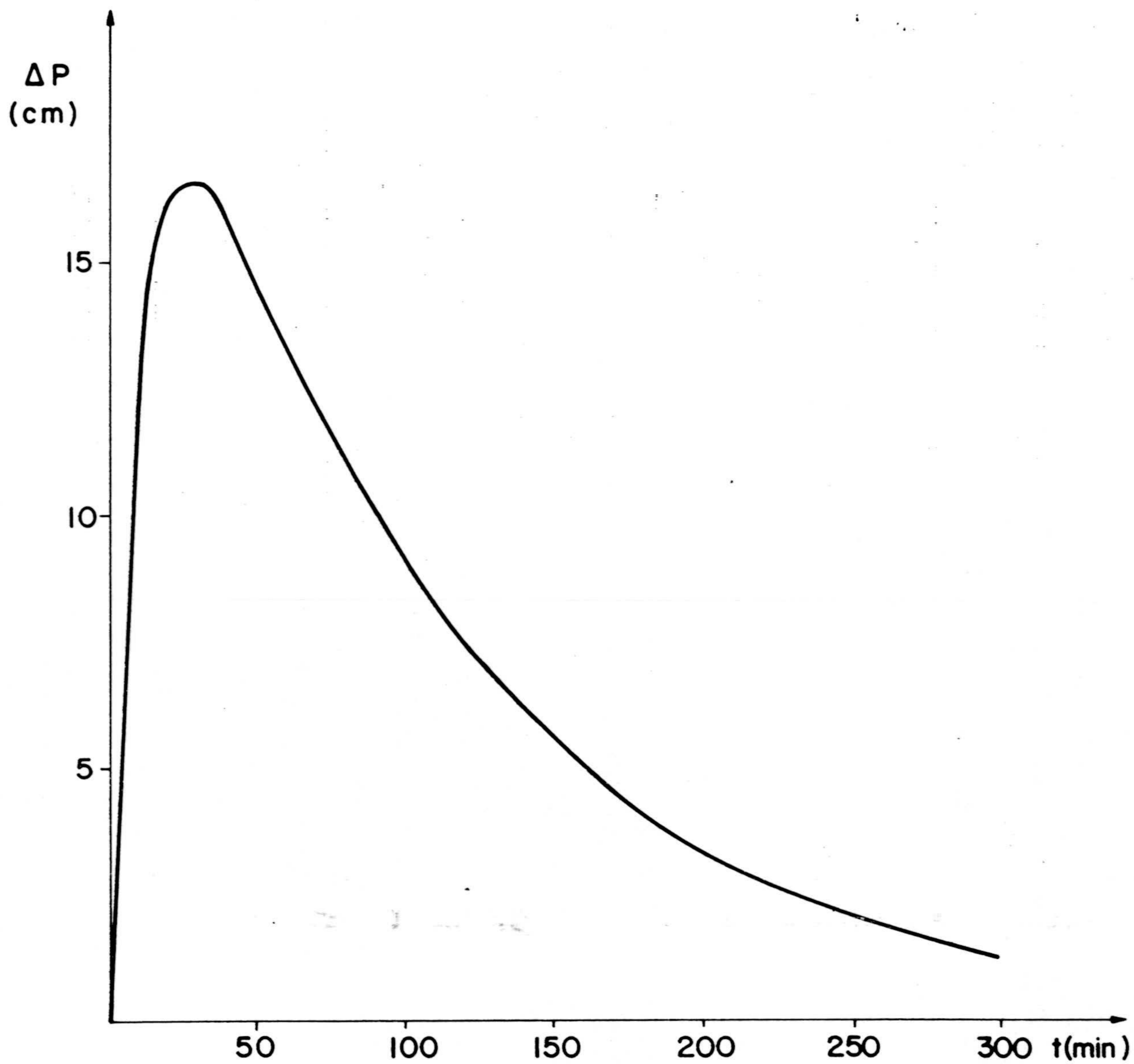


Figura IV.19.- Evolución en el tiempo de la presión hidrostática.

## **V.- FENOMENOS ELECTROKINETICOS**

V.1.- Introducción.

V.2.- Fenómenos de flujo y electroósmosis no-estacionarios.

V.3.- Polarización de concentración.

V.3.1.- Consideraciones previas.

V.3.2.- Efecto de la polarización de concentración en el potencial de flujo. Modelo en red.

V.3.3.- Simulación de los efectos de polarización.

V.3.4.- Modelo alternativo de la polarización de concentración.



## V.1.- INTRODUCCION

Cuando dos fases, una sólida y otra líquida, se mueven una en relación a la otra, se pueden observar una serie de fenómenos denominados electrocinéticos, cuyo origen procede del acoplamiento entre flujos de materia y de electricidad. Los fenómenos de flujo y electroósmosis se manifiestan cuando es la fase sólida la que permanece estacionaria y el líquido se mueve a través de un capilar, medio poroso o diafragma, bajo la influencia de un campo eléctrico y un gradiente de presión. Estos fenómenos juegan un papel importante como vehículo de caracterización de propiedades de la interfase sólido-líquido en una gran variedad de sistemas, y su análisis usualmente se realiza en el dominio de la termodinámica del no-equilibrio, mediante las denominadas ecuaciones fenomenológicas que establecen relaciones entre los flujos y las fuerzas generalizadas. En el rango lineal, tales ecuaciones pueden formularse en cuatro formas alternativas y equivalentes (Peusner, 1983) manteniendo la naturaleza conjugada de flujos y fuerzas, que reciben el nombre de conductiva o L, resistiva o R, y las denominadas híbridas H y P, dependiendo su elección de la conveniencia experimental (Kedem y Katchalsky, 1963).

En los fenómenos de flujo y electroósmosis, que son los que aquí consideraremos, intervienen dos flujos, el de volumen,  $J_v$  o  $J_1$ , y la intensidad de corriente eléctrica,  $I$  o  $J_2$ , y dos fuerzas generalizadas, el gradiente de presión,  $\Delta p$  o  $X_1$ , y el de potencial eléctrico,  $\Delta\phi$  o  $X_2$ , siendo los pares  $(J_1, X_1)$  y  $(J_2, X_2)$  conjugados uno del otro. Cuando las fuerzas aplicadas son pequeñas, los flujos dependen linealmente de aquellas, lo que se expresa mediante

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad i, j = 1, 2 \quad (1)$$



que constituyen las ecuaciones fenomenológicas expresadas en forma conductiva o forma L. Los  $L_{ij}$  son los coeficientes fenomenológicos conductivos y vienen definidos por el cociente entre un flujo y una fuerza. Sin embargo, las ec. (1) no constituyen la única posibilidad de expresar las relaciones lineales entre flujos y fuerzas. Como señala Peusner (1983), existen otras tres formas alternativas y equivalentes, dada la linealidad de las ec. (1). Así, si en vez de considerar como variables independientes las fuerzas  $X_i$ , como ocurre en la forma L, se consideran los flujos  $J_i$ , se obtiene la forma resistiva o forma R de las ecuaciones fenomenológicas

$$X_i = \sum_j R_{ij} J_j \quad i, j = 1, 2 \quad (2)$$

en la cual los coeficientes resistivos vienen definidos mediante el cociente entre una fuerza y un flujo. Análogamente, si se seleccionan como independientes un flujo y una fuerza (siendo una de las variables de naturaleza eléctrica y la otra mecánica) se obtienen las formas híbridas

$$X_i = K_{ii} J_i + K_{ij} X_j \quad (3)$$

$$J_j = K_{ji} J_i + K_{jj} X_j \quad (4)$$

Para  $i = 1, j = 2$ , se obtiene la forma híbrida H, en la que los coeficientes  $K_{ij}$  se designan por  $H_{ij}$ . Si  $i = 2, j = 1$ , las ecuaciones toman la forma P y los  $k_{ij}$  se escribirán como  $P_{ij}$ . Las relaciones entre los coeficientes L, R, H y P se obtienen mediante las reglas del álgebra matricial, y se especifican en la Tabla II.1.

Las cuatro formas de las ecuaciones fenomenológicas permiten considerar dieciseis coeficientes,



asociados, uno a uno, con los dieciseis efectos que pueden definirse mediante la anulaci3n de una de las cuatro variables,  $J_v$ ,  $I$ ,  $\Delta p$  o  $\Delta \phi$ , ocho de los cuales son electrocin3ticos o acoplados y los ocho restantes, directos. Los primeros est3n conectados con propiedades de la interfase, mientras que los segundos se relacionan con la resistencia el3ctrica o hidrodin3mica del sistema. Son los siguientes:

$$\text{ELECTROOSMOSIS:} \quad (J_v/I)_{\Delta p=0} = P_{12} \quad (5)$$

$$(J_v/\Delta \phi)_{\Delta p=0} = L_{12} \quad (6)$$

$$\text{PRESION} \quad (\Delta p/I)_{J_v=0} = R_{12} \quad (7)$$

ELECTROOSMOTICA:

$$(\Delta p/\Delta \phi)_{J_v=0} = H_{12} \quad (8)$$

$$\text{CORRIENTE} \quad (I/\Delta p)_{\Delta \phi=0} = L_{21} \quad (9)$$

DE FLUJO

$$(I/J_v)_{\Delta \phi=0} = H_{21} \quad (10)$$

$$\text{POTENCIAL} \quad (\Delta \phi/\Delta p)_{I=0} = P_{21} \quad (11)$$

DE FLUJO

$$(\Delta \phi/J_v)_{I=0} = R_{21} \quad (12)$$

$$\text{CONDUCTANCIA} \quad (I/\Delta \phi)_{\Delta p=0} = L_{22} \quad (13)$$

ELECTRICA

$$(I/\Delta \phi)_{J_v=0} = H_{22} \quad (14)$$

$$\text{PERMEABILIDAD} \quad (J_v/\Delta p)_{\Delta \phi=0} = L_{11} \quad (15)$$

HIDRODINAMICA

$$(J_v/\Delta p)_{I=0} = P_{11} \quad (16)$$

$$\text{RESISTENCIA} \quad (\Delta \phi/I)_{J_v=0} = R_{22} \quad (17)$$

ELECTRICA

$$(\Delta\phi/I)_{\Delta p=0} = P_{22} \quad (18)$$

RESISTENCIA  
HIDRODINAMICA

$$(\Delta p/J_v)_{I=0} = R_{11} \quad (19)$$

$$(\Delta p/J_v)_{\Delta\phi=0} = H_{11} \quad (20)$$

Admitiendo la relación de reciprocidad de Onsager

$$L_{12} = L_{21} \quad (21)$$

y según la Tabla II.1 resulta que

$$R_{12} = R_{21} \quad (22)$$

$$H_{12} = -H_{21} \quad (23)$$

$$P_{12} = -P_{21} \quad (24)$$

y en consecuencia,

$$(J_v/\Delta\phi)_{\Delta p=0} = (I/\Delta p)_{I=0} \quad (25)$$

$$(\Delta p/I)_{J_v=0} = (\Delta\phi/J_v)_{I=0} \quad (26)$$

$$(\Delta p/\Delta\phi)_{J_v=0} = - (I/J_v)_{\Delta\phi=0} \quad (27)$$

$$(J_v/I)_{\Delta p=0} = - (\Delta\phi/\Delta p)_{I=0} \quad (28)$$

relaciones que conectan un efecto osmótico con un efecto de flujo. La expresión (26) es conocida como relación de Saxén, y las (25-27) fueron demostradas por Mazur y Overbeek (1951) mediante la termodinámica del no-equilibrio para un conjunto irregular de capilares. También la Tabla II.1 proporciona las relaciones



$$H_{11} = 1/L_{11} \quad (29)$$

$$R_{11} = 1/P_{11} \quad (30)$$

$$P_{22} = 1/L_{22} \quad (31)$$

$$R_{22} = 1/P_{22} \quad (32)$$

es decir, la resistencia hidrodinámica y eléctrica son las inversas de la permeabilidad hidrodinámica y de la conductancia eléctrica, respectivamente.

La consideración de los dieciseis coeficientes permite de un modo sencillo y sistemático, por tanto, expresar los otros tantos efectos posibles, y establecer relaciones entre ellos. Ciertamente esto no significa que haya que tenerlos todos en cuenta, y mucho menos evaluarlos, a la hora de analizar los fenómenos electrocinéticos de flujo y electroósmosis, pues sólo tres son independientes. Es decir, el sistema se puede describir completamente mediante tres coeficientes, correspondiendo dos de ellos a efectos directos, eléctrico e hidrodinámico, respectivamente, y el tercero a un efecto electrocinético.

Sin embargo, Katchalsky y Curran (1965), proponen como ecuaciones fenomenológicas las denominadas prácticas:

$$J_v = L_p \Delta p + \beta I \quad (33)$$

$$I = (k^*_\beta / L_p) J_v + k^* \Delta \phi \quad (34)$$

que no corresponden a ninguna de las formas L, R, H ó P, sino que la primera es de la forma P y la segunda, de la H. En ellas aparecen los denominados coeficientes prácticos,  $L_p$ , coeficiente de filtración,  $\beta$ , la permeabilidad

electrosmótica, y la conductancia eléctrica a flujo cero,  $k^*$ , que son simplemente los coeficientes  $P_{11}$ ,  $P_{12}$  y  $H_{22}$ , respectivamente, y cuya expresión en función de los conductivos es inmediata a partir de la tabla de conversión.

Las formas, L, R, H y P de las ecuaciones fenomenológicas tienen las representaciones bipuerta que ya se indicaron en el capítulo II. Las ecuaciones prácticas, paralelamente, también pueden ser sintetizadas mediante la bipuerta de la figura 1.a que corresponde a una configuración tipo L, no simétrica.

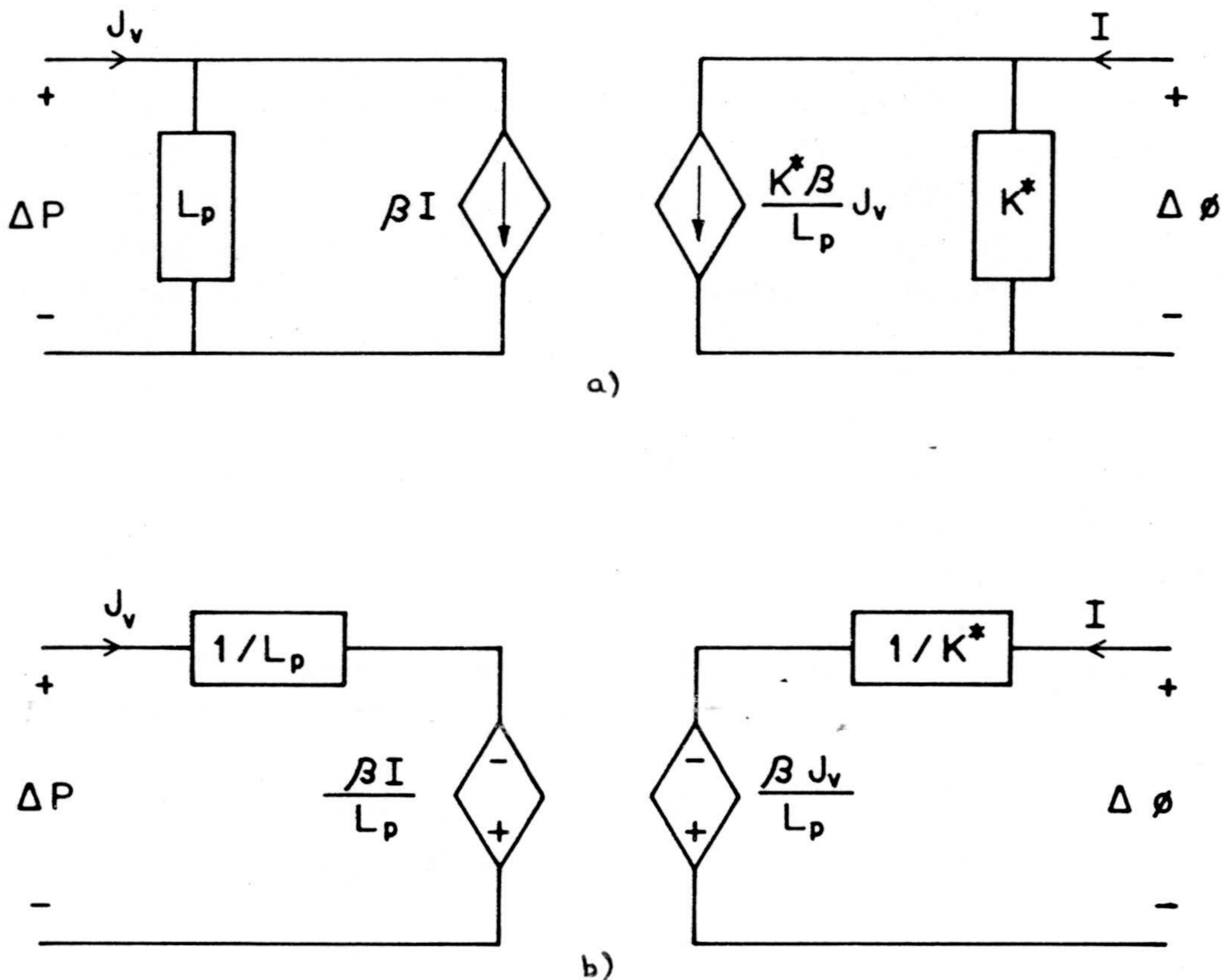


Figura V.1



No obstante, puede transformarse a una representación R simétrica con sólo aplicar el teorema de sustitución Thevenin-Norton de la teoría clásica de circuitos (Edminister, 1973) a ambas partes de la red, la de entrada y la de salida.

En la Figura 1.b, aparece la representación simétrica resultante. Su matriz R viene dada por:

$$\begin{pmatrix} \Delta P \\ \Delta \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/L_p & -\beta/L_p \\ -\beta/L_p & 1/k^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_v \\ I \end{pmatrix} \quad (35)$$

y a partir de la tabla de conversión dada en el capítulo II, se pueden obtener las ecuaciones de transporte en función de los otros coeficientes L, H, y P.

## V.2.-FENOMENOS DE FLUJO Y ELECTROOSMOSIS NO-ESTACIONARIOS

En algunas situaciones experimentales, las medidas del potencial o corriente de flujo, o de presión electrosmótica, resultan ser variables en el tiempo, lo que puede constituir un efecto no deseable, en algunos casos, si bien en otros, a partir de su variación temporal, pueden ser obtenidos los coeficientes fenomenológicos, rendimientos energéticos, etc. (Haase, 1976, Rastogi et al., 1977, Blokhra et al., 1980, Kumar y Singh, 1980). Por ello, nos ha parecido de interés analizar tal problema, y determinar los tiempos de relajación relativos a los fenómenos de flujo y electroósmosis no estacionarios, lo que permite evaluar la importancia del régimen transitorio en cada sistema concreto.





El dispositivo experimental utilizado en estas experiencias consiste, esquemáticamente, en una célula de medida en la que se coloca el diafragma poroso y dos electrodos en contacto con el mismo, a ambos lados, así como dos baños unidos a la célula, conteniendo el permeante. En la elaboración de un modelo que dé cuenta de fenómenos en los que los flujos y/o las fuerzas conjugadas varían con el tiempo, será preciso considerar el sistema discontinuo descrito, es decir, tanto el diafragma como los baños externos. El modelo relativo a un proceso electrocinético venía dado por la bipuerta propuesta por Peusner (1983), en forma conductiva, de la figura II.7. En nuestro caso, hay que hacer las identificaciones:  $J_1$  y  $J_2$  son ahora el flujo de volumen,  $J_v$ , e intensidad de corriente eléctrica,  $I$ , respectivamente, mientras que  $X_1$  es la diferencia de presión entre los baños,  $\Delta p$ , y  $X_2$  es la diferencia de potencial eléctrico,  $\Delta \phi$ , entre ambos lados del diafragma. En el estado estacionario, con  $\Delta p$  y  $\Delta \phi$  constantes, las caídas de potencial (de presión y eléctrica) en los terminales de la bipuerta vendrían dados por fuentes de tensión constante (de presión y eléctrica). En el régimen transitorio, que es el que aquí nos va a ocupar, deberemos considerar monopuertas capacitivas, con capacidades  $\gamma_v$  y  $\gamma_e$ .

Como el flujo de volumen se puede expresar de acuerdo con la ec. (IV.34), la capacidad  $\gamma_v$  será igual  $s/\rho g$ , de acuerdo con la ec. (IV.35).

Normalmente, la capacidad eléctrica,  $\gamma_e$ , del sistema es lo suficientemente pequeña como para ser despreciada frente a la capacidad del electrómetro,  $C$ , utilizado en la medida de las variables eléctricas en estos tipos de experiencias, por lo que suele ser sustituida por esta última. El modelo resultante se muestra en la figura 2.



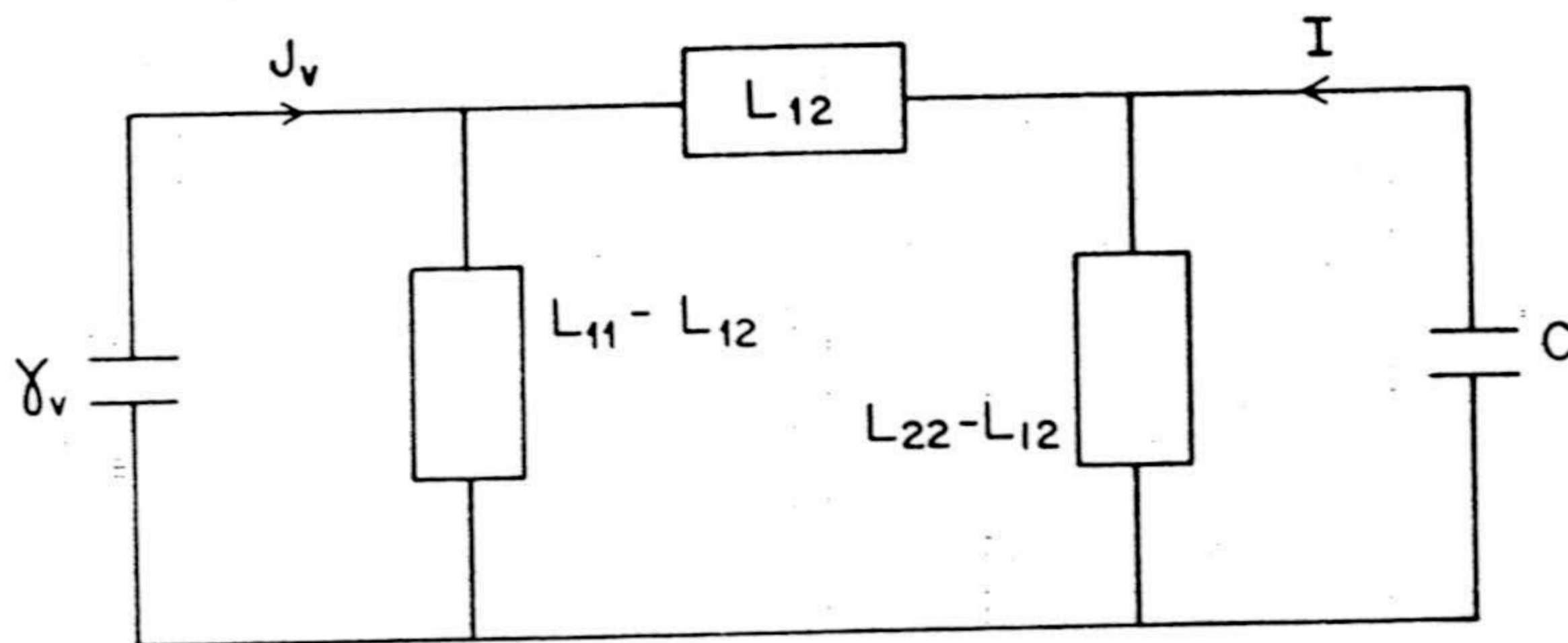


Figura V.2.- Modelo de los procesos de flujo y electroósmosis en régimen transitorio.

A) Variación temporal de la presión electroosmótica.

En el efecto de presión electroosmótica, la diferencia de potencial eléctrico se mantiene constante, por lo que el elemento capacitivo debe ser sustituido por una fuente de tensión constante, figura 3.a.

En su análisis, vamos a considerar dos casos correspondientes a las condiciones iniciales siguientes:

- 1.-  $t = 0, \Delta p = 0.$
- 2.-  $t = 0, \Delta p = \Delta p(\infty),$  siendo  $\Delta p(\infty)$  la presión electroosmótica en el estacionario, dada por ecuación (8).  $\Delta \phi = 0$  para  $t \geq 0.$

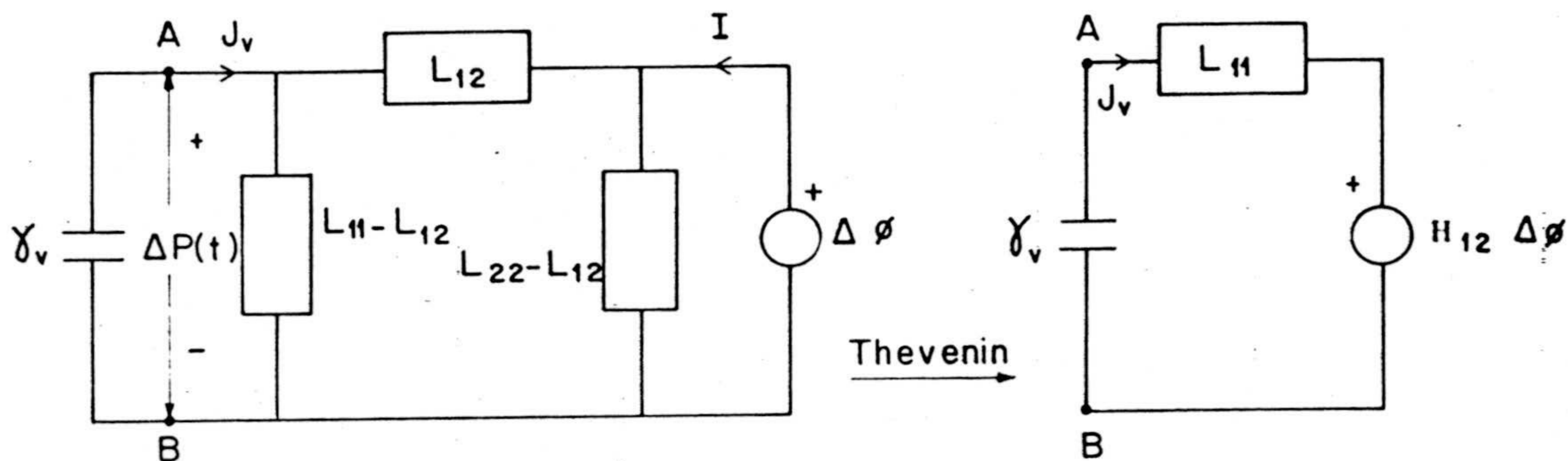


Figura V.3.- Modelo de la variación temporal de la presión electroosmótica.

Si aplicamos el teorema de Thevenin en la red de la figura 3.a entre los nudos A y B, nos queda la red simplificada de figura 3.b, y de la que directamente se obtiene la ecuación diferencial

$$(\gamma_v/L_{11}) (d\Delta p(t)/dt) = H_{12}\Delta\phi - \Delta p(t) \quad (36)$$

cuya integración, utilizando las condiciones 1, y 2 anteriores, dan para el aumento y disminución temporal de la presión electroosmótica las ecuaciones (37) y (38), respectivamente:

$$\Delta p(t) = \Delta p(\infty) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (37)$$

$$\Delta p(t) = \Delta p(\infty) e^{-t/\tau} \quad (38)$$

con:  $\tau = (\gamma_v/L_{11}) = s/\rho g L_{11}, \quad (39)$



siendo  $\tau$  el tiempo de relajación, o tiempo requerido por la presión electroosmótica para alcanzar  $(1 - e^{-1})$ , de su valor estacionario, que concuerda con el propuesto por Haase (1976.b), y Kumar y Singh (1980).

B) Variación temporal del potencial de flujo.

En el efecto de potencial de flujo, la diferencia de presión entre los baños se mantiene constante, por lo que el condensador correspondiente debe ser sustituido por una fuente de tensión constante, figura 4.a. En su análisis consideraremos dos casos, de acuerdo con las condiciones iniciales siguientes:

1.-  $t = 0, \Delta\phi = 0.$

2.-  $t = 0, \Delta\phi = \Delta\phi(\infty)$ , siendo  $\Delta\phi(\infty)$  el potencial de flujo en el estado estacionario, dado por la ec. (11).  $\Delta p = 0$  para  $t \geq 0.$

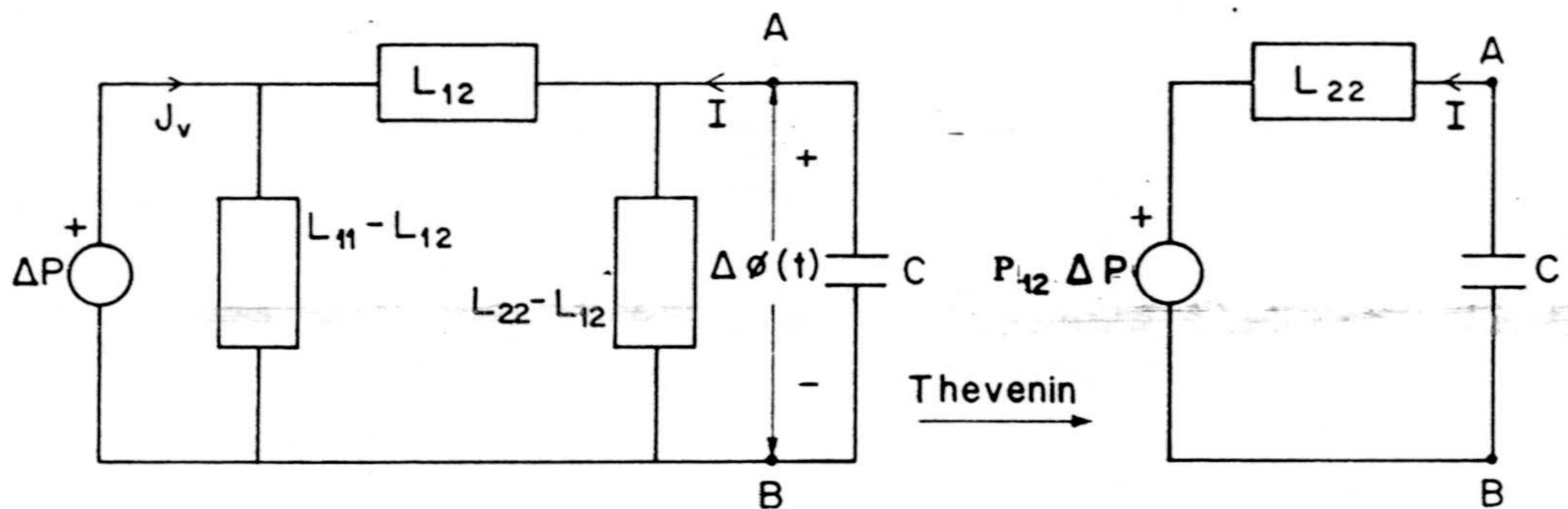


Figura V.4.- Modelo de la variación temporal del potencial de flujo.

Aplicando el teorema de Thevenin a la figura 4.a se obtiene la figura 4.b, de la que directamente resulta la ecuación diferencial (40) que rige su comportamiento:

$$(C/L_{22}) (d \Delta\phi / dt) = P_{21} \Delta p - \Delta\phi(t) \quad (40)$$

y de cuya integración para las condiciones iniciales 1 y 2 anteriores, resulta:

$$\Delta\phi(t) = \Delta\phi(\infty) (1 - e^{-t/\tau'}) \quad (41)$$

$$\Delta\phi(t) = \Delta\phi(\infty) e^{-t/\tau'} \quad (42)$$

con  $\tau' = C/L_{22} = R_e \cdot C \quad (43)$

siendo  $R_e$  la resistencia eléctrica de la membrana.

Las ecuaciones (41) y (42), muestran respectivamente la elevación y disminución del potencial de flujo con el tiempo, resultados que coinciden con los establecidos por Kumar y Singh (1980).

Utilizando los parámetros empíricos de Kumar y Singh, correspondientes al sistema Amberlita IRC(50)/metanol:

$$s = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$L_{11} = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$L_{12} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \quad \text{para } \Delta\phi = 400 \text{ V}$$

$$L_{12} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \quad \text{para } \Delta\phi = 500 \text{ V}$$



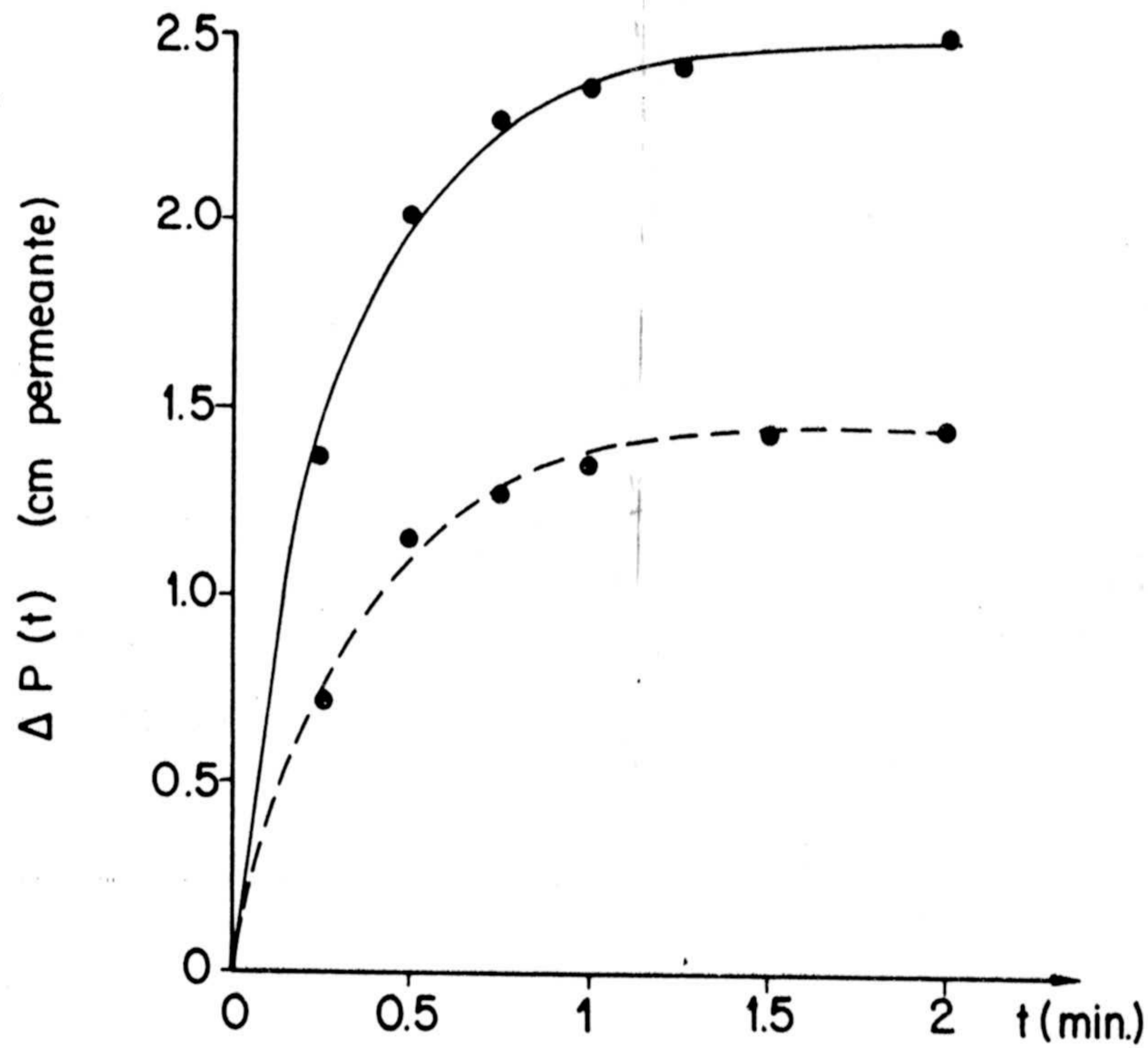
y la bipuerta de la figura 3, con las condiciones iniciales 1) y 2), simulamos el aumento y la disminución en el tiempo, respectivamente, de la presión electroosmótica.

Los resultados se muestran en la figura 5, donde las curvas teóricas para el aumento temporal de la presión electroosmótica se superponen a los valores experimentales dados por dichos autores para una diferencia de potencial de 400 y 500 V. En la figura 5.b) sólo se incluyen las curvas teóricas de la disminución temporal de  $\Delta p$ , al no disponer de datos empíricos.

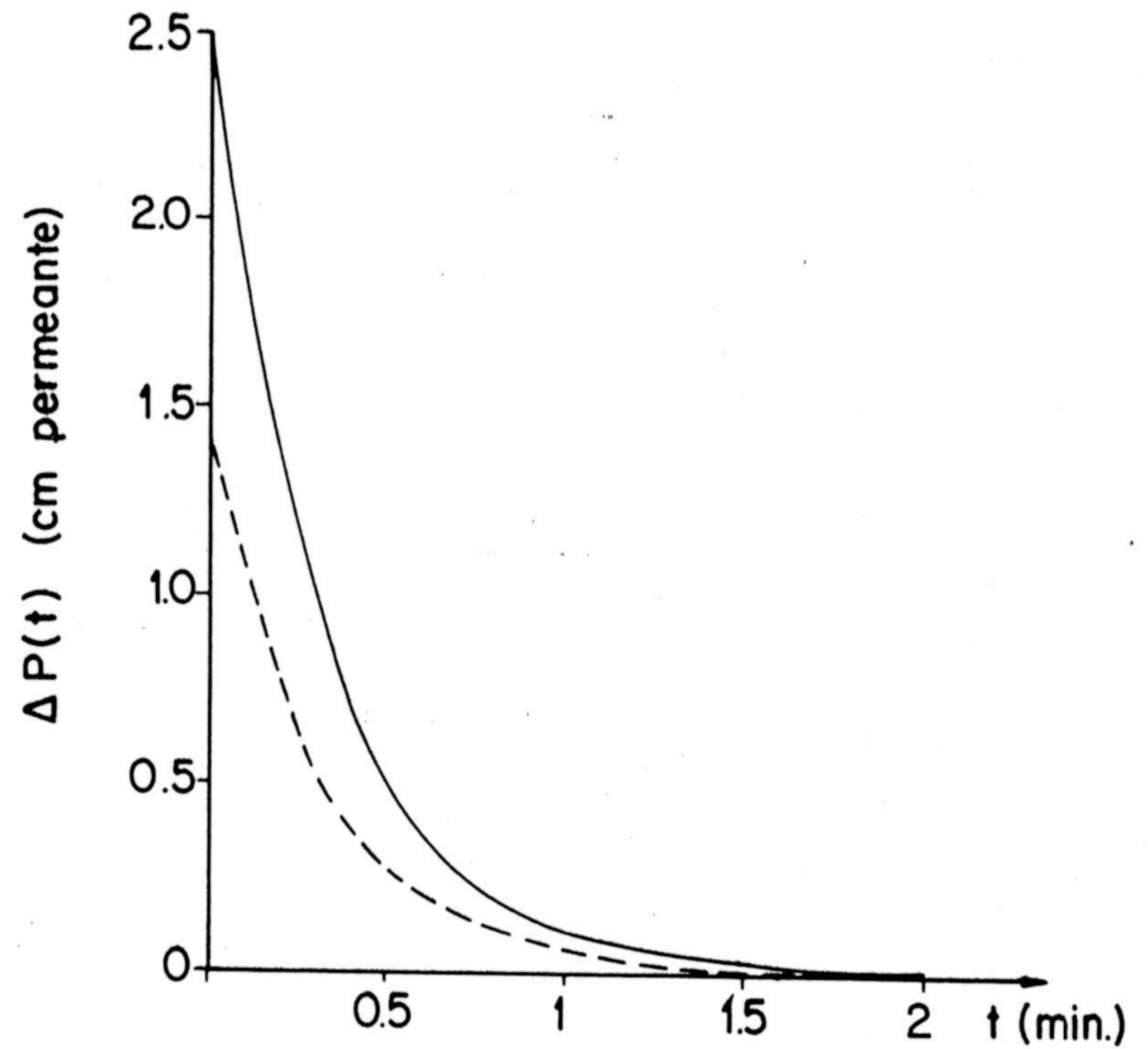
Por otro lado, la ec. (39) permite obtener el tiempo de relajación para este proceso. De este modo, a partir de los datos suministrados por González-Fernández et al. (1984), se han calculado los tiempos de relajación para la presión electroosmótica (Tabla 1) en sistemas formados por algodón textil y dimetilcetona como permeante, obteniéndose valores que oscilan entre 1,8 y 3,8 s.

Sistema: algodón textil/dimetilcetona		
Sección del capilar = $(8,6 \pm 0,3)10^{-6} \text{ m}^2$		
Concentración de fibra (gr cm <sup>-3</sup> )	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m <sup>5</sup> N <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\tau$ (s)
0,38	2,9	3,8
0,34	3,2	3,5
0,30	6,2	1,8

Tabla V.1



a)



b)

Figura V.5.- Simulación de la variación temporal de la presión electroosmótica. Condiciones iniciales: a)  $t=0, \Delta p=0$ ; b)  $t=0, \Delta p = \Delta p(\infty)$ . Potencial aplicado: 500 V ——— ; 400 V - - - - . ● Valores experimentales de Kumar y Singh.



Los tiempos de relajación que hemos obtenido para el potencial de flujo en diferentes sistemas, para una capacidad del electrómetro de 20 pF, (Tabla 2), son del orden de  $10^{-5}$  s a  $10^{-7}$  s y, por lo tanto, despreciables, lo que permite considerar que el valor del potencial de flujo se alcanza instantáneamente, en la práctica. No obstante, la obtención de su valor estacionario en las medidas de la diferencia de potencial entre electrodos requiere, en muchos casos, un cierto tiempo, por lo que la variación de la d.d.p. tendrá que atribuirse, en general, a otros efectos superpuestos. De ello trataremos en el apartado V.3.

S I S T E M A S		
Algodón/ dimetilcetona (1)	Algodón/tinte catiónico (2)	Celulosa/ electrolito (3)
$L_{22} (\Omega^{-1})$ $10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$
$\tau_1 (s)$ $10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$

Tabla V.2.- Orden de magnitud de tiempos de relajación para el potencial de flujo en distintos sistemas. Datos de: (1) González-Fernández et al. (1984), (2) Espinosa-Jiménez et al. (1986), (3) González-Fernández et al. (1983).

C) Rendimiento energético en el potencial de flujo y la electroósmosis.

Los efectos electrocinéticos de potencial de flujo y electroósmosis, son dos ejemplos de conversión de una forma de energía a otra. En el primer caso, la energía mecánica se convierte en eléctrica, mientras en la electroósmosis ocurre lo contrario, transformándose la energía eléctrica en mecánica. A continuación, y desde el punto de vista de la termodinámica de redes, analizamos estos dos aspectos energéticos.

Basándonos en lo expuesto en el capítulo II, si el sistema en estudio verifica la relación de reciprocidad de Onsager, al ser  $q_{12} = q_{21}$ , el rendimiento máximo será independiente de la dirección del proceso, y en consecuencia, tal rendimiento es idéntico tanto para el potencial de flujo como para la electroósmosis, siendo su expresión (ec. II.43):

$$\eta_{\max} = \frac{q^2}{(1 + (1 - q^2)^{\frac{1}{2}})^2} \quad (44)$$

donde, el coeficiente de acoplamiento,  $q$ , es:

$$q = L_{12} (L_{11} L_{22})^{-\frac{1}{2}} \quad (45)$$

o, en función de los parámetros prácticos:

$$q^2 = \beta^2 k^* / L_p \quad (46)$$

La determinación de la carga óptima, es decir, aquella que proporciona la mejor transferencia de energía desde los terminales de entrada a los de salida en la



bipuerta representativa del proceso, puede realizarse directamente de la ecuación II.48. De esta forma, cuando la entrada es la diferencia de presión hidrostática y la salida la diferencia de potencial eléctrico (potencial de flujo), la carga óptima toma el valor:

$$R_L^d = (P_{22}/H_{22})^{\frac{1}{2}} = (1/k^*)(1 - \beta^2 k^*/L_p)^{\frac{1}{2}} \quad (47)$$

En la conversión de energía inversa (electroósmosis), la carga óptima es:

$$R_L^i = (H_{11}/P_{11})^{\frac{1}{2}} = (1/L_p)(1 - \beta^2 k^*)^{\frac{1}{2}} \quad (48)$$

diferente a la anterior, señal de que las cargas óptimas son dependientes de la dirección en que se produce el proceso de conversión de energía, aún cuando el rendimiento máximo sea el mismo para ambas direcciones.

En el caso de que el acoplamiento sea pequeño:  $q \ll 1$ , el rendimiento máximo en la conversión de energía puede ser aproximado a:

$$\eta_{\max} = q^2/4 = \beta^2 k^*/4L_p \quad (49)$$

mientras las cargas óptimas respectivas del potencial de flujo y la electroósmosis toman los valores:

$$R_L^d = 1/k^* \quad \text{y} \quad R_L^i = 1/L_p \quad (50)$$

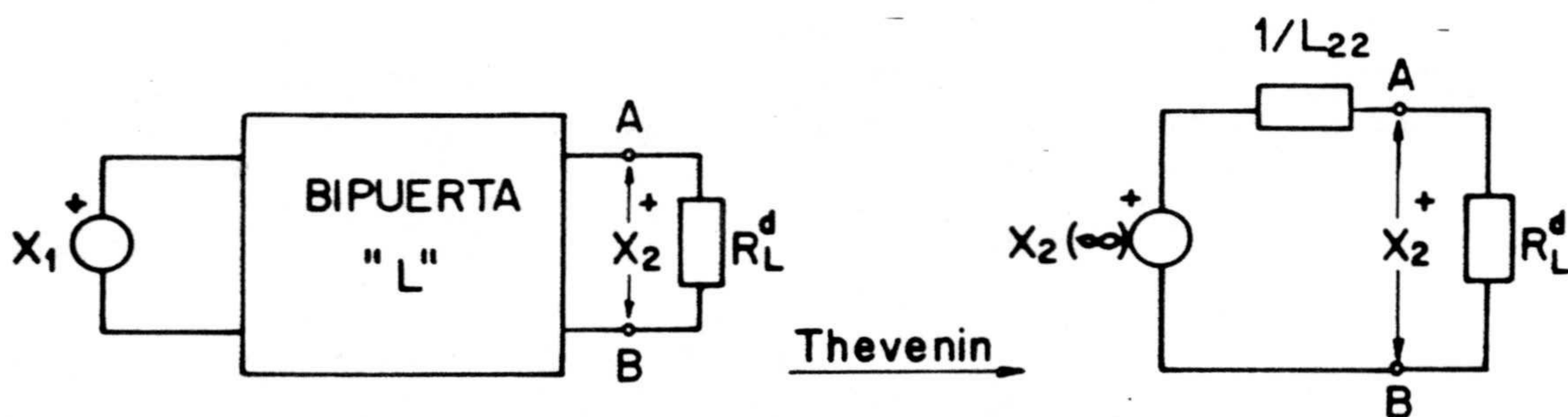
Si expresamos el rendimiento en la conversión de energía, en la forma general,

$$\eta = -X_o J_o / X_i J_i \quad (51)$$

indicando con el subíndice o la respuesta, y con el i la

excitación del sistema, es inmediato que, en condiciones estacionarias, de las ligaduras impuestas al sistema en la definición de los efectos electrocinéticos (anulación de una fuerza o un flujo en la señal de salida) el rendimiento es nulo. Así, en el efecto de presión electrosmótica el rendimiento toma el valor cero en la situación inicial ( $\Delta p=0$ ) y en el estado estacionario ( $J_v=0$ ), mientras que en el potencial de flujo, se anula para  $\Delta\phi=0$  (situación inicial) y para  $I=0$  (estado estacionario). En consecuencia, dado que para valores límites de la respuesta (inicial y final)  $\eta=0$ , existirá un cierto valor de aquella que implique el máximo rendimiento en la conversión energética. A continuación trataremos de determinar cuales son esos valores, tanto para la presión electrosmótica como para el potencial de flujo.

Como hemos indicado anteriormente, el rendimiento es máximo cuando la carga toma el valor óptimo, por lo que si resolvemos la bipuerta electrocinética (que consideraremos en la configuración L) con estas condiciones y para una conversión directa, resulta:





$$X_2 = \frac{R_L^d X_2(\infty)}{R_L^d + 1/L_{22}} \quad (52)$$

sustituyendo  $R_L^d$  por su valor en función de los coeficientes conductivos:

$$R_L^d = (P_{22}/H_{22})^{\frac{1}{2}} = (L_{11}/L_{22} \det L)^{\frac{1}{2}} \quad (53)$$

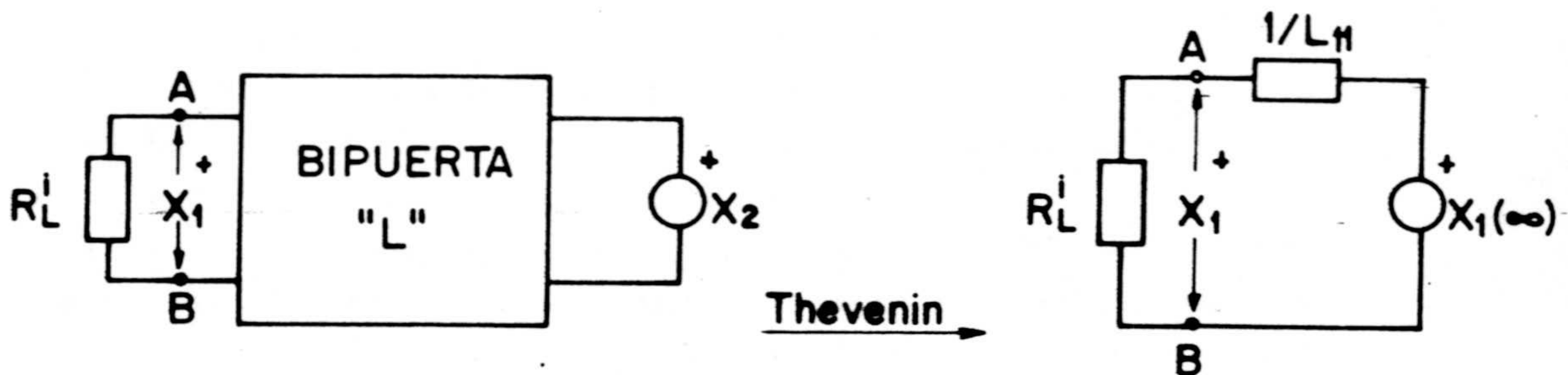
con lo que

$$X_2 = \frac{X_2(\infty)}{1 + (\det L/L_{11}L_{22})^{\frac{1}{2}}} \quad (54)$$

y de la ec. (45)

$$X_2 = X_2(\infty) / (1 + (1-q^2)^{\frac{1}{2}}) = (\eta_{\max}^{\frac{1}{2}} / q) X_2(\infty) \quad (55)$$

Igualmente, para una conversión inversa:



$$X_1 = \frac{X_1(\infty)}{1 + (\det L/L_{11}L_{22})^{\frac{1}{2}}} = (\eta_{\max}^{\frac{1}{2}} / q) X_1(\infty) \quad (56)$$

Identificando  $X_1$  con  $\Delta p$  y  $X_2$  con  $\Delta\phi$ , las ecuaciones (55) y (56) nos darán respectivamente la respuesta para el potencial de flujo y la presión electroosmótica, respectivamente, que hace que el rendimiento sea máximo.

Para la situación de acoplamiento pequeños,  $\eta_{max} = q^2/4$  (ec. 49), que sustituida en (55) y (56) nos muestra que el rendimiento toma su valor máximo cuando la respuesta es igual a la mitad de su valor en el estado estacionario, resultando que coincide con lo obtenido experimentalmente por Blokhra et al. (1980) para la presión electroosmótica.

### V.3.- POLARIZACION DE CONCENTRACION

#### V.3.1.- Consideraciones previas

En el estudio que hemos realizado en el apartado anterior se ha prescindido de un efecto, el de polarización, que en las medidas de potencial de flujo da lugar, en muchos casos, a una desviación considerable en los valores, que puede desvirtuar la evaluación de dicho potencial. Nuestro propósito aquí es, precisamente, analizar dicho efecto, determinando su influencia sobre los valores reales del potencial de flujo.

El efecto de la polarización en diafragmas porosos o membranas artificiales no ha recibido demasiada atención en la bibliografía, al menos en el aspecto cuantitativo, siendo así que, como señalan Van der Put y Bijsterbosch (1981), puede manifestarse incluso en sistemas porosos a



flujos iónicos relativamente pequeños, donde el efecto de la adsorción es importante. De este modo, el flujo de líquido y/o corriente a través de sistemas porosos selectivos, da lugar a fenómenos de difusión - convección o de difusión - convección - electromigración en las interfases (Paterson y Gardner (1971), George y Courant (1967), Lakshminarayanaiah (1969)) influenciando, consecuentemente, las concentraciones interfaciales locales. Estas, a su vez, originan flujos osmóticos locales transitorios y diferencias de potenciales de difusión, que obscurecen la determinación de magnitudes importantes, como el potencial de flujo, electroósmosis, resistencia eléctrica (en corriente continua) y permeabilidad.

Cuando a través de una membrana cargada, que separa dos disoluciones de electrolitos de igual concentración, se establece una diferencia de presión hidrostática, se origina un potencial de flujo,  $\Delta\phi_s$ . En el caso de membranas selectivas o diafragmas porosos, se origina además un efecto adicional, el efecto Donnan. Es decir, la exclusión Donnan del electrolito de la disolución que penetra en el interior de la membrana por el lado de alta presión, provocará una gradual acumulación de sal en las cercanías de la superficie de la membrana. Por la misma razón, en el lado de baja presión disminuirá su concentración. Para una comprensión más clara de lo que ocurre, a continuación se esquematiza la distribución de los perfiles de concentración en las interfases membrana - disolución (Van der Put y Bijsterbosch, 1981): donde  $x$  e  $y$ , son las distancias desde la superficie externa de la membrana en los lados de alta y baja presión respectivamente,  $c(x,t)$ ,  $c(y,t)$ ,  $J_v$  son las concentraciones de electrolito y flujo de convección en la disolución externa, mientras que  $c_p$  es la concentración media de electrolito en los poros del diafragma.



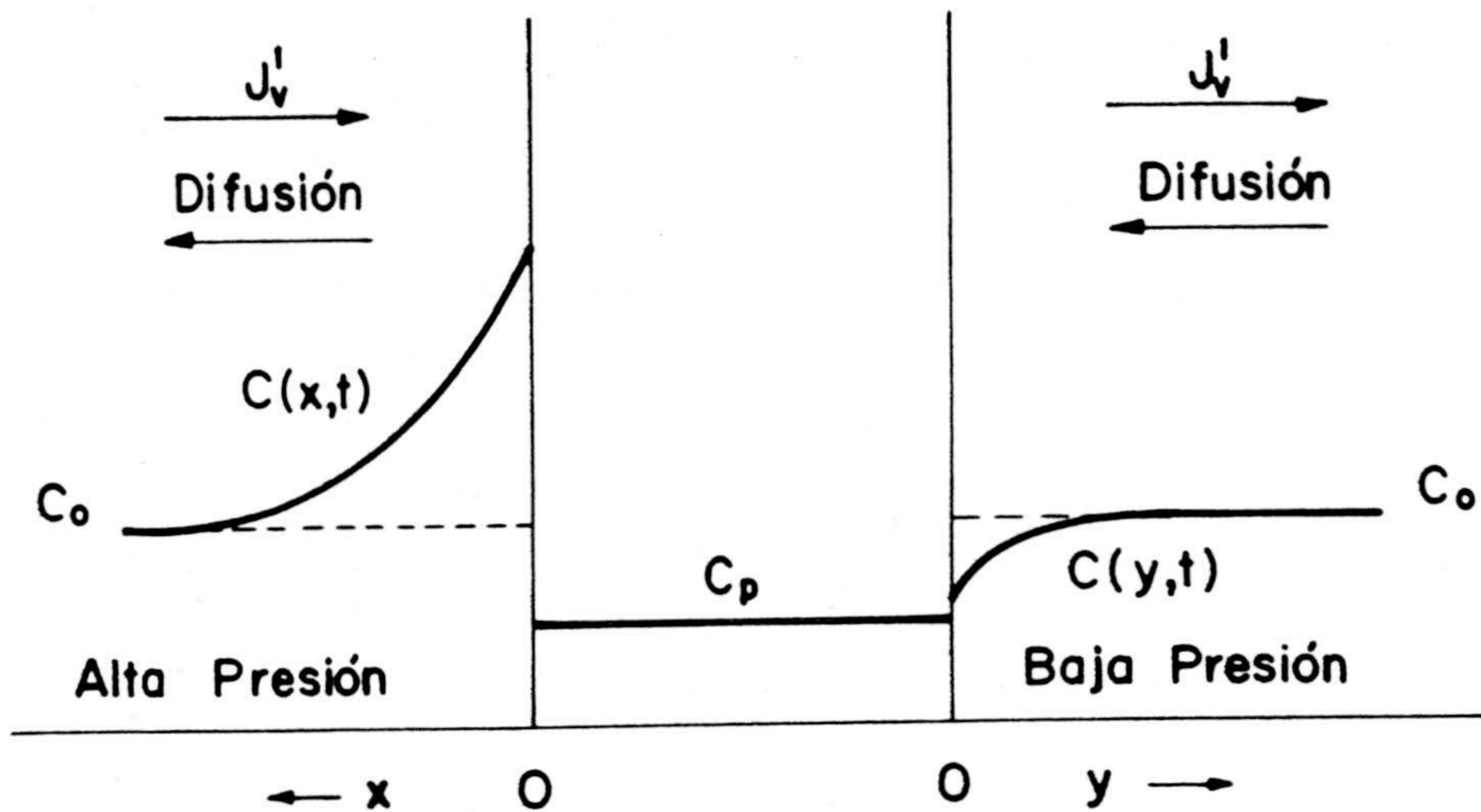


Figura V.6

Debido a la acumulación de electrolito en el lado de alta presión y su disminución en el opuesto, un potencial de concentración se superpone al potencial de flujo, dando lugar a un transitorio del potencial. Como la selectividad debida al efecto Donnan depende fuertemente de la fuerza iónica, en los experimentos de potencial de flujo, la selectividad en el lado de alta presión decrece según aumenta la concentración de electrolito debido al proceso de acumulación. Y esta disminución en la selectividad origina un flujo de electrolito en el diafragma, dependiente del tiempo, lo que dará lugar a que entre los electrodos situados en cada lado de la membrana se detecte una diferencia de potencial transitoria.

El incremento de concentración en el lado de alta presión puede ser deducido de la diferencia de potencial



entre dos electrodos reversibles, uno de los cuales está situado en el baño (electrodo-1) lejos de la capa de polarización y el otro situado en contacto directo con la membrana (electrodo-2). Igualmente la caída de concentración en el lado de baja presión puede deducirse de otros dos electrodos reversibles (electrodos 1' y 2') situados en forma idéntica a las anteriores y como se muestra en figura 7 para una mayor aclaración. Esta corresponde a la denominada técnica de cuatro electrodos para la medida del potencial de flujo.

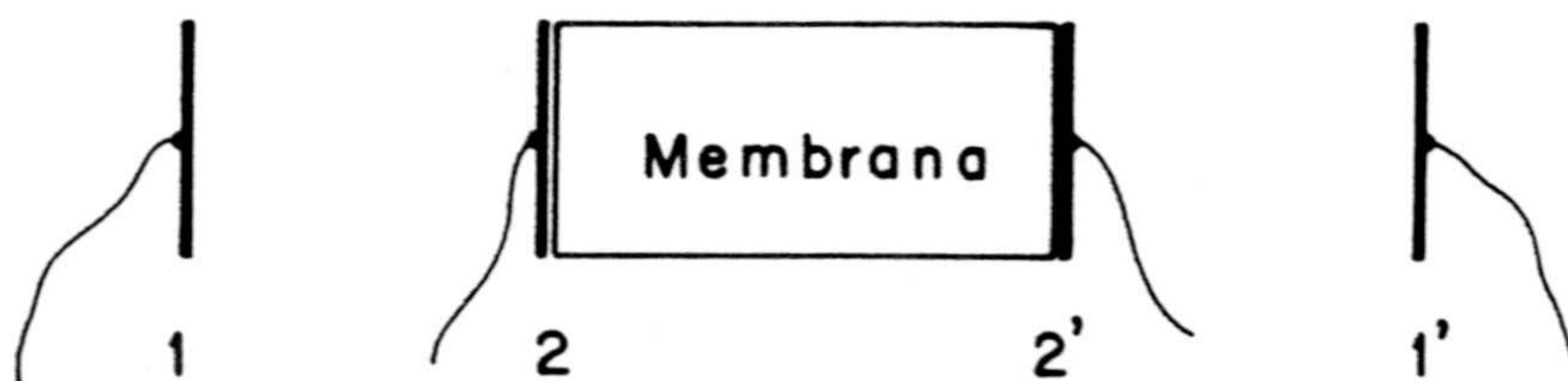


Figura V.7

Esa diferencia de potencial entre dos electrodos reversibles, según Spiegler y Wyllie (1968), en términos de concentraciones, viene dada por:

$$\Delta\phi(1,2) = \phi_2 - \phi_1 = (RT/F) 2t_+ \ln(c_2/c) \quad (57)$$

donde  $c_2$  es la concentración en la frontera de la membrana y  $c$  la concentración en el baño,  $t_+$  es el número de transporte del contraión y  $R$ ,  $T$ , y  $F$  tienen el significado habitual. Ha de notarse que esta diferencia de potencial depende únicamente de las concentraciones extremas del ión,  $c_2$  y  $c$  respectivamente, y no de la pendiente concreta del perfil de concentración en la capa de difusión.

En la medida de la d.d.p. entre los electrodos de baños (1, 1') y membrana (2, 2'), y teniendo en cuenta todas las posibles contribuciones de esa distribución de concentración, se obtiene que:

$$\Delta\phi(2,2') = \Delta\phi_s + \Delta\phi_m(t) + \Delta\phi_N(t) \quad (58)$$

$$\Delta\phi(1,1') = \Delta\phi_s + \Delta\phi_m(t) + \Delta\phi_d(t) \quad (59)$$

donde se supone que el potencial de flujo,  $\Delta\phi_s$ , es independiente del tiempo, admitiendo una concentración de electrolito en los poros,  $c_p$ , constante, lo que es válido al menos en un rango limitado de concentraciones. El resto de los potenciales si son dependientes del tiempo, por estar directamente relacionados con los perfiles de concentración que aparecen en cada uno de los extremos de la membrana. Así,  $\Delta\phi_m$  representa el potencial de membrana, es decir, la diferencia de potencial debida a la diferencia de concentración entre ambos lados de la membrana a la misma presión, que, teniendo en cuenta el transporte electroosmótico de agua, puede escribirse (Staverman 1952):

$$\Delta\phi_m(t) = (2\tilde{t}_+ - 1) (RT/F) \ln (c_2(t)/c_{2,}(t)) \quad (60)$$

donde  $\tilde{t}_+$  es el número de transporte medio aparente del contraión dentro de la membrana, y  $c_2(t)$ ,  $c_{2,}(t)$ , representan la actividad a cada lado de la membrana (sin acento para el lado de alta presión y con acento para el de baja).

La otra contribución que aparece en la ecuación (58),  $\Delta\phi_N(t)$ , representa la diferencia de potencial de Nernst entre los electrodos en contacto con la membrana:

$$\Delta\phi_N(t) = (RT/F) \ln (c_2(t)/c_{2,}(t)) \quad (61)$$



La ecuación (59), incluye una diferencia de potencial de difusión en lugar de la contribución de Nernst del caso anterior. Esta d.d.p.,  $\Delta\phi_d$ , tiene signo contrario al de  $\Delta\phi_s$  y  $\Delta\phi_m$ , y viene dado por:

$$\Delta\phi_d(t) = -(2t_+ - 1) (RT/F) \ln (c_2(t)/c_{2'}(t)) \quad (62)$$

Consecuencia de todo ello es que el potencial observado por los electrodos de membrana (2, 2') o por los de baño (1, 1'), pueden escribirse en la forma (63) y (64) respectivamente:

$$\Delta\phi(2, 2') = \Delta\phi_s + 2\bar{\epsilon}_+ (RT/F) \ln (c_2(t)/c_{2'}(t)) \quad (63)$$

$$\Delta\phi(1, 1') = \Delta\phi_s + 2(\bar{\epsilon}_+ - t_+) (RT/F) \ln (c_2(t)/c_{2'}(t)) \quad (64)$$

resultando unas expresiones que tienen en cuenta la polarización de concentración en el fenómeno del potencial de flujo.

### V.3.2.- Efecto de la polarización de concentración en el potencial de flujo. Modelo en red.

El problema de la dependencia temporal del potencial de flujo, fué tratado teórica y experimentalmente por Brun y Vaula en 1967, para membranas con un coeficiente de reflexión unidad. Posteriormente, en 1980, Van der Put amplia ese tratamiento al caso de un coeficiente de reflexión constante y arbitrario, obteniendo las ecuaciones de concentración como una función del tiempo y de la distancia a ambos lados de la membrana, lados de alta y baja presión mostrados en la figura 6.

El procedimiento seguido consiste en resolver las ecuaciones diferenciales que formulan los balances de masa, sobre la base de la existencia de difusión y convección en ambos lados del diafragma. La convección se origina únicamente de la diferencia de presión aplicada, no existiendo agitación. La disolución se supone que contiene un único electrolito.

Nuestro objetivo va a ser, pues, el obtener un modelo en red que dé cuenta del efecto de la polarización de concentración en el potencial de flujo, para lo cual adoptaremos las hipótesis propuesta por este autor. Para ello, vamos a plantear el problema refiriéndonos a las regiones de alta y baja presión, consideradas independientemente.

Puesto que en la región de alta presión se va a producir un proceso de difusión-convección se deberá utilizar el modelo en red de la figura IV.3, al que habrá que incorporar las condiciones que se fijen para el proceso, y que, siguiendo a Van der Put, son:

$$a) \text{ En } t = 0 \text{ y } x \geq 0, c(x,0) = c_0 \quad (65)$$

$$b) \text{ En } t > 0 \text{ y } x \rightarrow \infty, c(x,t) = c_0 \quad (66)$$

c) El flujo de soluto no es función de punto en la membrana.

$$d) J(x=0) = c' \cdot J_v' \quad (67)$$

siendo  $J$  y  $J_v'$  las densidades de flujo de soluto y de volumen (debido a la diferencia de presión).  $c'$  sería la concentración del líquido que deja el diafragma por el lado de baja presión si se prescinde del perfil de concentración



real en dicha zona.

La condición a) expresa una situación inicial en la que la disolución externa se mantiene a una concentración uniforme,  $c_0$ , lo que es equivalente a establecer en cada nudo de la representación continua de la disolución del lado de alta presión un potencial idéntico a  $c_0$  y que, como hemos visto con anterioridad, se establece mediante las condiciones iniciales de los condensadores (potencial inicial  $c_0$ ).

La condición b) implica que la concentración en puntos muy alejados de la fase porosa no varíe, manteniéndose el valor inicial, condición que se sintetiza en la red mediante una fuente de tensión constante de valor  $c_0$ .

Del mismo modo, puede utilizarse la red de la figura IV.3 para la zona de membrana, si bien teniendo en cuenta la condición c) se debe suprimir el elemento capacitivo, y no tiene interés, por otro lado, la reticulación, al ser los flujos uniformes.

- La dependencia directa de  $J(o,t)$  y  $c'(t)$ , ec. (67), se incorpora al modelo mediante una fuente de intensidad controlada por tensión ( $c'(t)$ ).

La conexión en serie que exige la LCK (ley de corrientes de Kirchhoff) da lugar a la red de la figura 8.

En la región de baja presión las condiciones que se establecen son:

$$a') \text{ En } t = 0 \text{ e } y \geq 0, c(y,0) = c_0 \quad (68)$$

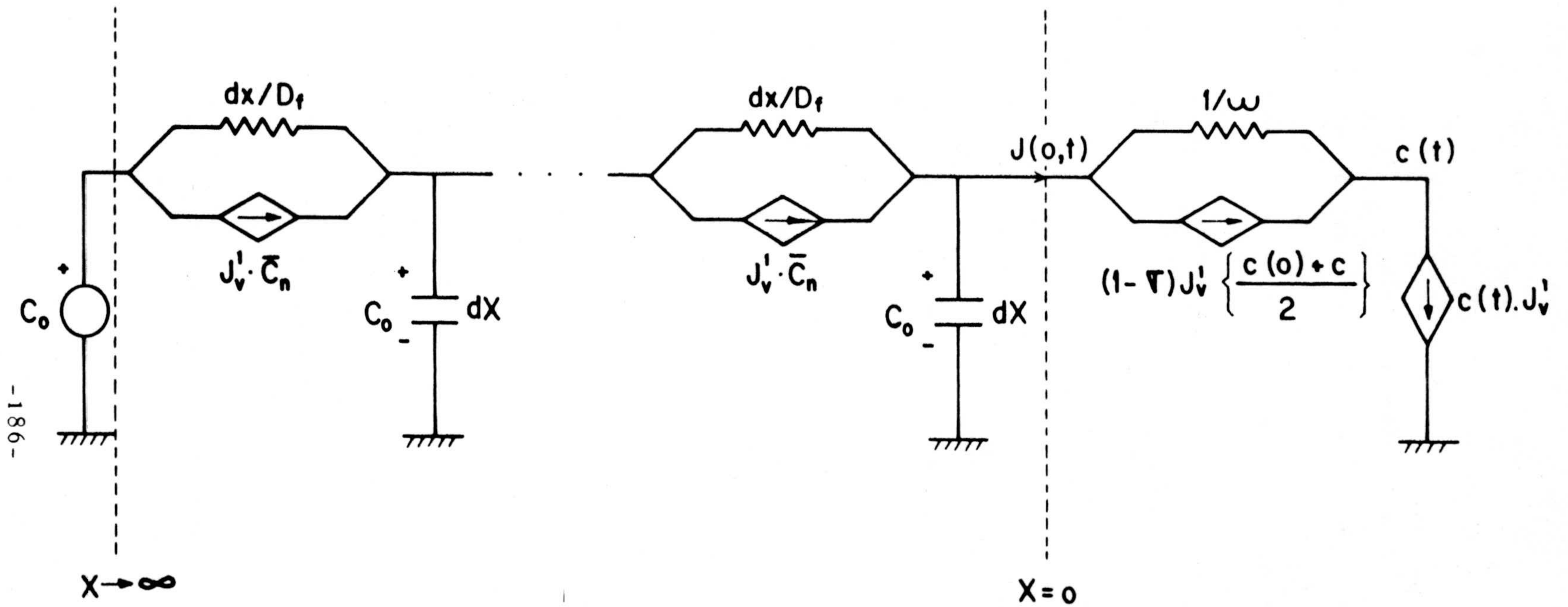


Figura V.8.- Modelo en red. Región de alta presión.



$$b') \text{ En } t > 0 \text{ e } y \rightarrow \infty, c(y,t) = c_0 \quad (69)$$

$$c') J(y=0) = c_p \cdot J_v' \text{ con } c_p = \text{constante.} \quad (70)$$

Las dos primeras condiciones se incluyen en la red de la figura IV.3 de modo similar al caso anterior. La tercera, relativa a la interfase  $y = 0$ , viene incorporada por una fuente de intensidad controlada por tensión ( $c_p$ ). La constancia de  $c_p$  viene dada por una fuente de tensión constante. La red resultante es la de la figura 9.

Para determinar el modelo global será preciso añadir a las redes de las regiones de alta y baja presión la rama correspondiente al flujo de volumen. En este caso, tal flujo,  $J_v'$  obedece exclusivamente al gradiente de presión. Dado que las presiones se mantienen constantes en ambos baños, tal condición se incorporará con fuentes de tensión constantes, de salida  $p_A$  y  $p_B$ , respectivamente, conectadas a través de una resistencia de valor la inversa del coeficiente de filtración de la membrana. El modelo resultante viene dado en la figura 10, en la que se señalan las interfases membrana-disolución en las zonas de alta y baja presión.

A partir del modelo anterior y para unos valores determinados de los parámetros del sistema, se podrá simular la variación temporal de la concentración de electrolito en las fronteras de la membrana. Conocidas las concentraciones, a partir de las ec. (60), (61), y (62) es posible evaluar las distintas contribuciones a la diferencia de potencial entre los electrodos, y, en definitiva, la influencia de la polarización de concentración en la determinación del potencial de flujo.

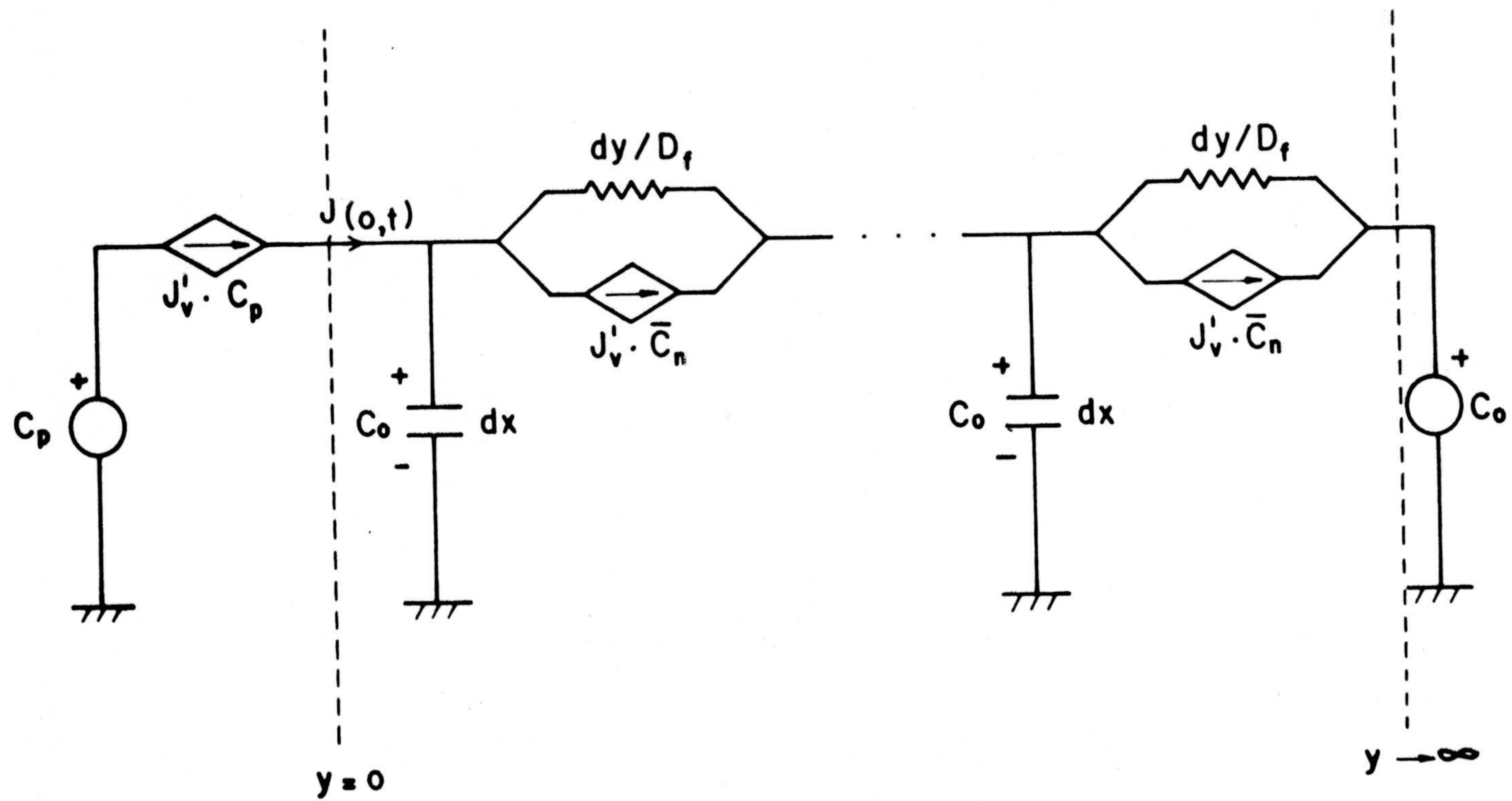


Figura V.9.- Modelo en red. Región de baja presión.



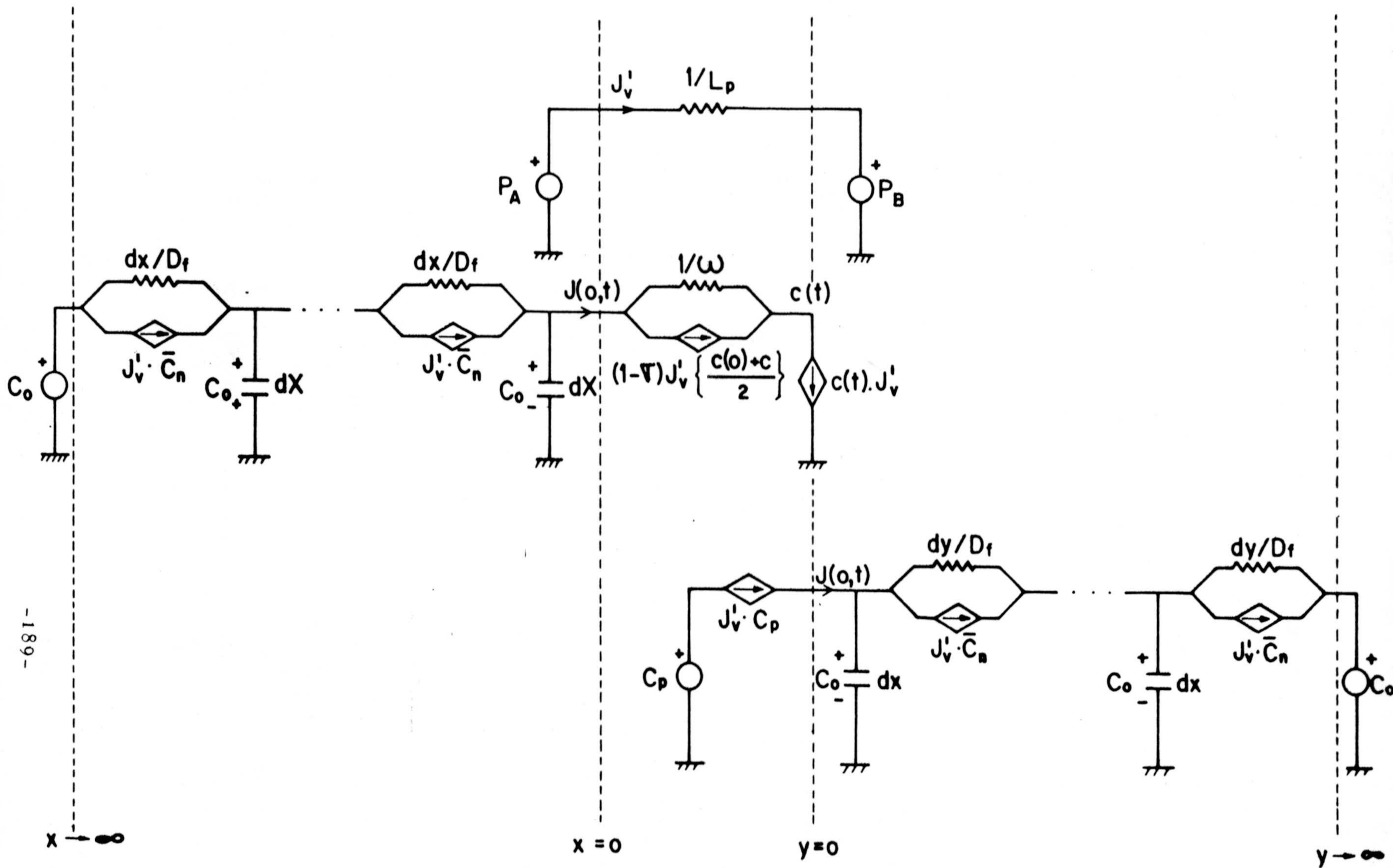


Figura V.10.- Modelo global. Condiciones de Van der Put.

### V.3.3.- Simulación de los efectos de polarización.

En este apartado, se muestran los resultados de la simulación de los efectos de polarización, obtenidos a partir del modelo de la figura 10 y mediante el programa de simulación de circuitos eléctricos SPICE2, para los valores de parámetros indicados en la Tabla 3, y obtenidos de Van der Put y Bijsterbosch (1981), relativos al sistema poliestireno / KCl.

En la obtención del perfil de concentración en ambos lados de la membrana, resultado del flujo de volumen,  $J_v'$  y la exclusión Donnan de electrolito, se ha supuesto que la concentración permanece constante, e igual a  $c_0$ , a partir de una distancia de 1 cm (aproximadamente del orden del espesor del diafragma poroso) de los límites de la membrana, es decir, para  $x$  e  $y \geq 1$  cm. Esto, junto con una reticulación de  $n = 20$  utilizada en la simulación, hace que el valor de los elementos capacitivos de la bipuerta sea de:  $\Delta x = (1 \text{ cm} / 20) = 0,05 \text{ cm}$ .

---

$c_0 = 10^{-3} \text{ M}$	$\Delta p = 30 \text{ cm Hg} = 4 \cdot 10^5 \text{ dyn cm}^{-2}$
$c_p = 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$D_f (\text{KCl}) = 1,917 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$t_+ = 0,491$	$J_v' = 11,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$
$\tilde{t}_+ = 0,655$	$T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ <span style="float: right;"><math>\Delta\phi_s = 27,9 \text{ mV}</math></span>

---

Tabla V.3.- Valores de los parámetros del sistema poliestireno/KCl (Van der Put y Bijsterbosch, 1981).



En primer lugar, hemos considerado una membrana semipermeable ideal ( $\sigma = 1$ , y  $\omega = 0$ ), lo que equivale, en el modelo de la figura 10, a un circuito abierto a partir de  $x = 0$  (en el diafragma) de la subred correspondiente al lado de alta presión.

En la figura 11 se representan los perfiles de concentración resultantes de esa simulación para tiempos de  $t = 0,5; 1; 2; 5$  y  $10$  min. y en las que podemos apreciar claramente esa acumulación y caída de la concentración que se esquematizaba en figura 6.

En la figura 12 se muestran los perfiles de concentración obtenidos para el caso anterior y para un  $\sigma = 0,6$  y  $\omega = 5 \cdot 10^{-7}$  cm/s. De ambas figuras se desprende, como era de esperar, que el efecto de polarización varía directamente con el tiempo y con la selectividad de la membrana. En la figura 12, sólo existe una curva en la región de baja presión, por haberse supuesto el mismo valor de  $c_p$  en ambos casos.

En las simulaciones anteriores no sólo se obtienen los perfiles de concentración en las diferentes situaciones y tiempos, sino también la evolución temporal de la concentración en las fronteras de la membrana, es decir,  $c(x=0,t)$  y  $c(y=0,t)$ , y que denotamos por  $c_2(t)$  y  $c_{2'}(t)$  respectivamente, en correspondencia con los electrodos de membrana. Los resultados obtenidos en los diferentes tipos de diafragmas considerados se dan en la Tabla 4, y que van a permitir determinar la variación temporal de la diferencia de potencial entre los diferentes pares de electrodos (1,2), (1',2'), (2,2'), y (1,1') y que se muestran en las figuras 13 y 14 para las membranas con los diferentes coeficientes

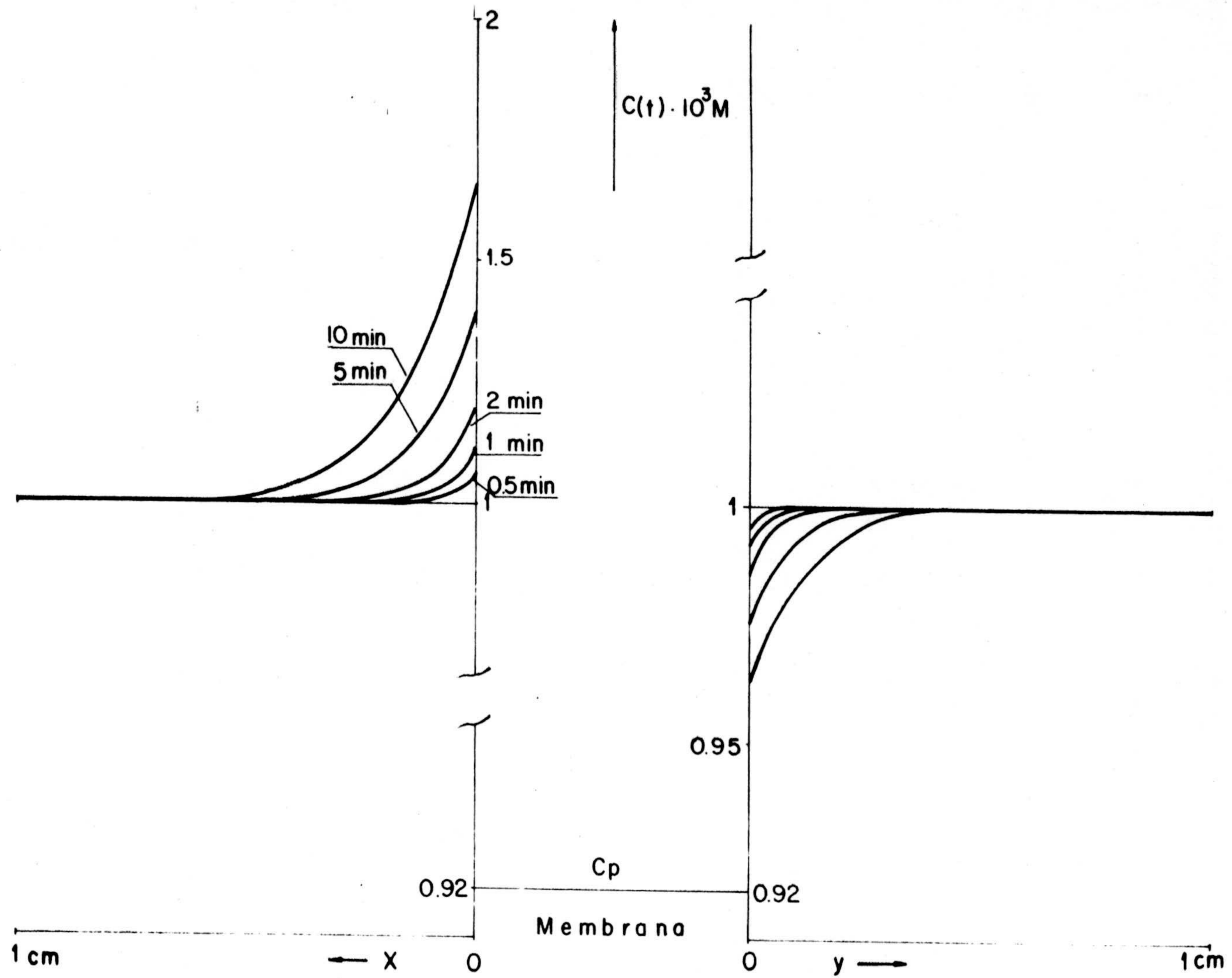


Figura V.11.- Perfiles de concentración en ambos lados de la membrana a diferentes tiempos.



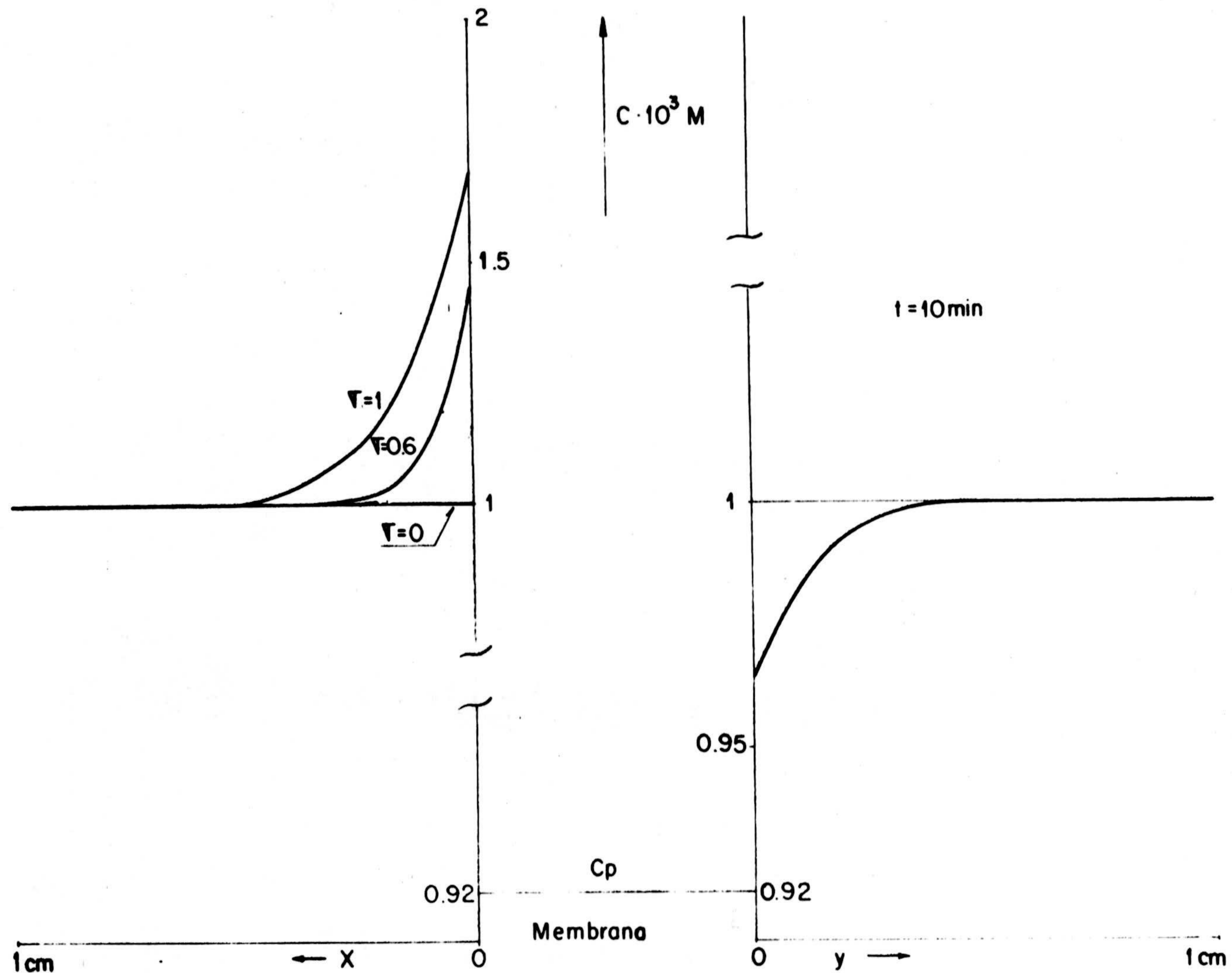


Figura V.12.- Perfiles de concentración en ambos lados de la membrana para  $t = 10 \text{ min}$  y  $\sigma = 0, 0.6, \text{ y } 1$ .

t (s)	$c_2 \cdot 10^3 \text{ M}$		$c_2 \cdot 10^4 \text{ M}$
	$\sigma = 1$	$\sigma = 0.6$	
0	1.000	1.000	1.000
30	1.061	1.040	9.953
60	1.113	1.074	9.915
90	1.160	1.103	9.883
120	1.202	1.129	9.856
150	1.241	1.153	9.832
180	1.277	1.175	9.811
210	1.312	1.195	9.792
240	1.346	1.214	9.774
270	1.378	1.233	9.758
300	1.408	1.250	9.743
330	1.438	1.266	9.729
360	1.468	1.282	9.715
390	1.496	1.298	9.703
420	1.524	1.313	9.691
450	1.551	1.327	9.680
480	1.578	1.341	9.669
510	1.604	1.355	9.659
540	1.630	1.368	9.650
570	1.655	1.381	9.641
600	1.680	1.393	9.632

Tabla V.4.- Valores de la concentración en las fronteras del diafragma para distintos tiempos y coeficientes de reflexión.



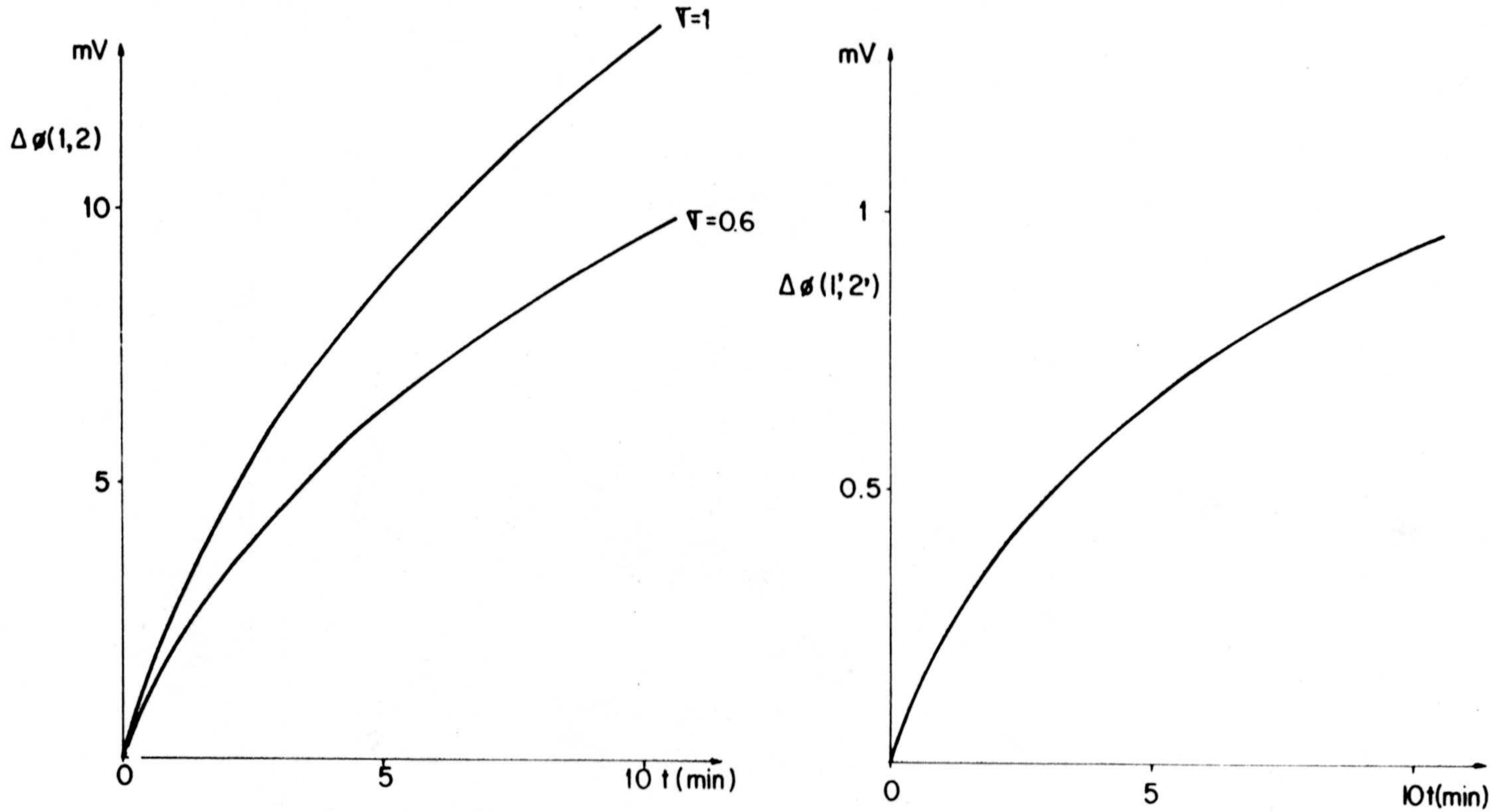


Figura V.13

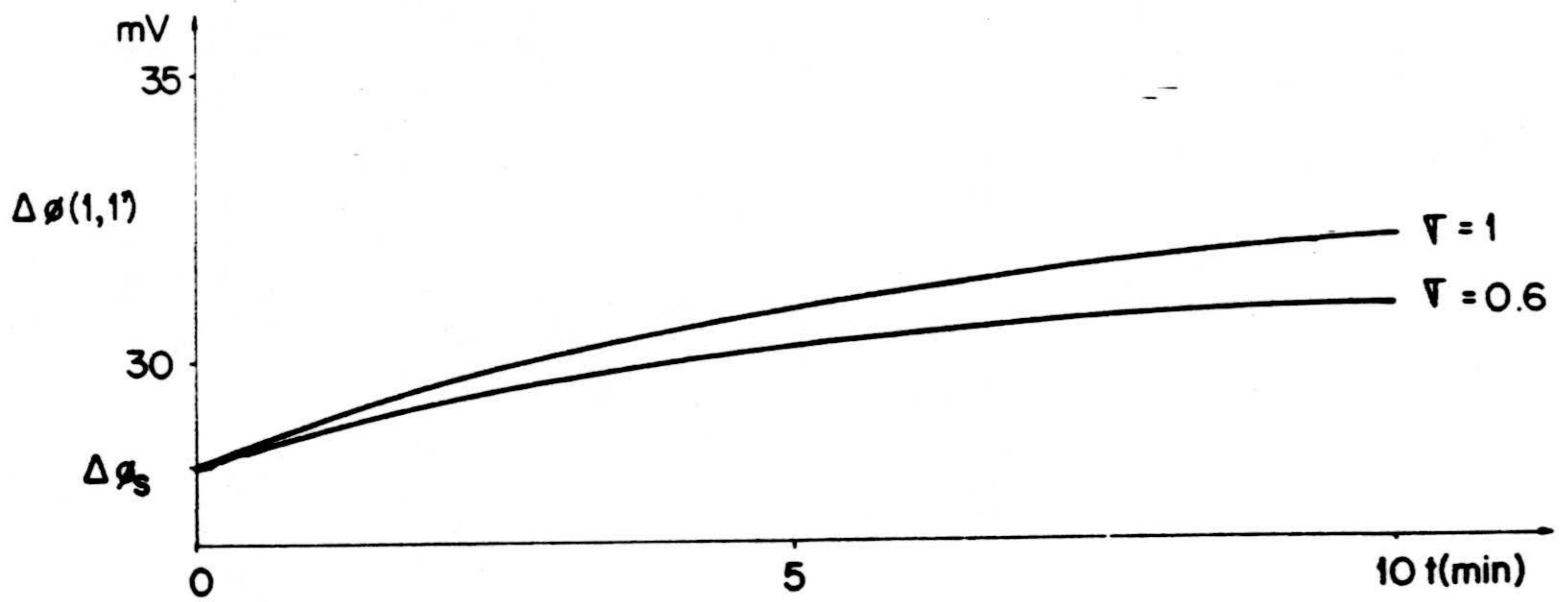
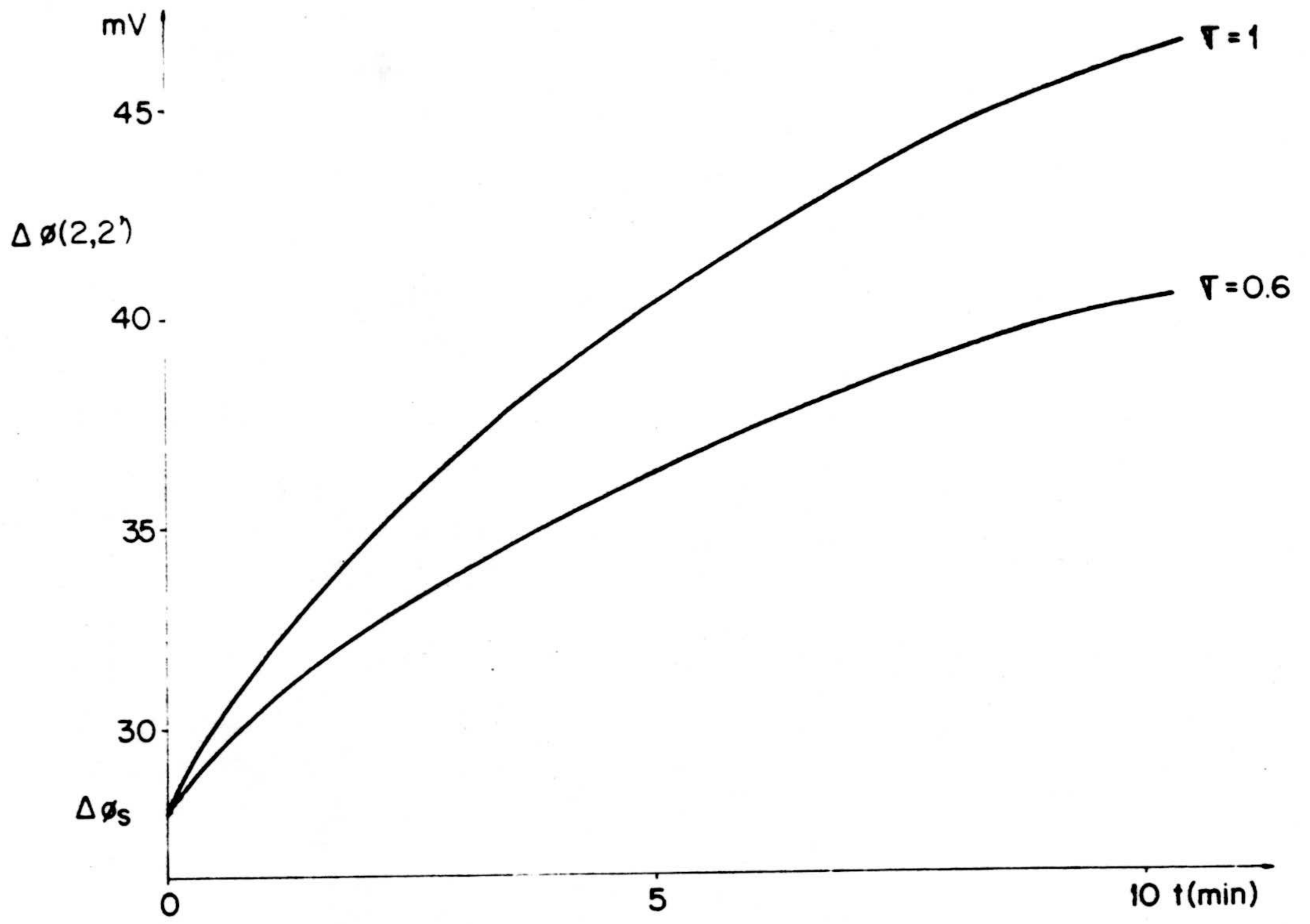


Figura V.14



de reflexión supuestos. (Obsérvese que, al suponer un valor fijo de  $c_p$ ,  $c_2'$  es independiente de  $\sigma$ ). Desde el punto de vista experimental, el potencial de mayor interés es el  $\Delta\phi(2,2')$ , pues corresponde a la posición más usual de los electrodos, por lo que es el potencial que normalmente se adopta como potencial de flujo, esto es, sin tener en cuenta los efectos de polarización. Sólo a tiempos muy pequeños puede aproximarse  $\Delta\phi(2,2')$ , a  $\Delta\phi_s$ . En análisis cualitativos del comportamiento de un sistema membrana/disolución, sería suficiente, sin embargo, tomar un tiempo de referencia fijo para la medida, válido siempre que no se cambiase cualitativamente dicho sistema. Es frecuente, por otra parte, tomar valores del potencial de flujo "aparente" cuando éste alcanza un nivel aproximadamente constante. Ello está de acuerdo con la tendencia que parece manifestarse en las curvas de  $\Delta\phi(2,2')$ , tanto más rápidamente cuanto menor es el coeficiente de reflexión, por lo que el tiempo para alcanzar el valor estacionario del potencial es, paralelamente, menor.

En figuras 15 y 16, se representan las diferentes diferencias de potencial  $\Delta\phi(i,j)$  como funciones de  $t^{\frac{1}{2}}$  y en los dos casos estudiados de  $\sigma = 1$  y 0.6. En ellas se confirma que, excepto para un corto periodo de tiempo, existe una relación lineal de  $\Delta\phi(i,j)$  con la raíz cuadrada del tiempo, de acuerdo con la dependencia temporal propuesta por Brun y Vaula (1967) y Van der Put y Bijsterbosch (1981). Además, puede observarse, en la mayor parte de las curvas, la tendencia a valores estacionarios de  $\Delta\phi$ , transcurrido un determinado tiempo.

Por último, y en figura 17, se esquematizan los resultados obtenidos de la simulación de la variación temporal de los potenciales  $\Delta\phi(1,1')$  y  $\Delta\phi(2,2')$ , para un pulso de presión de 30 cm Hg de amplitud y un diafragma con



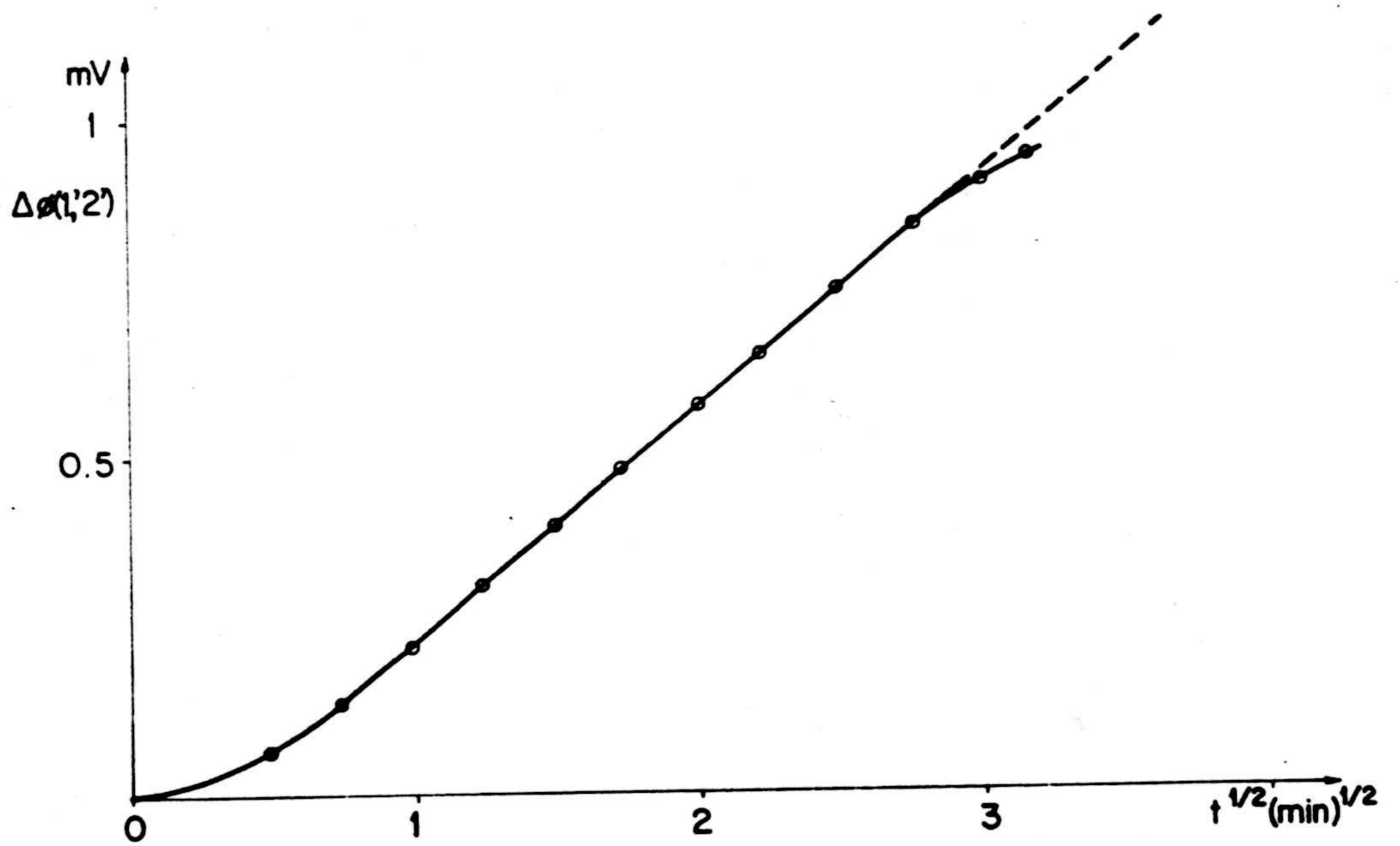
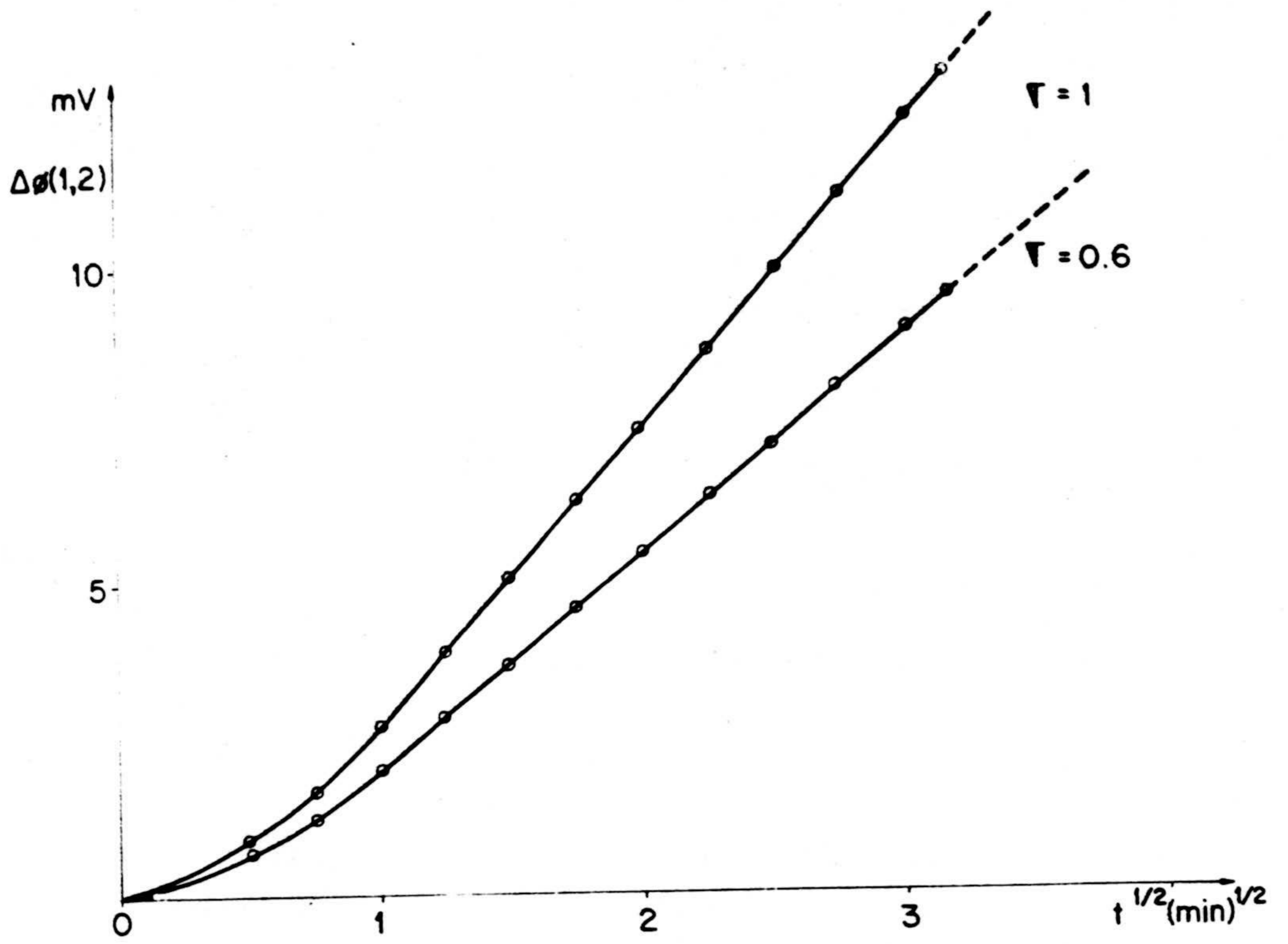
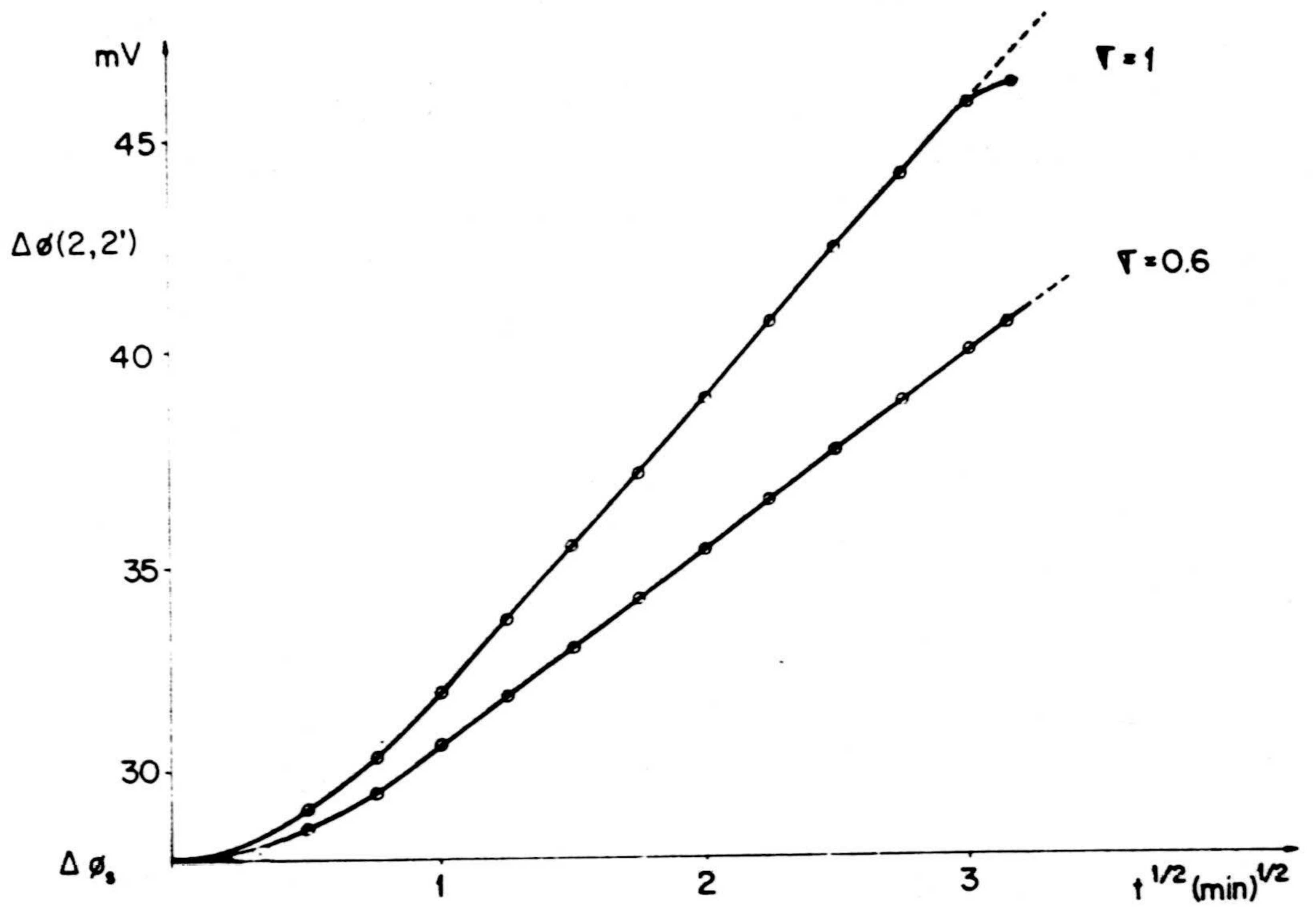
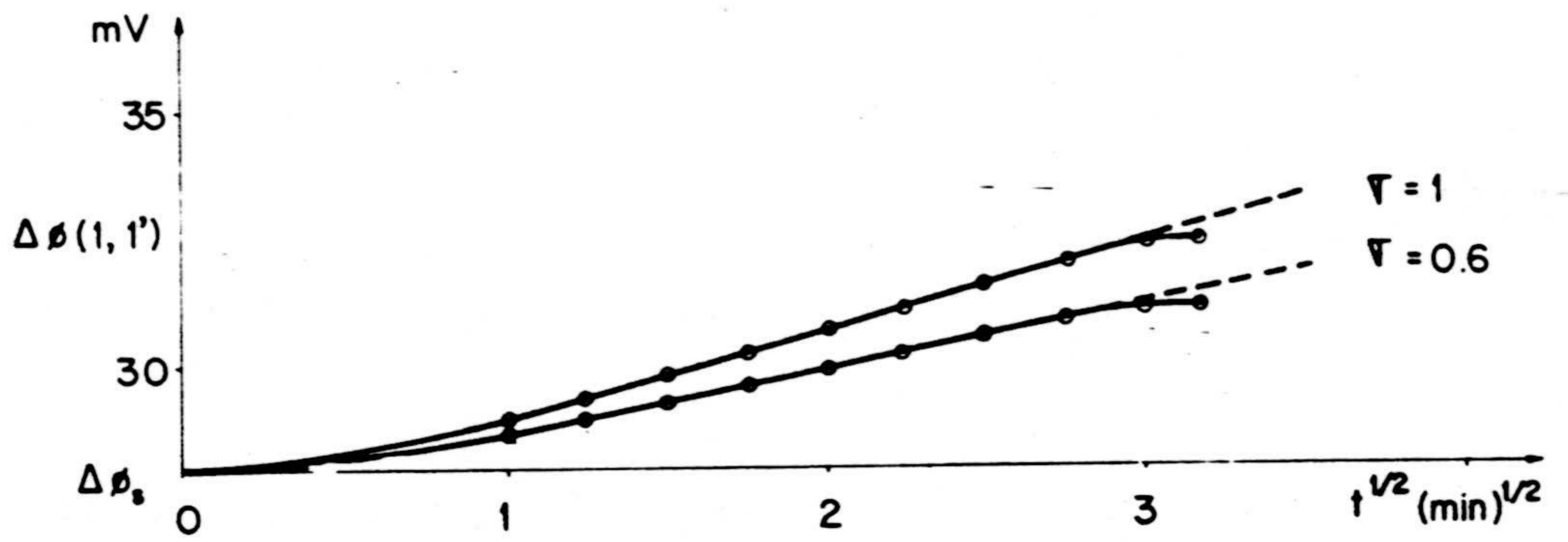


Figura V.15





(a)



(b)

Figura V.16

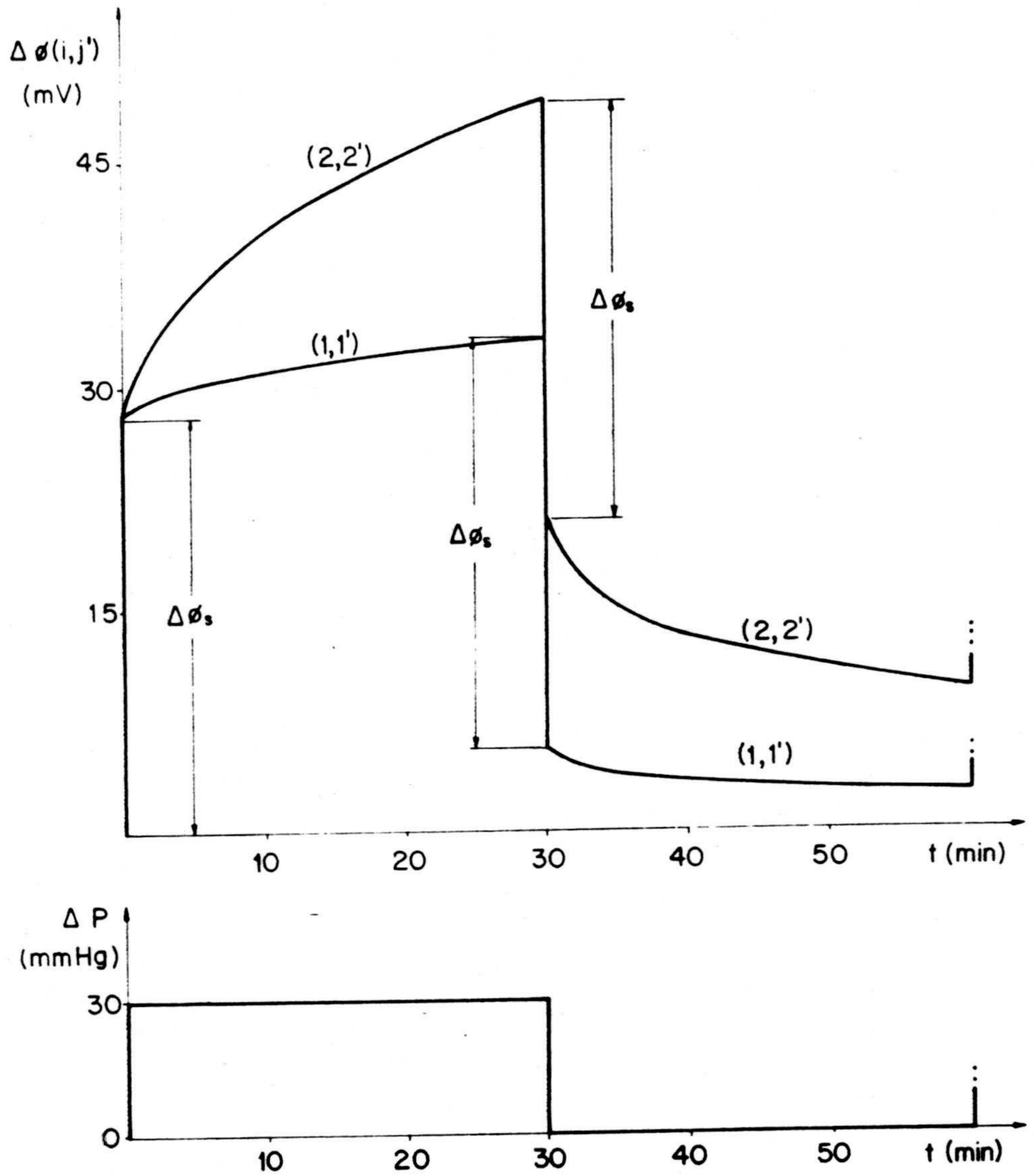


Figura V.17.- Potenciales de flujo  $\Delta\phi(1,1')$  y  $\Delta\phi(2,2')$  para un pulso de presión. Coeficiente de reflexión  $\sigma = 0.6$ .



$\sigma = 0.6$ . Estos resultados muestran la forma clásica que adopta la diferencia de potencial entre los electrodos de membrana (2,2') o bien entre los de baño (1,1') a un pulso de presión.

Al aplicar en un instante determinado una diferencia de presión al sistema, el potencial alcanza el valor del potencial de flujo en un tiempo prácticamente nulo, para continuar aumentando en el tiempo a causa de las contribuciones de los potenciales de membrana, de Nernst y de difusión, tal y como se dijo anteriormente (ec.(58) y (59)). La inversión de la diferencia de presión da lugar a un comportamiento parecido pero contrario.

#### V.3.4.- Modelo alternativo de la polarización de concentración

Como se ha descrito, el modelo en red propuesto en el apartado V.3.2, basado en las hipótesis de Van der Put, daba cuenta del efecto de polarización, permitiendo obtener los perfiles de concentración en ambos lados de la membrana, y la evolución temporal de la diferencia de potencial entre los distintos electrodos. Nuestro objetivo ahora es tratar de elaborar un modelo representativo de tal efecto en base a condiciones menos restrictivas. Para ello, al establecer el modelo se sigue un planteamiento totalmente diferente en relación con las regiones de alta y de baja presión, tratándolas, no como independientes, sino relacionadas a través del proceso de difusión-convección transitorio que existe en el diafragma poroso. Las únicas condiciones que se fijan en el proceso son las iniciales y las que proporcionan la concentración de electrolito en puntos alejados de la fase porosa, las cuales supondremos idénticas a las anteriormente impuestas (condiciones a), b), a') y b')), pag.



184 y 187), mientras que en la fase porosa se considerará la condición inicial:

$$a'') \text{ En } t = 0 \text{ y } (x=0) \leq z \leq (y=0), c(z,0) = c_m$$

Al objeto de representar el proceso de difusión-convección en el interior del diafragma poroso, se utiliza, al igual que para las regiones de alta y de baja presión, el modelo en red de la figura IV.3, a la que se le incluye la condición a'') mediante el estado inicial de los condensadores (potencial inicial  $c_m$ ).

La conexión en serie de las redes representativas del proceso de difusión-convección en cada una de las regiones, alta presión, diafragma poroso y baja presión, es consecuencia de la conservación de los flujos en las interfases (LCK). El modelo global resultante se muestra en la figura 18, a partir del cual, con los valores de  $D_f$  y  $J_v'$  de la Tabla 3, concentraciones de KCl,  $c_o = 2,65 \cdot 10^{-4}$  M y  $c_p = 1,33 \cdot 10^{-4}$  M (con los que Van der Put y Bistersborsch (1981) evalúan experimentalmente  $\Delta\phi$  (1',2')), se simulan los perfiles de concentración en cada zona del sistema. Dada la insuficiencia de datos experimentales disponibles, se eligen unos valores hipotéticos para el coeficiente de reflexión y la permeabilidad del diafragma poroso,  $\sigma = 0.5$ , y una  $\omega = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cms}^{-1}$ .

Para la obtención de los perfiles de concentración en ambos lados del diafragma, y en función de los resultados mostrados en la figura 11, en la que se aprecia que la variación de concentración es más pronunciada en las capas más próximas a la fase porosa, hemos modificado la reticulación de la red realizada anteriormente al objeto de mejorar en lo posible la precisión del modelo sin que ello suponga un incremento considerable en el tiempo de



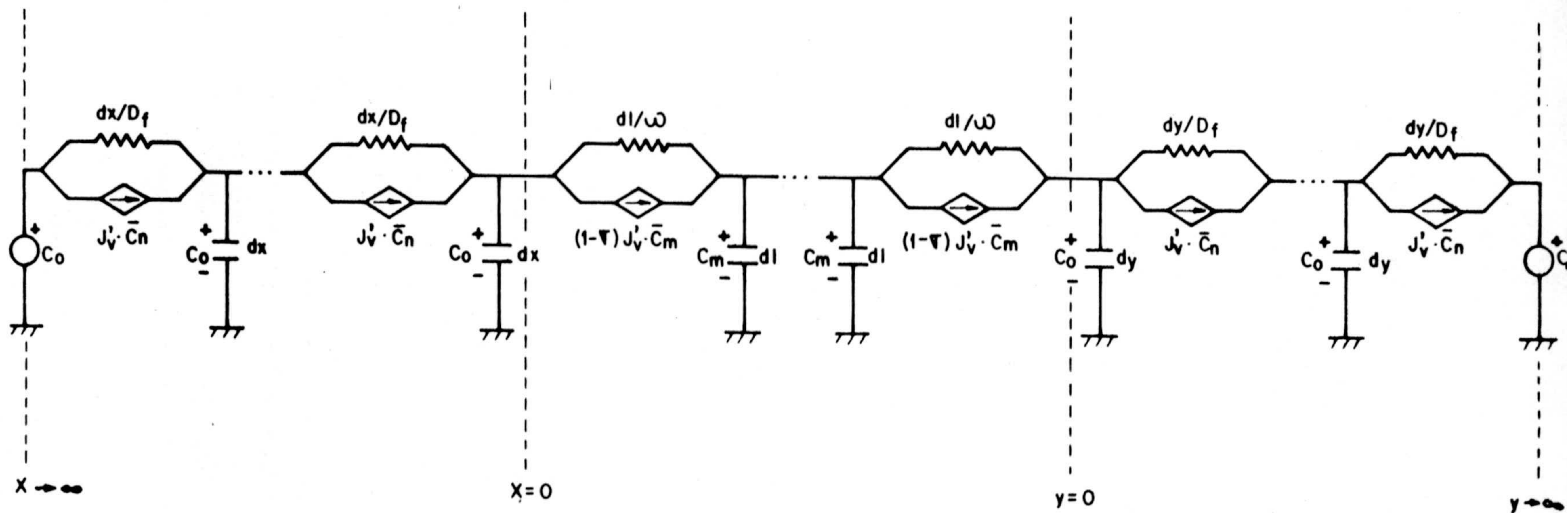


Figura V.18.- Modelo alternativo de la polarización de concentración.

computación. Ahora, supondremos que la concentración permanece constante, e igual a  $c_o$ , a partir de una distancia de 10 cm de los límites del diafragma ( $x$  e  $y \geq 10$  cm), realizándose la siguiente reticulación: para  $x$  e  $y \leq 0.2$  cm se reticula con  $n=20$ , entre 0.2 cm y 0.5 cm una reticulación de  $n=5$ , y hasta los 10 cm con  $n=1$ . En lo referente al diafragma, cuyo espesor es de 1.5 cm, se considera nuevamente un  $n=20$ .

En la simulación de los perfiles de concentración hemos considerado dos casos:

- 1) Manteniendo fijo el coeficiente de reflexión de la membrana en  $\sigma = 0.5$ , se varía su concentración inicial,  $c_m$ .
- 2) Corresponde a la situación inversa, o sea, se fija la concentración inicial en el interior de la membrana en  $c_m = c_o/2$  y se varía el coeficiente de reflexión.

Los resultados se muestran en las figuras 19 y 20 para los casos 1) y 2) respectivamente. Los perfiles de concentración corresponden a un tiempo de 10 min. En ellos, se aprecia que el modelo reproduce el hecho experimental de acumulación de electrolito en el lado de alta presión y disminución en el de baja. En ambos casos, la concentración en la membrana permanece uniforme y constante, igual al valor inicial. Los perfiles de concentración en el lado de alta presión para distintas concentraciones de membrana (figura 19) prácticamente son coincidentes, lo que estaría de acuerdo con el hecho de que Van der Put resulte la ecuación relativa a la zona de alta presión con independencia de  $c_p$ . Por el contrario, en la región de baja



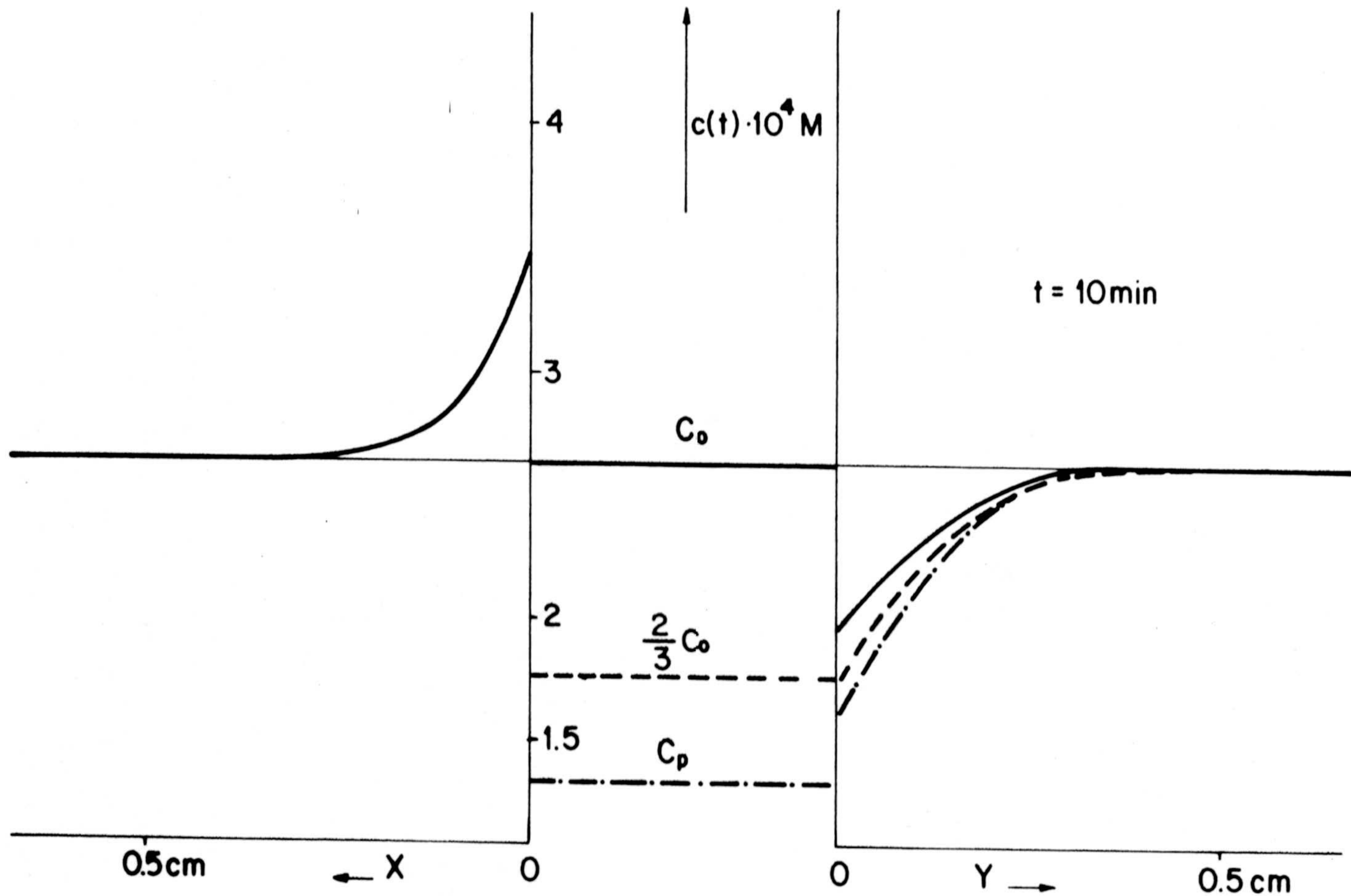


Figura V.19.- Perfiles de concentración a diferentes concentraciones de la membrana y  $\sigma = 0.5$ .

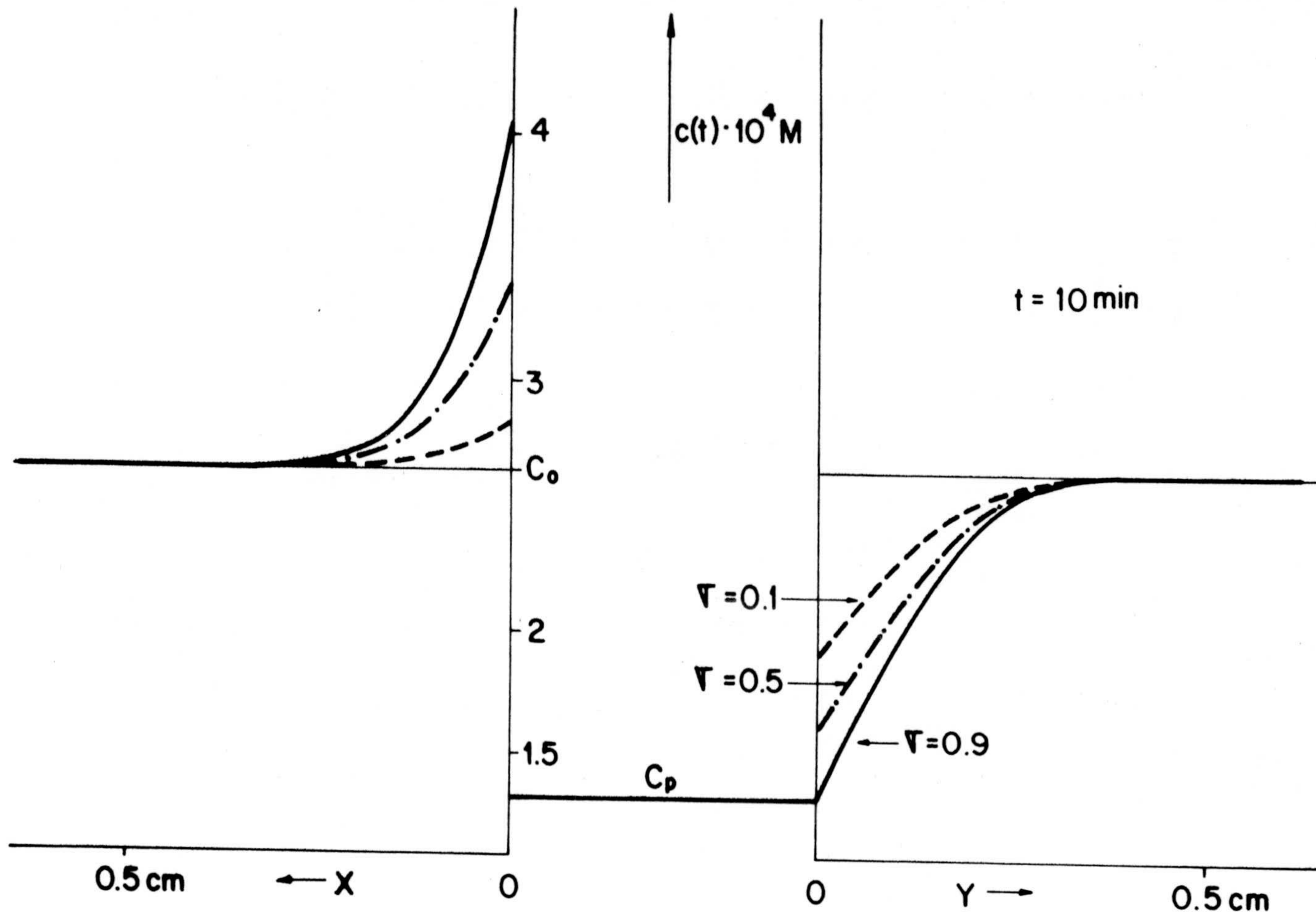


Figura V.20.- Perfiles de concentración a diferentes coeficientes de reflexión y  $c_m = c_p$ .



presión la disminución de concentración es tanto menor cuanto más reducido sea el valor de  $c_m$ .

Por otra parte, como era de esperar, (figura 20), los perfiles de concentración en las zonas de alta y baja presión son más acusados al ir aumentando el coeficiente de reflexión.

También, para los casos 1) y 2), se ha obtenido la variación temporal de la diferencia de potencial entre los electrodos situados en la región de baja presión,  $\Delta\phi(1',2')$ , mediante la ecuación (57), para una temperatura de 35 °C. El resultado viene dado en la figura 21, en la que los puntos representan los valores empíricos que figuran en el trabajo de Van der Put y Bistersborsch (1981). Si bien los resultados de la simulación son muy próximos a los datos experimentales, no es posible, sin embargo, contrastar de un modo preciso el modelo al no disponer de los valores de los parámetros de membrana correspondientes a la experiencia reseñada.

En consecuencia, si bien no podemos decidir qué modelo, de los dos propuestos (figuras 10 y 18), reproduce más fielmente la situación real al proporcionar una respuesta cualitativamente similar, es claro que este segundo modelo, no sólo es más sencillo, sino más coherente con el proceso físico real, al considerar la posibilidad de difusión dentro de la membrana, no necesariamente despreciable, y permitir conectar los procesos que acontecen en las tres regiones del sistema.

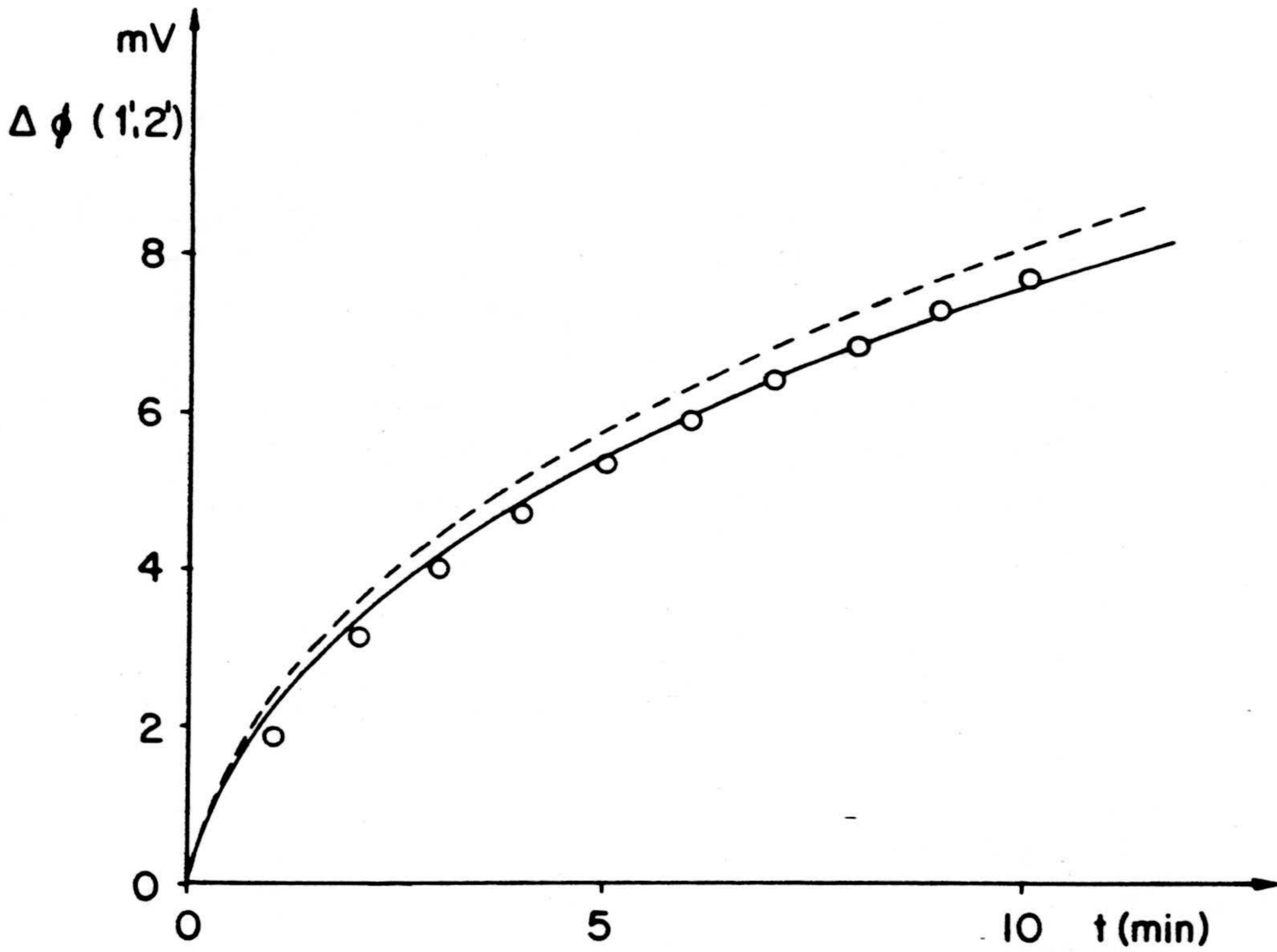


Figura V.21.- Variación temporal de  $\Delta\phi(1',2')$ . —  $\sigma = 0,5$  y  $c_m = c_o$ , - - -  $\sigma = 0,1$  y  $c_m = c_p$ .  $\circ$  valores experimentales de Van der Put y Bistersborsch.



**VI.- CONCLUSIONES**

Como resumen de todo lo tratado en esta Memoria, se pueden considerar las siguientes conclusiones y aportaciones:

- 1.- Se ha propuesto un modelo en red para la difusión no-estacionaria en sistemas formados por tres regiones: dos externas y la región membrana. En el modelo se explicitan las condiciones experimentales, y cualquier modificación en las mismas puede incorporarse directamente en el modelo.
- 2.- Utilizando el programa de computación para la simulación de circuitos eléctricos SPICE2, se ha analizado aspectos cuantitativos y cualitativos del proceso de difusión no-estacionaria en membranas homogéneas. De la simulación resalta la posibilidad de estimar magnitudes locales (concentraciones, flujos) de difícil o imposible determinación experimental.
- 3.- Los resultados obtenidos en la simulación del proceso antes mencionado reproducen con gran precisión los experimentales y teóricos citados en la literatura, habiéndose obtenido aquellos con un mínimo de tiempo de computación y sin dificultades comparables a la inherentes a un tratamiento analítico del problema.
- 4.- El análisis de la precisión en la simulación, en base a la reticulación del medio, permite afirmar que, trabajando con elementos de volumen con espesor del orden de  $10^{-5}$  m, el error es menor del 1%.
- 5.- Se ha propuesto un modelo en red representativo de la difusión no-estacionaria a través de medios no homogéneos (membranas multicapas). Este modelo evita la complejidad que representa la incorporación a la red de



las interfases membrana/disolución, es decir, la necesidad de incorporar fuentes controladas de tensión para dar cuenta de la discontinuidad en las concentraciones, al introducir la diferencia de actividades como variable fuerza, en lugar de dichas concentraciones.

- 6.- Se ha simulado una serie de experiencias de difusión transitoria en membranas bicapas. Los resultados muestran el gran efecto que, sobre el perfil de concentraciones, tiene una inversión en la orientación de la membrana, mientras que, por el contrario, ésta no tiene influencia alguna en la presión osmótica. Así mismo, se muestra la validez para el estado no estacionario de las relaciones de aditividad de Kedem y Katchalsky para la permeabilidad y coeficiente de reflexión.
- 7.- Como ejemplo de aplicación a multicapas, se ha simulado, mediante el modelo propuesto para la difusión no-estacionaria en tales sistemas, la respuesta para membranas tricapas, permitiendo resolver un problema de difícil tratamiento matemático. La secuencia en la ordenación de las capas afecta de manera sensible la dependencia temporal de la presión osmótica.
- 8.- Se ha propuesto un modelo de bipuerta para representar el proceso acoplado de difusión-convección a través de membranas, realizándose la simulación de dicho proceso en condiciones de estado estacionario para membranas homogéneas y heterogéneas.
- 9.- Mediante dicho modelo, y en membranas homogéneas, se ha investigado el efecto de un  $J_v$  en la actividad local y en el flujo de soluto, quedando patente en los



resultados la no linealidad de  $J$  y la aparición de perfiles parabólicos de concentración en el interior de la membrana. El análisis permite evaluar igualmente la contribución relativa de la difusión y convección al flujo total.

- 10.- Se ha simulado el proceso de difusión-convección en membranas bicapas, analizándose la influencia de la orientación de la membrana sobre dicho proceso. Se observa que para una orientación normal de la bicapa los perfiles de concentración en ella son cóncavos, consecuencia de la disminución local de soluto. Contrariamente, en la orientación invertida aparecen perfiles convexos, indicativos de una acumulación local de soluto.
- 11.- Se ha estudiado la influencia del efecto de convección en la difusión no estacionaria en membranas multicapas. La gran influencia que el flujo de volumen tiene sobre el perfil de concentraciones inicial en estos sistemas, no se manifiesta en la evolución temporal de la presión osmótica, salvo en los primeros instantes. Del análisis de esta evolución se concluye que el efecto de  $J_v$ , a través de la concentración inicial de la membrana, disminuye rápidamente, y la dependencia temporal de  $\Delta \pi_e$  tiende siempre a la obtenida con la condición inicial  $J_v = 0$ .
- 12.- Se ha propuesto un modelo y realizado la simulación de un experimento clásico de difusión-convección no-estacionaria en una membrana homogénea. Los resultados que se obtienen de la evolución temporal de la presión hidrostática, coinciden totalmente con los citados en la literatura.





- 13.- Se ha propuesto un modelo de bipuerta que, con la incorporación de elementos capacitivos adecuados, posibilita el estudio de los procesos electrocinéticos de flujo y electroósmosis en régimen transitorio. A partir del mismo se determinan los tiempos de relajación de la presión electroosmótica y del potencial de flujo. Su evaluación para distintos sistemas experimentales proporcionan valores del orden de segundos, en el primer caso, y muy inferiores para el potencial de flujo. La variación temporal observada en la determinación experimental de dicho potencial deberá atribuirse, en general, a otros efectos superpuestos.
- 14.- El estudio del rendimiento energético en los efectos de potencial de flujo y electroósmosis nos ha llevado a determinar para qué valor de la respuesta se alcanza el rendimiento máximo, siendo éste, cuando el grado de acoplamiento es pequeño, la mitad de su valor en el estado estacionario.
- 15.- Se ha estudiado la influencia que tiene la polarización de concentración sobre la dependencia temporal del potencial de flujo. Para ello se propone un modelo en red del proceso que tiene lugar en las regiones de alta y baja presión. La inclusión de las condiciones de contorno e iniciales relativas a cada zona propuestas por Van der Put, dan como resultado un modelo global y específico para el sistema en conjunto.
- 16.- Se ha realizado un análisis cuantitativo de la respuesta del modelo global antes mencionado, obteniéndose la variación temporal de la concentración de electrolito en las superficies límites de la membrana, lo que permite establecer el efecto de la

polarización de concentración en el potencial de flujo para membranas con selectividades diferentes. Por último, se obtiene la respuesta del sistema, en términos de diferencia de potencial eléctrico generado, a un pulso de presión.

- 17.- Se ha propuesto, así mismo, un nuevo modelo para el efecto de polarización de concentración, en base a condiciones menos restrictivas que las anteriores de Van der Put. Tal modelo permite simular los perfiles de concentración, que muestran la acumulación y disminución de electrolito en zonas de alta y baja presión, y la constancia de su concentración en la membrana.
- 18.- La simulación de la diferencia de potencial entre electrodos en la región de baja presión permite, para unos valores determinados de los parámetros de membrana y de la concentración de electrolito en ella, reproducir los valores experimentales.



VII.- BIBLIOGRAFIA

- BACORAS M., "ASTEC2 User's Manual", Compagnie Internationale de Services Informatique, Gif/Yvette. France (1977).
- BARRIE J.A., H.G. Spencer & A.J. Staverman, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 71 (1975) 2459.
- BARRY P.M. & A.B. Hope, Biophysical J., 9 (1969.a) 700.
- BARRY P.M. & A.B. Hope, Biophysical J., 9 (1969.b) 729.
- BENAVENTE J. & C. Fernández Pineda, J. Memb. Sci., 23 (1985) 121.
- BLATTNER D.J., Electronics, 29, (1976),102.
- BLOKHRA R.L. & M.L. Parmar, Indian J. Chem., 15A (1977) 384.
- BLOKHRA R.L., S.K. Agarwal & N. Arora, J. Coll. Int. Sci., 73 (1980) 88.
- BRANIN F., Proc. Symp. on Generalized Networks. Polytech. Press Polytech. Inst. Brooklyn, Brooklyn, New York, (1966).
- BRUN T.S. & D. Vaula, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 71 (1967) 824.
- CHUA O., "Introduction to Nonlinear Network Theory", Mc Graw Hill, New York, (1969).
- COLL H., Macromol. Rev., 5 (1972) 541.
- CRANK J., "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, (1975).
- DE GROOT S.R., "Thermodynamics of Irreversible Processes",



- Amsterdam, North Holland, (1951).
- DE GROOT S.R., P. Mazur, "Nonequilibrium Thermodynamics", Amsterdam, North Holland, (1962).
- DUNLOP P.J. & L.J. Gosting, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 5238.
- DUNLOP P.J., J. Phys. Chem., 61 (1957.a) 994.
- DUNLOP P.J., J. Phys. Chem., 61 (1957.b) 1619.
- DUNLOP P.J., J. Phys. Chem., 63 (1959) 612.
- DURBIN R.P., H.F. Frank & A.K. Solomon, J. Gen. Physiol., 39 (1956) 535.
- DURBIN R.P., J. Gen. Phys., 44 (1960) 315.
- EDMINISTER J.A., "Circuitos Eléctricos", McGraw-Hill, (1973).
- ESPINOSA-JIMENEZ M., F. González-Caballero & C.F. González Fernández, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 82 (1986) 329.
- FERNANDEZ-PINEDA C., "Fenómenos de transporte a través de membranas". Curso de introducción a la Termodinámica de Procesos Irreversibles. Ed. J. Casas Vázquez y D. Jou, Barcelona (1979).
- FINKELSTEIN A. & A. Mauro, Biophys. J., 3 (1963) 215.
- FRISCH H.L., J. Memb. Sci., 3 (1978) 149.
- GARRIDO J., J.A. Ibañez, J. Pellicer & A.F. Tejerina, J.

Electrostatics, 12 (1982), 469.

GEORGE J.H.B. & R.A. Courant, J. Phys. Chem., 71 (1967), 246.

GLANSDORFF P. & I. Prigogine, "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations", London, (1971).

GONZALEZ-FERNANDEZ C.F., M. Espinosa-Jiménez, F. González Caballero & G. Pardo-Sánchez, J. Non-Equilib. Therm., 8 (1983) 95.

GONZALEZ-FERNANDEZ C.F., J.M. Bruque, F. González-Caballero & A. Hayas, J. Non-Equilib. Therm., 9 (1984) 147.

GUILLOT G., L. Léger & F. Rondelez, Macromolecules, 18 (1985) 2531.

HAAS A., Int. J. Cir. Theor. Appl., 2 (1974) 257.

HAASE R., "Thermodynamics of Irreversible Processes", Reading, Massachusetts, (1969).

HAASE R., Z. Phys. Chem. (N.F.), 103 (1976.a) 225.

HAASE R., Z. Phys. Chem. (N.F.), 103 (1976.b) 235.

HAASE R., Z. Phys. Chem. (N.F.), 103 (1976.c) 247.

HANDBOOK of Chemistry and Physics, 54th ed., CRS Press, Cleveland, Ohio, (1973).

HENKENS W.C.H., J.C. Eijsermans & J.A.M. Smit, J. Memb. Sci., 5 (1979).



HENKENS W.C.H. & J.A.M. Smit, *Desalination*, 28 (1979) 65.

HODGKIN A.L. & A.F. Huxley, *J. Physiol.*, 116 (1952) 449.

HOOGERVORST C.J.P., J.A.P.P. van Dijk & J.A.M. Smit, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978.a) 1311.

HOOGERVORST C.J.P., J. de Goede, C.W. Versluijs & J.A.M. Smit, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978.b) 1318.

HOOGERVORST C.J.P., J.A.M. Smit & A.J. Staverman, *J. Polym. Sci.*, 16 (1978.c) 297.

JACAZIO G., R.F. Probstein, A.A. Souin & D. Yung, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 4015.

JONSSON G., *Desalination*, 24 (1978) 19.

JONSSON G., *Desalination*, 34 (1980) 141.

KAPLAN G., *IEE Spectrum*, 10 (1975) 40.

KARNOFF D.C., R.C. Roseberg, "System Dynamics: A unified approach", Wiley and Sons, New York, (1975).

KATCHALSKY A. & P.F. Curran, "Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics", Cambridge Mass., Harvard Univ. Press., (1965).

KEDEM O. & A. Katchalsky, *Biochim. Biophys. Acta*, 27 (1958) 229.

KEDEM O. & A. Katchalsky, *J. Gen. Physiol.*, 45 (1961) 143.

KEDEM O. & A. Katchalsky, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963.a)

1918.

KEDEM O. & A. Katchalsky, Trans. Faraday Soc., 59 (1963.b)  
1931.

KEDEM O. & A. Katchalsky, Trans. Faraday Soc., 59 (1963.c)  
1941.

KEDEM O. & S.R. Caplan, Trans. Faraday Soc., 61 (1965) 1897.

KLEIN E., F.F. Holland, A. Donnand, A. Lebeonf & K. Eberle,  
J. Memb. Sci., 2 (1977) 849.

KLEIN E., F.F. Holland & K. Eberle, J. Memb. Sci., 5 (1979)  
173.

KOBATAKE Y. & H. Fujita, J. Chem. Phys., 40 (1964) 2219.

KOENING H., Y. Tokad & H.K. Kevasan, "Analysis of Discrete  
Physical Systems", McGraw Hill, New York, (1969).

KOTYK A. & J. Janacek, "Cell Membrane Transport. Principles  
and Techniques", Plenum Press, New York, London, (1961).

KRON G., Phys. Rev., 64 (1943) 126.

KRON G., Proc. Instn. Radio Engrs. Aust., 32 (1944) 289.

KRON G., J. Appl. Mech., 11 (1944) 149.

KRON G., Phys. Rev., 67 (1945.a) 39.

KRON G., J. Aeronaut. Sci., 12 (1945.b) 221.

KRON G., J. Chem. Phys., 14 (1946) 19.



- KRON G., *Electron. Engng.*, 67 (1948) 672.
- KUMAR R. & K. Singh, *Ind. J. Chem.*, 19A (1980) 511.
- KUO F.F., "Network Analysis and Synthesis, John Wiley and Sons, New York, (1966).
- LAIDLER K.J. & K.E. Shuler, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949.a) 851.
- LAIDLER K.J. & K.E. Shuler, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949.b) 856.
- LAKSHMINARAYANAIAH N., "Transport Phenomens in Membranes", Academic Press, New York, (1969).
- LAKSHMINARAYANAIAH N., "Equations of Membrane Biophysics", Academic Press, Inc., New York, (1984).
- LAMER V.K., O. Foss & H. Reiss, *Am. N. Y. Acad. Sci.*, 51 (1949) 605.
- LOEB S. & S. Sourirajan, *Advan. Chem. Ser.*, 38 (1962) 117.
- MASON E.A. & L.H. Viehland, *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 3562.
- MAZUR P. & J.Th.G. Overbeek, *Rec. Trav. Chim.*, 70 (1951) 83.
- MEARES P., *Phil. Trans. R. Soc. London*, B278 (1977) 113.
- MEHTA G.D., T.F. Morse, E.A. Mason & H.H. Daneshpajoooh, *J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 3917.
- MEIXNER J., *Ann. Physik*, 39 (1941) 333.
- MEIXNER J., *Ann. Physik*, 41 (1942) 409.

MEIXNER J., Ann. Physik, 43 (1943) 244.

MEIXNER J., J. Math. Phys., 4 (1963) 154.

MEIXNER J., Archs. Mech. Analysis, 17 (1964) 278.

MEIXNER J., Procd. Int. Symp. Statistical Mech. Thermodyn., Amsterdam, North Holland, (1965).

MEIXNER J., Procd. Symp. Generalized Networks, Polytech. Press Polytech. Inst. Brooklyn, New York, (1966).

MIKULECKY D.C., Am. J. Dig. Dis., 21 (1973) 793.

MIKULECKY D.C. & S.R. Thomas, Procd. 20th Midwest Symp. on Circuits and Systems, (1977).

MIKULECKY D.C., W.A. Wiegand & J.S. Shiner, J. Theor. Biol., 69 (1977) 471.

MIKULECKY D.C., J. Theor. Biol., 69 (1977) 511.

MIKULECKY D.C. & S.R. Thomas, J. Theor. Biol., 73 (1978) 697.

MIKULECKY D.C., E.G. Huf & S.R. Thomas, Biophys. J., 25 (1979) 87.

MIKULECKY D.C., Biophys. J., 25 (1979) 323.

MIKULECKY D.C. & S.R. Thomas, J. Franklin Inst., 308 (1979) 309.

MIKULECKY D.C. & J. Feher, J. Theor. Biol., 88 (1981) 575.



MIKULECKY D.C., Amer. J. Physiol., 245 (1983) R1.

NAGEL L.W. & D.O. Pederson, "SPICE (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis)", Berkeley, C. A., Univ. California, Electronics Res. Lab. Memo. ERL-M382 (1977).

OKEN D.E., R. Thomas & D.C. Mikulecky, Kidney International, 19 (1981) 359.

OLSON H., "Dynamical Analogies", Princeton, New Jersey, D. Van Nostrand, (1958).

ONSAGER L., Phys. Rev., 37 (1931.a) 405.

ONSAGER L., Phys. Rev., 38 (1931.b) 2265.

OSTER G.F., A. Perelson & A. Katchalsky, Nature , 234 (1971) 393.

OSTER G.F., A. Perelson & A. Katchalsky, Quart. Rev. Biophys., 6 (1973) 1.

OSTER G.F. & A. Perelson, Israel J. Chem., 11 (1973) 445.

OSTER G.F. & D. Auslander, J. Franklin Inst., 292 (1971.a) 1.

OSTER G.F. & D. Auslander, J. Franklin Inst., 292 (1971.b) 77.

OSTER G.F. & C. Desoer, J. Theor. Biol., 32 (1971) 219.

PATERSON R. & C.R. Gardner, J. Chem. Soc., (A) (1971) 2254.

PATERSON R. & Lutfullah, Ion Exch. Technol., Horwood, U. K.,

(1984).

PATERSON R. & Lutfullah, J. Memb. Sci., 23 (1985) 59.

PATERSON R. & P. Doran, J. Memb. Sci., 26 (1986) 289.

PATLAK C.S., D.A. Goldstein & J.F. Hoffman, J. Theor. Biol.,  
5 (1963) 426.

PERELSON A., Int. J. Circuit Theory Appl., 4 (1976) 107.

PERELSON A.S. & G.F. Oster, Int. J. Circuit Theory Appl., 4  
(1976) 299

PEUSNER L., Ph. D. Thesis "The Principles of Network  
Thermodynamics and Biophysical Applications", Harvard  
University, Cambridge, Massachusetts (1970).

PEUSNER L., J. Chem. Phys., 77 (1982) 5500.

PEUSNER L., J. Theor. Biol., 102 (1983.a) 7.

PEUSNER L., Phys. Rev. A, 28 (1983.b) 3565.

PEUSNER L., J. Chem. Phys., 80 (1984) 2727.

PEUSNER L., J. Chem. Phys., 83 (1985.a) 1276.

PEUSNER L., Phys. Rev. A, 32 (1985.b) 1237.

PEUSNER L. & D.C. Mikulecky, J. Chem. Phys., 83 (1985) 5559.

PEUSNER L., "Studies in Network Thermodynamics", Elsevier,  
Amsterdam (1986).



- PRIGOGINE I., "Etude Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles", Liege: Desoer, (1947).
- PRIGOGINE I., "Thermodynamics of Irreversible Processes", 3rd ed., New York, Wiley Interscience, (1967).
- PUSCH W., Desalination, 16 (1975) 83.
- RASTOGI R.P., R. Sigh, R. Kumar & S.A. Khan, J. Phys. Chem., 81 (1977) 2114.
- ROTH J.P., Proc. Natn. Acad. Sci. (USA), 41 (1955) 518.
- SCHEOGL R., Quart. Rev. Biophys., 2 (1969) 305.
- SCHNAKENBERG J., "Thermodynamic Network Analysis of Biological Systems", Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, (1981).
- SCHULTZ S.G., R.A. Frizzell & H.N. Nellans, J. Theor. Biol., 65 (1977) 215.
- SHEARER J., A. Murphy & H. Richardson, "Introduction to System Dynamics", Reading, Mass., Addison Wesley, (1967).
- SHULER K.E., C.A. Dames & K.J. Laidler, J. Chem. Phys., 17 (1949) 860.
- SMIT J.A.M. & A.J. Staverman, J. Phys. Chem., 74 (1970) 966.
- SPACEK P. & M. Kubin, J. Polym. Sci., C-16 (1967) 705.
- SPIEGLER K.S., Trans. Faraday Soc., 54 (1958) 1408.
- SPIEGLER K.S. & O. Kedem, Desalination, 1 (1966) 311.

- SPIEGLER K.S. & M.R.J. Wyllie, "Electrical potential differences", Chap. 7, Phys. Techn. Biol. Res., 2nd. ed., vol. II, part A, Dan H. Moore (ed.), Acad. Press, New York, (1968).
- SPIEGLER K.S. & J.M. Macleish, J. Memb. Sci., 8 (1981) 173.
- SRIVASTAVA R.C. & A. Mehta, J. Non Equilib. Thermodyn., 5 (1980) 255.
- SRIVASTAVA R.C., J. Sci. Indust. Res., 42 (1983) 197.
- STARZAK M.E., "The Physical Chemistry Of Membranes", Academic Press Inc., New York, (1984).
- STAVERMAN A.J., Trans. Faraday Soc., 48 (1952) 176.
- TANNY G.B. & E. Hoffer, J. Coll. Int. Sci., 44 (1973) 21.
- TASAKA M., S. Tamura & N. Takemura, J. Memb. Sci., 12 (1982) 169.
- TELLEGEN B.D.H., Philips Res. Rep., 7 (1952) 259.
- THOMA J.U., J. Franklin Inst., 292 (1971) 109.
- THOMA J.U., "Introduction to Bond Graphs and their applications", Pergamon Press, Oxford, (1975).
- THOMAS S.R. & D.C. Mikulecky, Am. Physiol. Soc. (Am. J. Physiol.), 235 (1978.a) F638.
- THOMAS S.R. & D.C. Mikulecky, Microvascular Res., 15 (1978.b) 207.



- TRENT H.M., J. Acoust. Soc. Am., 27 (1955) 500.
- VAN DER PUT A.G., Ph. D. Thesis "Electrokinetic Investigations on the System Polystyrene/Aqueous Electrolyte Solution", Wageningen, The Netherlands, (1980).
- VAN DER PUT A.G. & B.H. Bijsterbosch, Acta Polym., 32 (1981) 311.
- VERSLUIJS C.W. & J.A.M. Smit, J. Memb. Sci., 4 (1978) 183.
- VERSLUIJS C.W., Ph. D. Thesis "Transient Osmotic Pressures Across Composite Membranes", Leiden, The Netherlands, (1981).
- VERSLUIJS C.W. & J.A.M. Smit, J. Phys. Chem., 85 (1981) 2135.
- VERSLUIJS C.W., J. van Daalen & J.A.M. Smit, J. Coll. Int. Sci., 86(1) (1982) 119.
- VERSLUIJS C.W. & J.A.M. Smit, J. Memb. Sci., 14 (1983) 229.
- VILLARROEL F., E. Klein & F. Holland, Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs., 23 (1977) 225.
- WENDT R.P., E. Klein, E.H. Bresler, F.F. Holland, R.M. Serino & H. Villa, J. Memb. Sci., 5 (1979) 23.
- WHITE J.C. & D.C. Mikulecky, Pharmacol. Therap., 15 (1981) 251.
- WYATT J.L. Jr., Comp. Prog. Biomed., 8 (1978) 180.

WYATT J.L. Jr., D.C. Mikulecky & J.A. DeSimone, Chem. Engine. Sci., 35 (1980) 2115.

ZELMAN A., J. Cohen & D.Gisser, J. Membr. Sci., 4 (1978) 183.



**APENDICES**

## A.I.- COMENTARIOS SOBRE LA UTILIZACION DEL PROGRAMA SPICE2

Una vez que han sido descritas las propiedades de un sistema mediante conceptos generalizados de resistencias, condensadores, etc., y se ha dispuesto la conexión y ordenación de los elementos como una red, el paso final es presentar la información a un computador en el modo adecuado para que la salida pueda obtenerse como gráficas o tablas de voltajes y corrientes frente al tiempo. Existen diversos programas para la simulación de circuitos que realizan lo anteriormente expuesto. Uno de los más utilizados es el denominado SPICE2. Este apéndice describe la manera de simular redes, tales como las tratadas a lo largo del trabajo, mediante el uso de dicho programa.

La entrada para una simulación con SPICE2 consiste en un listado de los elementos de la red, además de unas pocas líneas de programa que informan al computador de lo que se requiere a la salida, y, en algunos casos, cómo debe proceder en sus cálculos. Los datos referentes a la red se introducen como parte de la descripción de cada elemento. Por ejemplo, las concentraciones iniciales son suministradas como voltajes iniciales a través de los condensadores. Los programas requieren que la información sea proporcionada en un formato adecuado, el cual es especificado en la guía del usuario para cada elemento. Estos formatos son relativamente fáciles de recordar, una vez se ha adquirido experiencia. El orden en el que los elementos deben listarse es el que más convenga al operador, excepto la primera línea que debe de ser un título, y la última línea, ".END". A continuación damos los formatos de los elementos utilizados en este trabajo.



## A. TÍTULO

La primera línea ha de ser un "título". Si no se incluye, la primera línea de datos será leída como el título, perdiéndose esa información.

## B. RESISTENCIAS

La forma general es:

RX..X N1 N2 Valor

La primera letra, R, identifica a las resistencias. X..X puede ser cualquier combinación de letras, números, y símbolos. En la versión más reciente de SPICE2 las primeras ocho letras definen el nombre del elemento. N1 y N2 corresponden a los números que se asignan a los nudos a cada lado del elemento, (el nudo de tierra es siempre el 0). El tercer número de la línea es el valor de la resistencia, y tiene unidades de ohmios. En nuestro trabajo las unidades dependen del convenio elegido al describir el flujo. Por ejemplo, para la difusión a través de una membrana:

$$J = \omega \Delta c = \Delta c/R$$

Si se define J como  $\mu \text{ mol min}^{-1} \text{ mm}^{-2}$  de membrana y  $\Delta c$  como  $\mu \text{ mol l}^{-1}$ , entonces R tiene unidades de  $\text{min mm}^{-2} \text{ l}^{-1}$ . Si por el contrario se define J en  $\mu \text{ mol min}^{-1} \text{ l}^{-1}$ , entonces R tendrá unidades de minutos. Obviamente también es posible trabajar en segundos, horas o días, pero una vez elegido el convenio para describir la unidad de tiempo de los flujos deberá usarse consistentemente en toda la red.

Además del uso ordinario para describir simples elementos resistivos, las resistencias son necesarias en

SPICE2 para resolver un importante detalle técnico. Dicho programa requiere un camino directo a tierra para la corriente, desde cada nudo del que deriven fuentes controladas o condensadores. Estos caminos se consiguen introduciendo una resistencia con un valor lo suficientemente elevado para que no afecte la operación de la red, es decir, una resistencia infinita. En todos nuestros modelos se ha utilizado para dichas resistencias valores de  $10^{25}$ , aunque no se incluyen en las figuras por conveniencia de claridad y dado que no tienen ningún efecto sobre los resultados de la simulación.

Existe una considerable flexibilidad al expresar la información numérica. Un número puede estar seguido por un exponente entero o por uno de los siguientes factores de escala fáciles de recordar:

G = 1E9      MEG = 1E6      K = 1E3      M = 1E-3

U = 1E-6      N = 1E-9      P = 1E-12      F = 1E-15

Por último, si bien se especifica el orden en el cual aparece la información en una línea, el número de espacios que separa la información puede ser variado, según convenga.

### C. CONDENSADORES

La forma general es:

CX..X N+ N- Valor IC = Voltaje

La primera letra para identificar un condensador ha de ser C. N+ y N- son los números de los nudos positivos y negativos. Con "Valor" se indica la capacidad del



condensador, en nuestro trabajo normalmente corresponde al tamaño de los compartimentos. IC (condición inicial) es la caída de potencial a través del condensador al comienzo de la simulación. Las unidades de la capacidad y del voltaje en la condición inicial, las cuales no se especifican, deberán concordar y ser consistentes a lo largo de toda la red.

#### D. FUENTES INDEPENDIENTES

Las fuentes independientes pueden generar cualquier tensión o intensidad constantes o dependientes del tiempo. La forma general para las fuentes constantes es:

VX..X N+ N- Valor

o

IX..X N+ N- Valor

para fuentes de tensión o intensidad, respectivamente.

Ambas fuentes independientes pueden hacerse dependientes del tiempo. Uno o más cambios lineales en la tensión o la intensidad pueden ser programados en segmentos formando una fuente independiente "Piece-Wiese Linear". La forma general para una fuente de voltaje es:

VX..X N+ N- PWL(T1V1 T2V2 T3V3 ...)

donde cada par de valores  $(T_i, V_i)$  especifica que el valor de la fuente es  $V_i$  en el tiempo  $T_i$ . Los valores de ésta para tiempos intermedios se determinan usando una interpolación lineal sobre los valores de entrada.

Existen otras cuatro funciones de tiempos posibles: pulso, exponencial, sinusoidal y de frecuencia simple FM.

Las fuentes independientes de tensión tienen además una importante función como amperímetros. Nosotros podemos preguntar directamente la tensión en cualquier nudo, pero para conocer la corriente que fluye por una rama de un circuito necesitaremos de ese instrumento para medirla. Una fuente independiente de voltaje de valor cero no tiene efecto en el circuito pero manifiesta el flujo de corriente en respuesta a una orden de registro, o a una fuente dependiente de corriente.

### E. FUENTES DEPENDIENTES

El poder real de este método de simulación proviene del uso de las fuentes controladas, las cuales pueden ser programadas para suministrar una tensión o corriente que sea una función de una o más corrientes o tensiones de otra parte de la red. Estas pueden ser funciones no lineales o simples funciones lineales.

#### E.1.- Fuentes lineales dependientes:

SPICE2 considera cuatro tipos de fuentes lineales dependientes, las cuales producen una corriente o tensión que son funciones de primer orden de otras corrientes o tensiones:

##### 1.- Fuente de corriente controlada por tensión:

Forma general:      GX..X   N+   N-   NC+   NC-   Valor

##### 2.- Fuente de tensión controlada por tensión:

Forma general:      EX..X   N+   N-   NC+   NC-   Valor



### 3.- Fuente de corriente controlada por corriente:

Forma general:      FX..X N+ N- VNAM Valor

### 4.- Fuente de tensión controlada por corriente:

Forma general:      HX..X N+ N- VNAM Valor

Referentes a las dos primeras, NC+ y NC- son los nudos positivos y negativos de control, respectivamente. En cuanto a las otras dos fuentes, VNAM es el nombre de la fuente independiente de voltaje a través de la cual fluye la corriente de control, normalmente es un amperímetro del tipo descrito anteriormente con voltaje igual a cero. Con Valor se indica la proporcionalidad existente entre los voltajes y corrientes y sus respectivos controles.

### E.2.- Fuentes dependientes No-lineales:

SPICE2 permite que los circuitos contengan fuentes dependientes caracterizadas por cualquiera de las cuatro ecuaciones siguientes:

$$I = f(V) \quad V = f(V) \quad I = F(I) \quad V = f(I)$$

donde las funciones deberán ser polinómicas, y los argumentos pueden ser multidimensionales. Las funciones polinómicas están especificadas por una serie de coeficientes  $p_0, p_1, \dots, p_n$ . Tanto el número de dimensiones como el de los coeficientes son arbitrarios.

En la línea que describe al elemento, únicamente aparecen los coeficientes del polinomio. El orden de estos coeficientes se especifica en la guía del usuario de SPICE2, y depende del número de dimensiones o variables a

considerar. Por ejemplo, supongamos que la función es unidimensional, es decir, función de un sólo argumento. En estas condiciones, los valores de la función  $f_v$  están determinados por la siguiente expresión en A (argumento):

$$f_v = p_0 + p_1 A + p_2 A^2 + p_3 A^3 + p_4 A^4 + \dots$$

Imaginemos ahora que la función es de dos dimensiones, con argumentos A y B. En este caso, los valores de la función vienen determinados por la expresión:

$$f_v = p_0 + p_1 A + p_2 B + p_3 A^2 + p_4 AB + p_5 B^2 + \\ + p_6 A^3 + p_7 A^2B + p_8 AB^2 + p_9 B^3 + \dots$$

En la situación de un función polinómica de tres dimensiones con argumentos A, B, y C,  $f_v$  toma la forma:

$$f_v = p_0 + p_1 A + p_2 B + p_3 C + p_4 A^2 + p_5 AB + p_6 AC + \\ + p_7 B^2 + p_8 BC + p_9 C^2 + p_{10} A^3 + p_{11} A^2B + p_{12} A^2C + \\ + p_{13} AB^2 + p_{14} ABC + p_{15} AC^2 + p_{16} B^3 + p_{17} B^2C + \\ + p_{18} BC^2 + p_{19} C^3 + p_{20} A^4 + \dots$$

SPICE2 puede tratar con polinomios de hasta seis variables. La forma general de las fuentes es la siguiente:

NOMBRE N+ N- POLY(ND) NC1+ NC1- NC2+ NC2- ...  $p_0$   $p_1$   $p_2$  ...

Con NOMBRE representamos la etiqueta identificativa de la fuente, y cuya primera letra ha de ser G, E, F, o H, según el tipo de fuente dependiente que se esté tratando exactamente igual que para la situación anterior de fuentes



lineales dependientes. POLY(ND) se especificará únicamente si la fuente es multidimensional. NC1+ NC1-, ... corresponde a los nudos positivos y negativos, respectivamente de control. Lógicamente ha de darse un par de nudos por cada dimensión.

## F. SUBCIRCUITOS

Los subcircuitos son utilizados en SPICE2 como si de otro elemento de red se tratase. Se introducen al comienzo del listado mediante un conjunto de líneas de programas que definen a los diferentes elementos que los componen; SPICE2 automáticamente inserta a ese grupo de elementos cada vez que se haga referencia al subcircuito. No existe límite en el tamaño o complejidad de los subcircuitos, así como, el que éstos puedan contener a su vez a otros subcircuitos. La forma general que adoptan es:

```
.SUBCKT NOMBRE N1 (N2 N3 ...)
```

.SUBCKT identifica a un subcircuito. NOMBRE, es el nombre que se le asigna, y N1, N2, ..., son sus nudos externos, los cuales deberán ser distintos del cero. El grupo de líneas de elementos que siguen a la .SUBCKT definen al subcircuito, terminando con la línea .ENDS.

La llamada a los subcircuitos se realiza mediante la forma:

```
XY...Y N1 (N2 N3 ...) NOMBRE
```

## G. LÍNEAS DE CONTROL

En los anteriores apartados se han descrito algunos de los elementos eléctricos que pueden incluirse en una red y su descripción en un programa SPICE2. Las siguientes tarjetas o líneas de programa son necesarias para realizar la simulación y obtener la salida impresa. La línea .TRAN tiene la forma general:

```
.TRAN TSTEP TSTOP (TSTART) (UIC)
```

Esta línea origina un análisis transitorio de la red, que se ejecuta desde  $t = \text{START}$  hasta  $t = \text{STOP}$  siendo la salida almacenada para cada  $t = \text{STEP}$ . Si START no se especifica, el programa supone que es cero. UIC (uso de condición inicial) indica a SPICE2 que serán utilizadas determinadas condiciones iniciales, por ejemplo voltajes en los condensadores. De este modo, si se desea un análisis para 20 min con puntos cada 0.5 min (suponiendo que el convenio para el tiempo es el de minutos), la línea de programa deberá tomar la forma:

```
.TRAN 0.5 20 UIC
```

Aparte del análisis transitorio son posibles otros tipos de análisis, pero de menor importancia para el estudio que se ha realizado en este trabajo. No obstante, y dada su utilización en el capítulo III, podemos destacar entre ellas el análisis para la obtención de las curvas de transferencia en continua: Una determinada fuente independiente de tensión o de intensidad, se escalona sobre un determinado rango especificado por el usuario, y las variables de salida en continua son almacenadas para cada valor secuencial de la fuente. Su forma general es:



```
.DC SRCNAM VSTART VSTOP VINCR (SRC2 START2 STOP2 INCR2)
```

SRCNAM corresponde al nombre de una fuente independiente de voltaje o corriente. VSTART, VSTOP, y VINCR son los valores respectivos de partida, final y de incremento. Opcionalmente puede especificarse una segunda fuente con sus correspondientes parámetros de barrido.

La instrucción .PRINT tiene la forma general:

```
.PRINT PRTYPE V(N1) V(N2) ... I(VX) I(VY) ...
```

y hace que los resultados del tipo de análisis especificado por PRTYPE (DC, TRAN, etc.) sean imprimidos. El valor transitorio de las tensiones en los nudos 1 y 2, y las corrientes a través de las fuentes de tensión independientes (amperímetros) VINFLUX y VEFFLUX podrán obtenerse con la línea de programa siguiente:

```
.PRINT TRAN V(1) V(2) I(VINFLUX) I(VEFFLUX)
```

La instrucción .PLOT tiene el mismo formato:

```
.PLOT TRAN V(N1) V(N2) ... I(VX) I(VY)
```

En ambas instrucciones pueden ponerse hasta un máximo de ocho variables por cada página.

La instrucción .OPTIONS tiene la forma general:

```
.OPTIONS OPT1 OPT2 OPT3 ...
```

y SPICE2 posee una gran variedad de opciones a elegir. Algunas de ellas dan lugar a cierta información, como obtener una tabla de los nudos de la red, o la impresión de

dígitos extras. Otras, alteran el modo en que SPICE2 aproxima una solución. Por ejemplo, el método de integración, límites de iteraciones, y tolerancias de error entre otros factores. En algunos casos la adecuada selección de opciones puede disminuir el tiempo de computación y reducir, de este modo, el coste. Finalmente, la última línea en el listado de SPICE2 debe de ser: .END.

## A.II.- EJEMPLOS DE LISTADOS DE PROGRAMAS

1.- Difusión no-estacionaria en membranas homogéneas.  
Reticulación de la región membrana:  $n = 1, 2$  y  $10$  (III=2.2).

```
* ESPESOR MEMBRANA=1E-4, BARRAS ALFA Y BETA=1E-3, RMEM=1E5
* CASO n = 1
RINF 100 0 1E25
CALFA 100 0 1E-3 IC=10
UNULA 200 300 0
CBETA 300 0 1E-3 IC=0
.SUBCKT MEM 1 2 3
RMEM1 1 4 1E5
RMEM2 4 2 1E5
CMEM 4 3 1E-4 IC=0
.ENDS MEM
X1 100 200 0 MEM
.TRAN 10 200 UIC
.PRINT TRAN U(100,200) I(UNULA)
.OPTIONS NOPAGE ITL5=5E4
.END
```

```
* ESPESOR MEMBRANA=1E-4, BARRAS ALFA Y BETA=1E-3, RMEM=1E5
* CASO n = 2
RINF 100 0 1E25
CALFA 100 0 1E-3 IC=10
UNULA 200 300 0
CBETA 300 0 1E-3 IC=0
.SUBCKT MEM 1 2 3
RMEM1 1 4 0.5E5
RMEM2 4 2 0.5E5
CMEM 4 3 0.5E-4 IC=0
.ENDS MEM
X1 100 101 0 MEM
X2 101 200 0 MEM
.TRAN 10 300 UIC
.PRINT TRAN U(100,200) I(UNULA)
.OPTIONS NOPAGE ITL5=5E4
.END
```

```
* ESPESOR MEMBRANA=1E-4, BARRAS ALFA Y BETA=1E-3, RMEM=1E5
* CASO n = 10
RINF 100 0 1E25
CALFA 100 0 1E-3 IC=10
UNULA 200 300 0
CBETA 300 0 1E-3 IC=0
.SUBCKT MEM 1 2 3
RMEM1 1 4 1E4
RMEM2 4 2 1E4
CMEM 4 3 1E-5 IC=0
.ENDS MEM
X1 100 101 0 MEM
X2 101 102 0 MEM
X3 102 103 0 MEM
X4 103 104 0 MEM
X5 104 105 0 MEM
X6 105 106 0 MEM
X7 106 107 0 MEM
X8 107 108 0 MEM
X9 108 109 0 MEM
X10 109 200 0 MEM
.TRAN 10 300 UIC
.PRINT TRAN U(100,200) I(UNULA)
.OPTIONS NOPAGE ITL5=5E4
.END
```



2.- Evolución temporal de la diferencia de concentración a través de la membrana para  $V_i = V_o$  (III.2.3).

\*CASO A3 PRESION OSMOTICA (SLUMP), (VOLUMEN2)

```
.SUBCKT ALFA 1 2 3
RDIF1 1 4 1.29E5
RDIF2 4 2 1.29E5
CALFA 4 3 1.8E-4 IC=0.96
.ENDS ALFA
.SUBCKT BETA 1 2 3
RDIF3 1 4 1.29E5
RDIF4 4 2 1.29E5
CBETA 4 3 1.8E-4 IC=0
.ENDS BETA
RMEM1 200 201 24.8E4
RMEM2 201 202 24.8E4
RMEM3 202 203 24.8E4
RMEM4 203 204 24.8E4
RMEM5 204 205 24.8E4
RMEM6 205 206 24.8E4
RMEM7 206 207 24.8E4
RMEM8 207 208 24.8E4
RMEM9 208 209 24.8E4
RME10 209 210 24.8E4
CMEM1 201 0 1.20E-5 IC=587E-3
CMEM2 203 0 1.20E-5 IC=457E-3
CMEM3 205 0 1.20E-5 IC=326E-3
CMEM4 207 0 1.20E-5 IC=196E-3
CMEM5 209 0 1.20E-5 IC=65.2E-3
RINF1 1 0 1E25
X1 1 2 0 ALFA
X2 2 3 0 ALFA
X3 3 4 0 ALFA
X4 4 5 0 ALFA
X5 5 6 0 ALFA
X6 6 7 0 ALFA
X7 7 8 0 ALFA
X8 8 9 0 ALFA
X9 9 10 0 ALFA
X10 10 200 0 ALFA
X51 210 52 0 BETA
X52 52 53 0 BETA
X53 53 54 0 BETA
X54 54 55 0 BETA
X55 55 56 0 BETA
X56 56 57 0 BETA
X57 57 58 0 BETA
X58 58 59 0 BETA
X59 59 60 0 BETA
X60 60 300 0 BETA
RINF2 300 0 1E25
.TRAM 100 1500 UIC
.OPTIONS ITL5=90000
.PRINT TRAM U(200,210)
.END
```

3.- Asociación en serie de membranas homogéneas , caso AB,  
(III=3.2).

```

*CASO RC51/RC54 PARA ESTUDIO DE ASOCIACION EN SERIE (C1(0)=1 C2(0)=0)
.SUBCKT ALFA 1 2 3
RDIF1 1 4 1.29E5
RDIF2 4 2 1.29E5
CALFA 4 3 1.8E-4 IC=1
.ENDS ALFA
.SUBCKT BETA 1 2 3
RDIF3 1 4 1.29E5
RDIF4 4 2 1.29E5
CBETA 4 3 1.8E-4 IC=0
.ENDS BETA
RMEM1 6 7 33.22E4
RMEM2 7 8 33.22E4
RMEM3 8 9 33.22E4
RMEM4 9 10 33.22E4
RMEM5 10 11 33.22E4
RMEM6 11 12 33.22E4
RMEM7 12 13 33.22E4
RMEM8 13 14 33.22E4
RMEM9 14 15 33.22E4
RMEM10 15 16 33.22E4
* CONDICIONES INICIALES IC=a(x,0)=c1(0) + (x/1)(c2(0) - c1(0))
CMEM1 7 0 30.95E-6 IC=0.9
CMEM2 9 0 30.95E-6 IC=0.7
CMEM3 11 0 30.95E-6 IC=0.5
CMEM4 13 0 30.95E-6 IC=0.3
CMEM5 15 0 30.95E-6 IC=0.1
RINF1 1 0 1E25
X2 2 3 0 ALFA
X3 3 4 0 ALFA
X4 4 5 0 ALFA
X5 5 6 0 ALFA
X6 16 17 0 BETA
X7 17 18 0 BETA
X8 18 19 0 BETA
X9 19 20 0 BETA
RINF2 21 0 1E25
RDINU 1 2 1.29E5
CALFA1 1 0 1.8E-4 IC=1
RD11 20 21 1.29E5
CBET1 21 0 1.8E-4 IC=0
.TRAN 100 3000 UIC
.OPTIONS ITL5=50000 NOPAGE
.PRINT TRAN U(6,16)
.END

```



4.- Perfiles de concentración de una membrana AB a diferentes  $J_v$  (IV.4.1).

```

*PERFIL DE CONCENTRACIONES  $J_v = +E-6$  (CASE AB)
*FUENTE  $J_v = 0$  m/s
UJU 400 0 0
R1 400 0 1E6
*LAYERS ALFA Y BETA
RSKIN1 100 110 2.75E5
RSKIN2 110 120 2.75E5
RSKIN3 120 130 2.75E5
RSKIN4 130 140 2.75E5
RSKIN5 140 200 2.75E5
GSKIN1 100 110 POLY(3) 400 0 100 0 110 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSKIN2 110 120 POLY(3) 400 0 110 0 120 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSKIN3 120 130 POLY(3) 400 0 120 0 130 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSKIN4 130 140 POLY(3) 400 0 130 0 140 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSKIN5 140 200 POLY(3) 400 0 140 0 200 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
RMEM1 200 202 85.8K
RMEM2 202 203 85.8K
RMEM3 203 204 85.8K
RMEM4 204 205 85.8K
RMEM5 205 206 85.8K
RMEM6 206 207 85.8K
RMEM7 207 208 85.8K
RMEM8 208 209 85.8K
RMEM9 209 210 85.8K
RMEM10 210 300 85.8K
GME1 200 202 POLY(3) 400 0 200 0 202 0 0 0 0 0 0 0.480 0.480
GME2 202 203 POLY(3) 400 0 202 0 203 0 0 0 0 0 0 0.480 0.48
GME3 203 204 POLY(3) 400 0 203 0 204 0 0 0 0 0 0 0.480 0.480
GME4 204 205 POLY(3) 400 0 204 0 205 0 0 0 0 0 0 0.480 0.480
GME5 205 206 POLY(3) 400 0 205 0 206 0 0 0 0 0 0 0.480 0.480
GME6 206 207 POLY(3) 400 0 206 0 207 0 0 0 0 0 0 0.48 0.48
GME7 207 208 POLY(3) 400 0 207 0 208 0 0 0 0 0 0 0.48 0.48
GME8 208 209 POLY(3) 400 0 208 0 209 0 0 0 0 0 0 0.48 0.48
GME9 209 210 POLY(3) 400 0 209 0 210 0 0 0 0 0 0 0.48 0.48
GME10 210 300 POLY(3) 400 0 210 0 300 0 0 0 0 0 0 0.48 0.48
RSK21 300 310 2.75E5
RSK22 310 320 2.75E5
RSK23 320 330 2.75E5
RSK24 330 340 2.75E5
RSK25 340 500 2.75E5
GSK21 300 310 POLY(3) 400 0 300 0 310 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSK22 310 320 POLY(3) 400 0 310 0 320 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSK23 320 330 POLY(3) 400 0 320 0 330 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSK24 330 340 POLY(3) 400 0 330 0 340 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSK25 340 500 POLY(3) 400 0 340 0 500 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
*BAROS
VALFA 100 0 1
RINF1 100 0 1E25
VBETA 500 0 0
.OPTIONS NOPAGE
.DC UJU -1E-6 1E-6 1E-6 UBETA 0 1 1
.PRINT DC U(200) U(202) U(203) U(204) U(205) U(206)
.PRINT DC U(207) U(208) U(209) U(210) U(300)
.END

```



5.- Variación de la presión osmótica con el flujo de volumen para una membrana AB (IV.5).

```

*PRESION OSMOTICA EN FUNCION DE Jv (CASE AB)
*FUENTE Jv = 0 m/s
UJU 400 0 0
R1 400 0 1E6
*LAYERS ALFA Y BETA
RSKIN1 100 110 2.75E5
RSKIN2 110 120 2.75E5
RSKIN3 120 130 2.75E5
RSKIN4 130 140 2.75E5
RSKIN5 140 200 2.75E5
GSKIN1 100 110 POLY(3) 400 0 100 0 110 0 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSKIN2 110 120 POLY(3) 400 0 110 0 120 0 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSKIN3 120 130 POLY(3) 400 0 120 0 130 0 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSKIN4 130 140 POLY(3) 400 0 130 0 140 0 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSKIN5 140 200 POLY(3) 400 0 140 0 200 0 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
RMEN1 200 202 85.8K
RMEN2 202 203 85.8K
RMEN3 203 204 85.8K
RMEN4 204 205 85.8K
RMEN5 205 206 85.8K
RMEN6 206 207 85.8K
RMEN7 207 208 85.8K
RMEN8 208 209 85.8K
RMEN9 209 210 85.8K
RMEN10 210 300 85.8K
GME1 200 202 POLY(3) 400 0 200 0 202 0 0 0 0 0 0 0 0.480 0.480
GME2 202 203 POLY(3) 400 0 202 0 203 0 0 0 0 0 0 0 0.480 0.48
GME3 203 204 POLY(3) 400 0 203 0 204 0 0 0 0 0 0 0 0.480 0.480
GME4 204 205 POLY(3) 400 0 204 0 205 0 0 0 0 0 0 0 0.480 0.480
GME5 205 206 POLY(3) 400 0 205 0 206 0 0 0 0 0 0 0 0.480 0.480
GME6 206 207 POLY(3) 400 0 206 0 207 0 0 0 0 0 0 0 0.48 0.48
GME7 207 208 POLY(3) 400 0 207 0 208 0 0 0 0 0 0 0 0.48 0.48
GME8 208 209 POLY(3) 400 0 208 0 209 0 0 0 0 0 0 0 0.48 0.48
GME9 209 210 POLY(3) 400 0 209 0 210 0 0 0 0 0 0 0 0.48 0.48
GME10 210 300 POLY(3) 400 0 210 0 300 0 0 0 0 0 0 0 0.48 0.48
RSK21 300 310 2.75E5
RSK22 310 320 2.75E5
RSK23 320 330 2.75E5
RSK24 330 340 2.75E5
RSK25 340 500 2.75E5
GSK21 300 310 POLY(3) 400 0 300 0 310 0 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSK22 310 320 POLY(3) 400 0 310 0 320 0 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSK23 320 330 POLY(3) 400 0 320 0 330 0 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSK24 330 340 POLY(3) 400 0 330 0 340 0 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
GSK25 340 500 POLY(3) 400 0 340 0 500 0 0 0 0 0 0 0 317.5E-3 317.5E-3
*BAROS
VALFA 100 0 1
RINF1 100 0 1E25
VBETA 500 0 0
*PRESION OSMOTICA EXPERIMENTAL
RPRES1 600 0 1MEG
RPRES2 700 0 1MEG
EPRES 600 700 POLY(3) 100 200 200 300 300 500 0 0.365 0.04 0.365
.OPTIONS NOPAGE
.DC UJU -15E-7 15E-7 1E-7 VBETA 0 1 1
.PRINT DC U(600,700)
.PLOT DC U(600,700)
.END

```



**6.- Efecto de la polarización de concentración en el potencial de flujo (V.3.3).**

```

* POLARIZACION DE CONCENTRACION EN EL LADO DE ALTA PRESION
* CASO dx=1/20=0.05
* ==== MEMBRANA PERMEABLE, sigma=0.6 ====
R1 600 0 1MEG
R200 500 0 11.1E-5
R205 1 0 1E-6
R1M1 1 0 1E2E5
R011 1 2 26.0E2
R012 2 3 26.0E2
R013 3 4 26.0E2
R014 4 5 26.0E2
R015 5 6 26.0E2
R016 6 7 26.0E2
R017 7 8 26.0E2
R018 8 9 26.0E2
R019 9 10 26.0E2
R0110 10 11 26.0E2
R0111 11 12 26.0E2
R0112 12 13 26.0E2
R0113 13 14 26.0E2
R0114 14 15 26.0E2
R0115 15 16 26.0E2
R0116 16 17 26.0E2
R0117 17 18 26.0E2
R0118 18 19 26.0E2
R0119 19 20 26.0E2
R0120 20 21 26.0E2
G0J1 1 2 POLY(3) 600 0 1 0 2 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J2 2 3 POLY(3) 600 0 2 0 3 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J3 3 4 POLY(3) 600 0 3 0 4 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J4 4 5 POLY(3) 600 0 4 0 5 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J5 5 6 POLY(3) 600 0 5 0 6 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J6 6 7 POLY(3) 600 0 6 0 7 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J7 7 8 POLY(3) 600 0 7 0 8 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J8 8 9 POLY(3) 600 0 8 0 9 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J9 9 10 POLY(3) 600 0 9 0 10 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J10 10 11 POLY(3) 600 0 10 0 11 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J11 11 12 POLY(3) 600 0 11 0 12 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J12 12 13 POLY(3) 600 0 12 0 13 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J13 13 14 POLY(3) 600 0 13 0 14 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J14 14 15 POLY(3) 600 0 14 0 15 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J15 15 16 POLY(3) 600 0 15 0 16 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J16 16 17 POLY(3) 600 0 16 0 17 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J17 17 18 POLY(3) 600 0 17 0 18 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J18 18 19 POLY(3) 600 0 18 0 19 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J19 19 20 POLY(3) 600 0 19 0 20 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
G0J20 20 21 POLY(3) 600 0 20 0 21 0 0 0 0 0 0 0 0.5 0.5
C2 2 0 SE-2 IC=1U
C3 3 0 SE-2 IC=1U
C4 4 0 SE-2 IC=1U
C5 5 0 SE-2 IC=1U
C6 6 0 SE-2 IC=1U
C7 7 0 SE-2 IC=1U

```

```

C8 8 0 5E-2 IC=IU
C9 9 0 5E-2 IC=IU
C10 10 0 5E-2 IC=IU
C11 11 0 5E-2 IC=IU
C12 12 0 5E-2 IC=IU
C13 13 0 5E-2 IC=IU
C14 14 0 5E-2 IC=IU
C15 15 0 5E-2 IC=IU
C16 16 0 5E-2 IC=IU
C17 17 0 5E-2 IC=IU
C18 18 0 5E-2 IC=IU
C19 19 0 5E-2 IC=IU
C20 20 0 5E-2 IC=IU
C21 21 0 5E-2 IC=IU
RME1 21 22 4E5
RME2 22 23 4E5
RME3 23 24 4E5
RME4 24 25 4E5
RME5 25 26 4E5
SSIGMA1 21 22 POLY(3) 600 0 21 0 22 0 0 0 0 0 0.2 0.2
SSIGMA2 22 23 POLY(3) 600 0 22 0 23 0 0 0 0 0 0.2 0.2
SSIGMA3 23 24 POLY(3) 600 0 23 0 24 0 0 0 0 0 0.2 0.2
SSIGMA4 24 25 POLY(3) 600 0 24 0 25 0 0 0 0 0 0.2 0.2
SSIGMA5 25 26 POLY(3) 600 0 25 0 26 0 0 0 0 0 0.2 0.2
GCT 26 0 POLY(2) 600 0 26 0 0 0 0 0 0 1
* ===== a2(t)=V(21) =====
XRIN2 21 0 IE25
* IC U(1)=IU U(2)=IU U(3)=IU U(4)=IU U(5)=IU U(6)=IU U(7)=IU U(8)=IU U(9)=IU U(10)=IU U(11)=IU U(12)=IU U(13)=IU U(14)=IU U(15)=IU U(16)=IU
=IU U(18)=IU U(19)=IU U(20)=,OPTIONS NOPAGE ITL4=100 UNTOL=1E-12 ABSSTOL=1E-18
* ===== LADO DE BAJA PRECISION =====
UCP 100 0 9.2E-7
RIN3 100 0 IE25
GCI 100 101 POLY(2) 600 0 100 0 0 0 0 0 0 1
* ===== a2,(t)=V(101) =====
RDI101 101 102 26.0E2
RDI102 102 103 26.0E2
RDI103 103 104 26.0E2
RDI104 104 105 26.0E2
RDI105 105 106 26.0E2
RDI106 106 107 26.0E2
RDI107 107 108 26.0E2
RDI108 108 109 26.0E2
RDI109 109 110 26.0E2
RDI110 110 111 26.0E2
RDI111 111 112 26.0E2
RDI112 112 113 26.0E2
RDI113 113 114 26.0E2
RDI114 114 115 26.0E2
RDI115 115 116 26.0E2
RDI116 116 117 26.0E2
RDI117 117 118 26.0E2
RDI118 118 119 26.0E2
RDI119 119 120 26.0E2
RDI120 120 121 26.0E2
GJU101 101 102 POLY(3) 600 0 101 0 102 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJU102 102 103 POLY(3) 600 0 102 0 103 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJU103 103 104 POLY(3) 600 0 103 0 104 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJU104 104 105 POLY(3) 600 0 104 0 105 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJU105 105 106 POLY(3) 600 0 105 0 106 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJU106 106 107 POLY(3) 600 0 106 0 107 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJU107 107 108 POLY(3) 600 0 107 0 108 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJU108 108 109 POLY(3) 600 0 108 0 109 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJU109 109 110 POLY(3) 600 0 109 0 110 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJU110 110 111 POLY(3) 600 0 110 0 111 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJU111 111 112 POLY(3) 600 0 111 0 112 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJU112 112 113 POLY(3) 600 0 112 0 113 0 0 0 0 0 0.5 0.5

```



```

GJUI12 112 114 POLY(2) 600 0 113 0 114 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJUI14 114 115 POLY(3) 600 0 114 0 115 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJUI15 115 116 POLY(3) 600 0 115 0 116 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJUI16 116 117 POLY(3) 600 0 116 0 117 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJUI17 117 118 POLY(3) 600 0 117 0 118 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJUI18 118 119 POLY(3) 600 0 118 0 119 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJUI19 119 120 POLY(3) 600 0 119 0 120 0 0 0 0 0 0.5 0.5
GJUI20 120 121 POLY(3) 600 0 120 0 121 0 0 0 0 0 0.5 0.5
C101 101 0 SE-2 IC=1U
C102 102 0 SE-2 IC=1U
C103 103 0 SE-2 IC=1U
C104 104 0 SE-2 IC=1U
C105 105 0 SE-2 IC=1U
C106 106 0 SE-2 IC=1U
C107 107 0 SE-2 IC=1U
C108 108 0 SE-2 IC=1U
C109 109 0 SE-2 IC=1U
C110 110 0 SE-2 IC=1U
C111 111 0 SE-2 IC=1U
C112 112 0 SE-2 IC=1U
C113 113 0 SE-2 IC=1U
C114 114 0 SE-2 IC=1U
C115 115 0 SE-2 IC=1U
C116 116 0 SE-2 IC=1U
C117 117 0 SE-2 IC=1U
C118 118 0 SE-2 IC=1U
C119 119 0 SE-2 IC=1U
C120 120 0 SE-2 IC=1U
UC02 121 0 1U

```

```

RINH 121 0 IE25
M=. IC U(101)=1U U(102)=1U U(103)=1U U(104)=1U U(105)=1U U(106)=1U U(107)=1U U(108)=1U U(109)=1U U(110)=1U U(111)=1U U(112)=1U
U(114)=1U U(115)=1U
.TRAN 10 120 UIC
.PRINT TRAN U(21) U(101)
.END

```