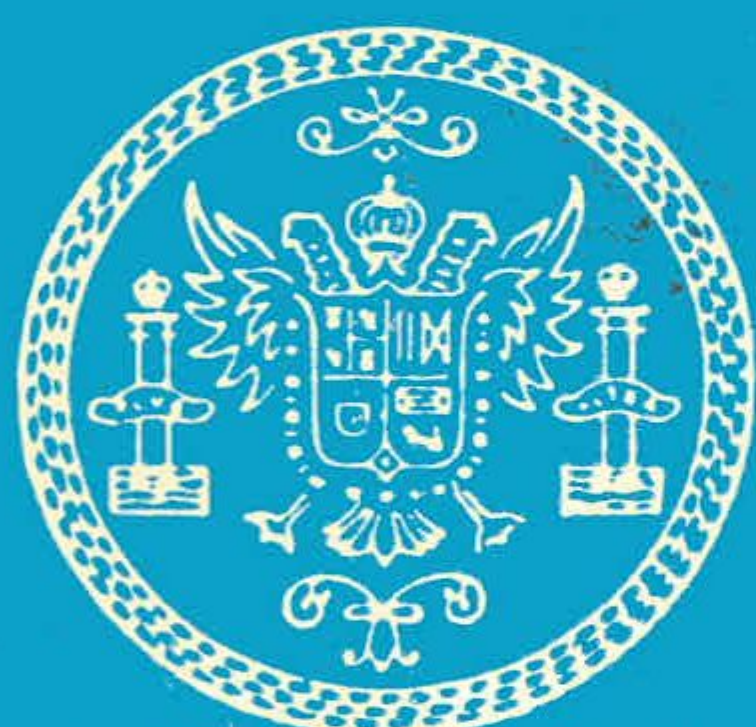


Universidad de Granada

Facultad de Ciencias



Sección de Físicas

DPTO. FISICA FUNDAMENTAL

Aplicación de la Teoría General del Flujo
Electrocinético a los procesos de transporte
en membranas heterogéneas cambiadoras
de iones. Determinación de los coeficientes
fenomenológicos



Francisco Javier de las Nieves López

TESIS DOCTORAL



Biblioteca Universitaria de C



01131216

APLICACION DE LA TEORIA GENERAL DEL FLUJO ELECTROKINETICO A LOS
PROCESOS DE TRANSPORTE EN MEMBRANAS HETEROGENEAS CAMBIADORAS DE
IONES. DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES FENOMENOLOGICOS.

Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias.

Sección de Físicas

por

Francisco Javier de las Nieves López

Realizada bajo la dirección del Prof. Dr. D. Roque Hidalgo Alvarez,
en la Sección de Físicas de la Facultad de Ciencias de la Universi-
dad de Granada, y juzgada el 2 de Diciembre de 1.983, en dicha Facul-
tad, por el siguiente Tribunal.

PRESIDENTE: Prof.Dr.D.Gerardo Pardo Sánchez
Catedrático de Termología. Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

VOCALES: Prof.Dr.D.Manuel Cortijo Mérida
Catedrático de Química-Física. Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Prof.Dr.D.A.Fernando Tejerina García
Catedrático de Termología. Facultad de Ciencias
Universidad de Valladolid

Prof.Dr.D.Cristóbal Fernández Pineda
Catedrático de Mecánica y Termología. Facultad de Ciencias
Universidad de Málaga

SECRETARIO: Prof.Dr.D.Roque Hidalgo Alvarez
Profesor Adjunto de Mecánica y Termología. Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Obteniendo la calificación de

SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"



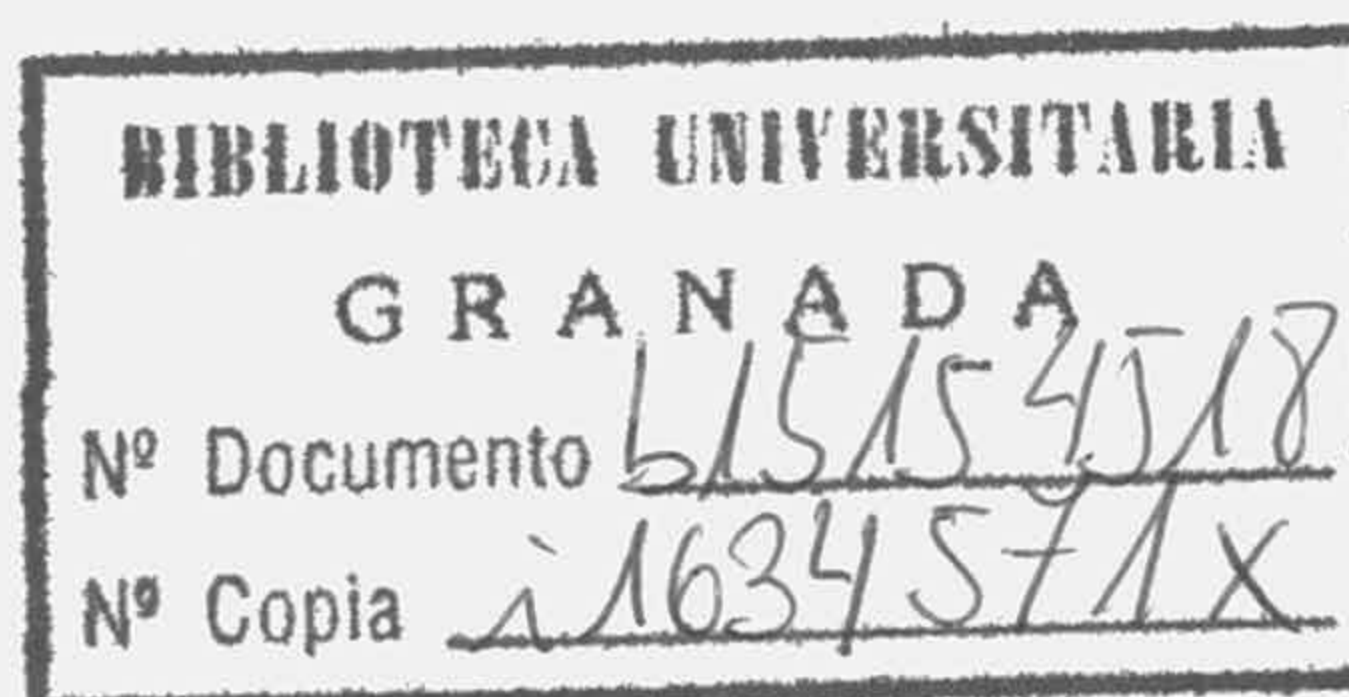
APLICACION DE LA TEORIA GENERAL DEL FLUJO ELECTROKINETICO
A LOS PROCESOS DE TRANSPORTE EN MEMBRANAS HETEROGENEAS
CAMBIADORAS DE IONES. DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES
FENOMENOLOGICOS.

Visado en Granada a 2
de Noviembre de 1983.

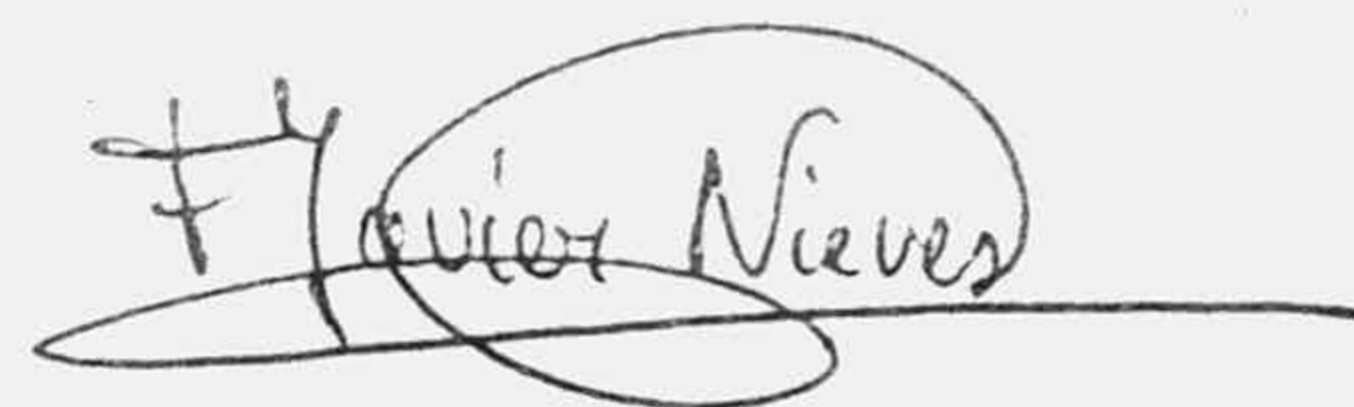
DIRECTOR DE LA TESIS



Fdo. Prof. Dr. D. Roque
Hidalgo Alvarez.
Profesor Adjunto de
Mecánica y Termología.
Facultad de Ciencias.
Universidad de Granada.



Memoria presentada para
aspirar al Grado de DOCTOR
EN CIENCIAS (FISICAS).
Granada, 2 de Noviembre
de 1983.



Fdo. Francisco Javier de las
Nieves López.
Licenciado en Ciencias
(Físicas).

A Eva, Javi y Alicia.

A mis padres.

Este trabajo se ha realizado íntegramente en el Departamento de Física Fundamental (Termología) de la Facultad de Ciencias.

Deseo expresar mi gratitud y aprecio al Prof. Pardo Sánchez por el apoyo prestado a lo largo de todo el periodo que ha supuesto la realización de este trabajo de investigación.

Con especial interés quiero manifestar mi agradecimiento al Prof. González Caballero por la confianza que depositó en mí y por el interés que ha mostrado durante la realización de este trabajo, siendo decisiva su participación en él.

En particular, he de expresar mi admiración y gratitud al director de esta tesis Prof. Hidalgo Alvarez. Su capacidad científica y humana, además de su profunda y continuada dedicación, han hecho posible la terminación de esta memoria, convirtiéndose en el factor decisivo que ha permitido superar los momentos difíciles pasados.

También quiero mencionar especialmente al Prof. Morales Bruque, por sus valiosas aportaciones y su desinteresada colaboración en los aspectos experimentales de este trabajo, así como a Juan Salcedo Salcedo por su valiosa ayuda en la realización de los cálculos numéricos incluidos en esta investigación.

A mis compañeros Antonio Molina Cuevas, Angel Delgado Mora y Manuel López Puertas, que con su profunda amistad y su constante ánimo a lo largo de estos años, han conseguido hacer agradable el duro trabajo universitario.

Por último, quiero agradecer a la Sra. Alicia Rodríguez Olmo el interés y cariño con que ha realizado la escritura mecanográfica de esta tesis.

INDICE.

I. INTRODUCCION.

I.1.-Enfoque del trabajo.	1
I.2.-Objetivos.	6
I.3.-Orientación del trabajo.	9
I.4.-Fundamentos teóricos de la T.P.I. aplicada a los procesos electrocinéticos.	12

II. MATERIALES Y METODOS.

II.1.-Materiales y líquidos utilizados.	40
II.2.-Instrumentos de medida.	43
II.3.-Dispositivo experimental y método de medida de potenciales de flujo.	45
II.4.-Dispositivo experimental y método de medida de la permeabilidad hidrodinámica.	50
II.5.-Dispositivo experimental y método de medida de la permeabilidad electroosmótica.	54
II.6.-Preparación de membranas.	59

III. PARAMETROS ESTRUCTURALES Y PROPIEDADES DE
PERMEACION DE MEMBRANAS CAMBIADORAS DE
IONES HETEROGENEAS.

INTRODUCCION.	68
III.1.-Contenido de agua y porosidad.	69
III.2.-Conductividad eléctrica. Conductividad superficial.	82
III.3.-Tortuosidad.	95
III.4.-Permeabilidad hidrodinámica.	119
A) Variación de la permeabilidad hidrodinámica con las características estructurales de la membrana.	122
B) Variación de la permeabilidad hidrodinámica con la concentración de electrolito.	130
III.5.-Estimación del radio de poro.	138
III.6.-Naturaleza del flujo hidrodinámico.	154

IV.POTENCIAL DE FLUJO Y ELECTROOSMOSIS EN
MEMBRANAS CAMBIADORAS DE IONES HETEROGENEAS.

INTRODUCCION.	160
IV.1.-Potencial de flujo.	162
A) Influencia de las diferentes características estructurales de las membranas sobre el potencial de flujo.	169
Teoría de la carga fija.	186
Teoría clásica de fenómenos electrocinéticos.	196
Correcciones a la teoría clásica de los fenómenos electrocinéticos.	205
Resistencia eléctrica de la membrana.	223
Coeficiente de acoplamiento electrocinético L_{21} .	226
B) Variación del potencial de flujo con la concentración.	234
IV.2.-Permeabilidad electroosmótica.	271
A) Permeabilidad electroosmótica de membranas de diferentes características geométricas y estructurales.	274
B) Permeabilidad electroosmótica a distintas concentraciones de electrolito.	291

V. INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL PERMEANTE
SOBRE LOS COEFICIENTES FENOMENOLOGICOS DE
ACOPLAMIENTO.

INTRODUCCION.	319
V.1.-Contenido de disolvente y porosidad.	323
V.2.-Permeabilidad hidrodinámica.	335
V.3.-Conductividad eléctrica.	358
V.4.-Influencia de la composición del permeante sobre el comportamiento electrocinético de la membrana.	369

VI. RENDIMIENTO MAXIMO EN LA CONVERSION DE ENERGIA
EN LOS PROCESOS ELECTROKINETICOS EN MEMBRANAS
CAMBIADORAS DE IONES HETEROGENEAS.

INTRODUCCION.	414
VI.1.-Variación del rendimiento máximo en la conversión de energía con las características de la membrana.	416
VI.2.-Variación del rendimiento máximo en la conversión de energía con la composición del permeante.	429

APENDICE.- TEORIA GENERAL DEL FLUJO ELECTROKINETICO.	438
CONCLUSIONES.	459
BIBLIOGRAFIA.	466

I. INTRODUCCION



I. INTRODUCCION.

I.1.- ENFOQUE DEL TRABAJO.

El trabajo que se contiene en esta Tesis forma parte de la línea de investigación que, sobre Aplicaciones de la Termodinámica de Procesos Irreversibles, se está desarrollando en el Departamento de Física Fundamental. Hasta aquí, se habían estudiado los Procesos Electrocinéticos en medios porosos débilmente cargados, en los que la carga superficial de esos medios es muy pequeña y en los que la interacción membrana-permeante es muy débil. Un desarrollo lógico de esta línea de investigación, implicaba la ampliación de este estudio a membranas que puedan cambiar la forma iónica y, por lo tanto, intercambiar iones con el medio que las rodea. En definitiva, se trataba de aplicar la T.P.I. al estudio de los procesos electrocinéticos que pueden tener lugar en las, generalmente denominadas, membranas cambiadoras de iones (m.c.i.).

Una membrana sintética es, en opinión de Strathman (1981), una interfase que separa dos fases y que ejerce una acción específicamente selectiva sobre el transporte de diferentes componentes. Las membranas pueden ser homogéneas o heterogéneas, según sea su apariencia física; simétricas o asimétricas, según sea su comportamiento en el transporte de masa o carga; cargadas o neutras, según que tengan cargas fijas en su estructura o no. Su espesor puede ser muy variable, desde 100 nm hasta más de 1 cm.

De forma particular las m.c.i. tienen un considerable

interés teórico, pues a veces, se pueden considerar como modelos sencillos de las membranas biológicas. Incluso, desde un punto de vista tecnológico, tienen innumerables aplicaciones en todos los procesos de separación iónica en los que, como en la electrodiálisis, la fuerza aplicada es eléctrica (Singh y Kumar 1979). Actualmente las membranas se utilizan en gran escala, en la desalinización del agua de mar; en la descontaminación de las aguas residuales; en la concentración, purificación o fraccionamiento de disoluciones con macromoléculas en la industria farmacéutica o alimenticia; y, en la eliminación de la urea y otras toxinas de la sangre mediante riñones artificiales. A la vista de esta gran cantidad de aplicaciones, es evidente que, una investigación básica que ofrezca datos sobre los posibles mecanismos de transporte en las m.c.i., tiene un gran interés.

Por otra parte, en opinión de diferentes autores (Hale y McCauley 1961), las membranas heterogéneas tienen ciertas ventajas sobre las homogéneas, dado que, las primeras ofrecen un mayor número de posibilidades a la hora de elegir los materiales que pueden formar parte de la membrana. Incluso, en un trabajo muy reciente de Molau (1981), se pone de manifiesto que en las membranas heterogéneas es posible estudiar el efecto de algunas características geométricas e intrínsecas sobre las propiedades de la membrana. Parece por tanto, que las tendencias más modernas en el campo de investigación de las membranas sintéticas se encaminan hacia el estudio y formación de m.c.i. heterogéneas. Además, desde un punto de vista básico, la existencia de dos posibles mecanismos, uno de alta selectividad iónica y otro de baja selectividad,

en los procesos de transporte en m.c.i. heterogéneas, como consecuencia de las dos fases que se encuentran en contacto, supone un aspecto interesante que no se produce en las membranas homogéneas.

El componente iónicamente inactivo que se ha utilizado para formar nuestras membranas cambiadoras de iones, ha sido el politetrafluoroetileno o Teflon, compuesto, que entre otras muchas aplicaciones, está sustituyendo al asbesto de crisolita (cancerígeno) en las células electrolíticas en la industria cloro-alcalina (Simmons 1981). La estabilidad química del Teflon ha permitido su utilización en medios tan corrosivos como las citadas células. También, dada sus propiedades mecánicas, se ha empleado como adhesivo en la formación de m.c.i. heterogéneas (Dravnieks y Bregman 1961). Además, este material le confiere al cambiador iónico, una resistencia mecánica adecuada sin necesidad de aplicar altas temperaturas que, podrían degradar térmicamente a éste último (González-Caballero y de las Nieves 1983). Por estas razones, y otras que durante el trabajo realizado se han puesto de manifiesto, hemos empleado el Teflon como adhesivo de las resinas Amberlite, formando así, las membranas heterogéneas.

Los componentes iónicos empleados han sido resinas tipo Amberlite que, poseen una gran aplicabilidad en los procesos electrolíticos industriales (Molau 1981), y una gran diversidad de propiedades intrínsecas (tamaño de las partículas, grado de divinilbenceno, grupos iónicos fijos y capacidad de cambio iónico) y de formas iónicas (catiónicas y aniónicas). Como un primer paso en el desarrollo de este trabajo de investigación, se han elegido únicamente

resinas catiónicas de diferente grado de divinilbenceno.

Dentro del campo de investigación de las m.c.i., el número de trabajos que se han dedicado al estudio electrocinético de las membranas heterogéneas es muy escaso. Incluso, con la técnica más empleada (la electroósmosis) en el estudio electrocinético de las m.c.i., se encuentran comportamientos anómalos de la permeabilidad electroosmótica a bajas intensidades de la corriente eléctrica, que todavía hoy no tienen una explicación convincente (Khedr y col. 1978). Parece, pues, interesante el aporte de nuevos datos experimentales, realizados en las condiciones para las que presumiblemente esos efectos anómalos se presentan en las membranas homogéneas, y comprobar si efectivamente se producen, también, con membranas heterogéneas de diferentes características estructurales y de composición.

Desde el enfoque que ofrece la T.P.I., la realización simultánea de medidas de potencial de flujo y electroósmosis, es absolutamente necesaria. De esta forma, se puede comprobar experimentalmente la validez de las relaciones de reciprocidad de Saxén, y a su vez, se puede conocer para qué intervalos de las fuerzas termodinámicas aparecen las anomalías en el comportamiento de la membrana. Sin embargo, el número de trabajos realizados con m.c.i. que incluyan medidas de potencial de flujo es muy escaso (Lakshminarayanaiah 1969, Rastogi y col. 1977), a pesar de que, como algunos autores han demostrado (Brun y Vaula 1967, Trivijitkasem y Ostvold 1980), en determinadas condiciones experimentales, esta técnica suministra valores más fiables de los coeficientes de transporte electrocinéticos. La comparación de los resultados

obtenidos con el potencial de flujo y la electroósmosis es un test de validez de las medidas realizadas; y, por otra parte resulta especialmente interesante en situaciones en las que la permeabilidad electroosmótica presenta un valor anormalmente elevado a bajas intensidades. Estas consideraciones, son las que nos han llevado al empleo de la electroósmosis y del potencial de flujo como los procesos que nos han permitido caracterizar las propiedades de transporte electrocinético en los sistemas presentados en este trabajo.

Inicialmente hemos mencionado la utilidad, que desde un punto de vista biológico, tienen las membranas cambiadoras de iones. En particular, el fenómeno de la electroósmosis, resulta especialmente interesante en este tipo de membranas, ya que, esta técnica es potencialmente mucho más eficiente que la diálisis para su uso en riñones artificiales, aunque también resulta más costoso (Ryu y Miller 1971). Dado que la urea es uno de los principales solutos que están presentes en la orina y sangre humanas, el comportamiento de las membranas presentadas aquí frente a este soluto, puede tener un gran interés práctico. Por otro lado, es conocido que la urea y el agua, y en menor proporción los grupos cetónicos, son los principales componentes de la orina humana, y por esta razón, podría ser útil el estudio de un sistema ternario en el que aparecieran los tres compuestos. Con este fin, hemos analizado el comportamiento electrocinético de nuestras membranas frente a mezclas acetona-agua, con diferentes concentraciones de urea.

En otro orden de cosas, la aparición de fenómenos electrocinéticos no-lineales ha estado asociada con la utilización

de mezclas binarias de disolventes de distinta constante dieléctrica. En particular, diferentes comportamientos se han encontrado con mezclas acetona-agua (Srivastava y Abraham 1976, Srivastava y Lal 1980). En consecuencia, parece justificada la utilización de mezclas acetona-agua a diferentes concentraciones de urea, tanto desde un punto de vista biológico, como desde un punto de vista electrocinético.

I.2.- OBJETIVOS.

El objetivo fundamental de este trabajo ha sido la caracterización electrocinética de las propiedades de transporte de las membranas cambiadoras de iones heterogéneas que se formaron por compresión mecánica de una mezcla de resinas Amberlite y de partículas de Teflon.

Para cubrir este objetivo, se ha hecho necesario, en primer lugar, determinar los parámetros básicos que caracterizan a este tipo de membranas, tales como, su contenido de agua, su porosidad, su capacidad de cambio, y su permselectividad iónica; así también como, la influencia que sobre estos parámetros ejercen las características de la membrana (composición, espesor, presión de compactación, y grado de divinilbenceno) y la concentración de electrolito de la disolución externa.

Dentro del apartado que supone la caracterización eléctrica del sistema en estudio, se ha prestado especial atención al mecanismo de conducción eléctrica superficial, introduciendo las correcciones necesarias en cada uno de los casos

estudiados.

Desde el punto de vista de las propiedades de permeación, se han utilizado esencialmente dos modelos capilares, uno constituido por una malla de capilares cilíndricos, y otro formado por un conjunto de capilares tortuosos distribuidos al azar. En los dos casos, se ha analizado la variación del coeficiente de permeación cuando se modificaban, tanto las propiedades intrínsecas de la membrana, como las del medio líquido que la rodea. Todo lo anterior sirvió para determinar la naturaleza del flujo de líquido provocado por un gradiente de presión hidrostática.

Para la determinación del parámetro que caracteriza electrocinéticamente a una membrana, es decir, el potencial ζ se han utilizado las teorías más recientes (Levine y col. 1975, Rice y Whitehead 1965), las cuales son en su versión más general, válidas incluso para altos valores del potencial ζ . Este es uno de los aspectos menos estudiados, hasta la fecha, de las m.c.i. La base experimental a partir de la cual, se ha estudiado la influencia de las características propias de la membrana y del permeante sobre el potencial ζ , han sido las medidas de potencial de flujo y electroósmosis. A su vez, se han calculado los coeficientes de acoplamiento, y se ha comprobado la validez de las relaciones de reciprocidad.

Por otra parte, uno de los objetivos que pretendíamos alcanzar con la realización simultánea de las medidas de potencial de flujo y electroósmosis, era el de establecer cual de los distintos comportamientos que presenta la permeabilidad electroosmótica al variar la intensidad

eléctrica, es el que se ajusta a un comportamiento lineal entre el flujo y la fuerza termodinámica correspondientes a este caso. De esta forma, y haciendo uso del Teorema de Reciprocidad de Onsager, puede darse una posible respuesta a la, ya vieja polémica mantenida por Tombalakian y Lakshminrayanaiah (1968) sobre la variación del coeficiente electroosmótico de m.c.i. con la intensidad.

La existencia de resultados contradictorios existentes en la bibliografía, cuando se considera la influencia que sobre los coeficientes fenomenológicos ejerce la composición de una mezcla binaria, aún cuando esta mezcla sea la misma, nos hizo pensar que además de la variación de las propiedades electrohidrodinámicas del permeante existían otras causas que determinaban estos resultados. Encontrar esas causas constituye otro de los objetivos de este trabajo. En este mismo sentido, hemos analizado la influencia que ejerce la urea en el comportamiento electrocinético de la mezcla acetona-agua.

Un último objetivo de gran interés, es analizar la influencia que sobre el rendimiento máximo en la conversión de energía en los procesos electrocinéticos ejercen las distintas características estructurales de la membrana, así como la concentración de electrolito. Igualmente, hemos estudiado cual era la influencia que sobre este factor ejerce la composición de la mezcla binaria usada como permeante.

I.3.- ORIENTACION DEL TRABAJO.

En principio, y dentro de este primer capítulo de introducción exponemos, de un modo breve, los fundamentos teóricos que sirven, tanto para obtener las ecuaciones fenomenológicas, como para disponer de una base general sobre la que fundamentar la discusión e interpretación de algunos de los resultados obtenidos. En este apartado, a la vez que hemos considerado el tratamiento termodinámico irreversible de los procesos electrocinéticos, hemos introducido los modelos clásicos sobre los que se basa el tratamiento microscópico de estos procesos, y hemos dejado abierto el camino para un tratamiento más exacto y, como consecuencia más complejo, que se presenta en el apéndice final.

En el capítulo II se detallan los métodos de medida y los de materiales utilizados. En particular, se dedica una mayor atención al apartado referente a la preparación de las m.c.i. heterogéneas.

En el capítulo III, se estudian las propiedades de permeación de las membranas. En concreto, a lo largo de los diferentes apartados de que consta dicho capítulo, se estudia la influencia de las características estructurales de la membrana sobre, el contenido de agua, la porosidad, la tortuosidad, la permeabilidad hidrodinámica, y la naturaleza del flujo. También se analiza la variación de estos factores (excepto el último) cuando varía la concentración de electrolito de la disolución externa. El electrolito empleado en todos los casos fue hidróxido sódico. Dentro de este capítulo, el segundo apartado se dedica al

estudio de la conductancia eléctrica de la membrana y a su variación cuando se cambian las características de ésta o la concentración de electrolito. En este mismo apartado se analiza la influencia de la conductividad superficial sobre nuestros sistemas, así como, la variación de esta influencia para las distintas membranas con respecto a la concentración de la disolución.

El capítulo IV, se ha dividido en dos grandes apartados en cada uno de los cuales se analiza el potencial de flujo y la electroósmosis. En el primero de los apartados, presentamos los resultados de potencial de flujo para las membranas de diferentes características. Estos resultados son analizados mediante las teorías clásicas basadas en el modelo de carga fija y en el de doble capa eléctrica. A continuación se aplica la teoría general del flujo electrocinético, desarrollada por Levine y col. (1975) para capilares finos y altos potenciales zeta. Este mismo método se ha utilizado para estudiar los resultados experimentales de potencial de flujo para tres membranas cambiadoras de iones de distinto grado de D.V.B., cuando varía la concentración de electrolito. En este primer apartado del capítulo IV, se presentan las medidas de capacidad de cambio de las membranas de distintas características estructurales, con vista a compararlas con los resultados que se pueden obtener mediante medidas de potencial de flujo, cuando se utiliza la teoría de carga fija.

En el segundo apartado de este capítulo IV, se presentan los resultados de electroósmosis. En primer lugar, se comprueba la verificación de las relaciones de Saxén entre los datos de potencial de flujo y permeabilidad

electroosmótica, y a continuación, se analiza la variación observada para esta última a altas intensidades de corriente y para las distintas membranas formadas. Posteriormente, y dentro de un subapartado, se presentan las medidas de número de transporte de contraiones para las tres membranas empleadas y para las distintas concentraciones. Estas medidas complementan las determinaciones de la capacidad de cambio de la membrana que se presentan en el primer apartado, y nos permiten analizar la selectividad de nuestras membranas. A continuación, se estudia el comportamiento de la permeabilidad electroosmótica a bajas intensidades de corriente cuando cambia la concentración de electrolito y el grado de D.V.B. de la membrana.

En el capítulo V de este trabajo, se presentan las medidas realizadas con una sola membrana cuando varía la composición del disolvente, que es una mezcla acetona-agua, y la concentración de urea. Inicialmente, analizamos la variación del contenido de disolvente y la porosidad cuando varía la composición de la mezcla y la concentración de urea. Seguidamente, se analiza la variación de la permeabilidad hidrodinámica de la membrana y de la conductancia eléctrica cuando varía la composición de la mezcla y la concentración de urea. Finalmente, y dentro de este mismo capítulo, se estudia el comportamiento electrocinético de la membrana, mediante medidas de potencial de flujo para cada una de las mezclas a diferentes concentraciones de urea. En general, podemos decir que en este capítulo, se analiza la dependencia de los coeficientes fenomenológicos con la composición del permeante, discutiendo las variaciones observadas en base a los cambios en las características del propio permeante, y también analizando los cambios que

se producen en la interacción membrana-permeante.

Por último, en el capítulo VI se estudia la variación en el rendimiento máximo en la conversión de energía para membranas de distintas características estructurales y, para diferentes concentraciones de NaOH. Dentro de este capítulo, también se analiza la dependencia del rendimiento máximo en la conversión de energía en los procesos electrocinéticos con la composición de la mezcla acetona-agua empleada como permeante.

I.4.- FUNDAMENTOS TEORICOS DE LA TERMODINAMICA DE PROCESOS IRREVERSIBLES APLICADA A LOS PROCESOS ELECTROKINETICOS.

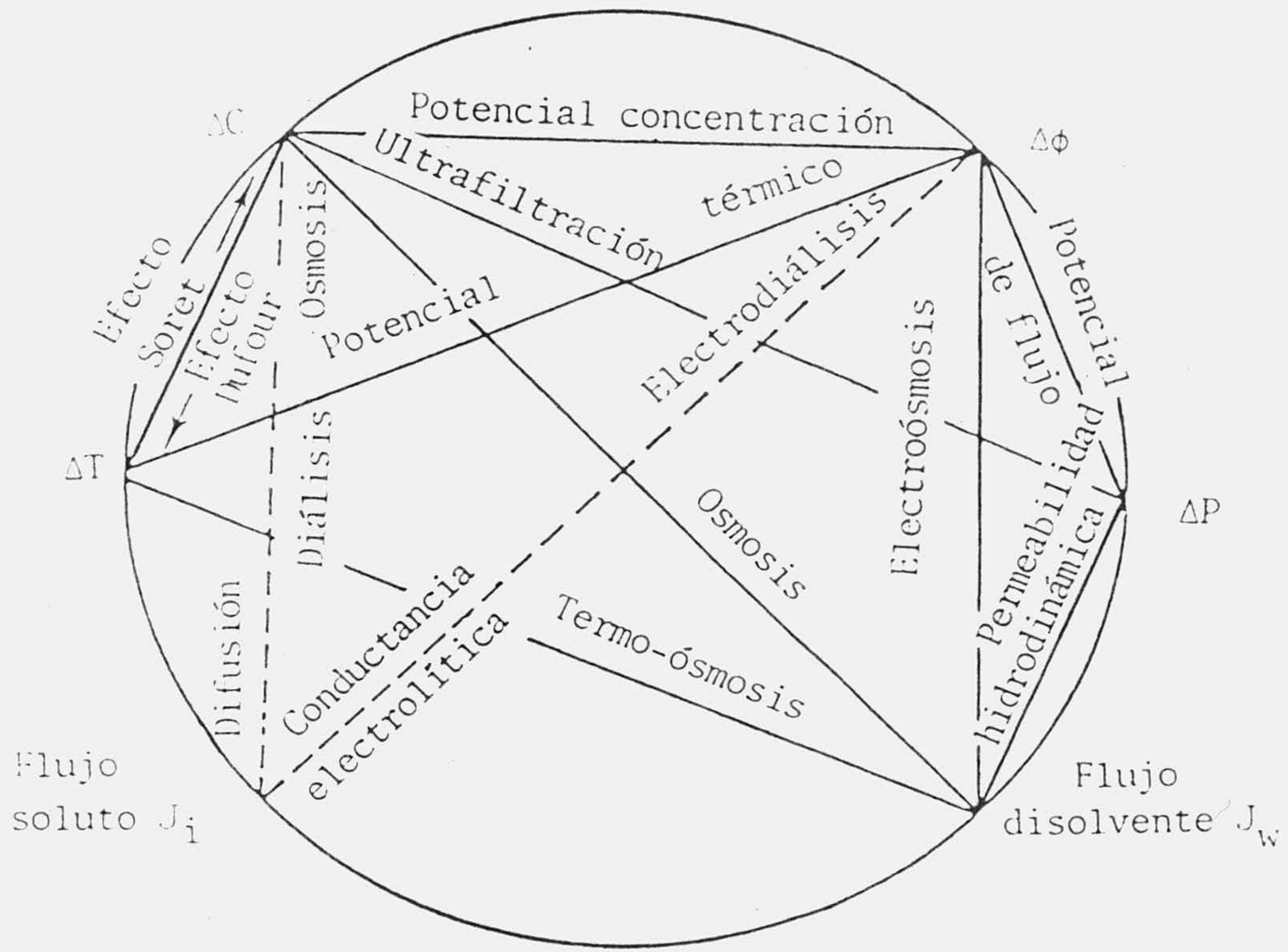
Cuando una membrana separa dos disoluciones, se pueden originar un cierto número de procesos de transporte y fenómenos relacionados que dependen de las condiciones externas (Riande 1972). Las membranas son barreras imperfectas a través de las cuales fluyen el soluto y el disolvente como consecuencia de la aplicación de fuerzas tales como: gradientes de concentración, de presión, de temperatura o de potencial eléctrico.

En estas situaciones, el flujo de disolvente se puede provocar por la aplicación de un gradiente de presión (permeabilidad hidrodinámica), de temperatura (termoósmosis), de concentración (ósmosis) o de potencial eléctrico (electroósmosis). El flujo de soluto se puede generar mediante un gradiente de potencial eléctrico (conductancia) o concentración (difusión).

Además de los anteriores fenómenos, un potencial eléctrico puede crearse si existe una diferencia en la concentración a cada lado de la membrana (potencial de concentración), por diferentes iones a cada lado de ésta (potenciales bi-iónico y multi-iónico), o por el mantenimiento de una diferencia de presión (potencial de flujo). Friedlander y Rickles (1966) representaron estos y otros fenómenos que también pueden aparecer sobre un círculo que, en la página siguiente mostramos.

El principal objetivo de la teoría es correlacionar los distintos fenómenos y encontrar sus magnitudes características, de tal forma que se puede predecir la conducta de la membrana. Las teorías que conciernen al transporte a través de membranas, pueden dividirse en tres grupos, según cual sea la ecuación de flujo utilizada en el tratamiento. El primer grupo incluye a las teorías basadas en la ecuación de flujo de Nernst-Planck o sus posibles refinamientos. Las teorías del segundo grupo utilizan los principios de la termodinámica irreversible y las del tercer grupo utilizan conceptos de la teoría de velocidad de procesos (rate processes). En general, se puede decir que las teorías del primer grupo están basadas en ideas de la termodinámica clásica o cuasitermodinámica, que están restringidas a sistemas isoterms.

Las teorías del segundo grupo, a parte de ser más rigurosas, permiten una mejor descripción y conocimiento de los fenómenos de transporte que tienen lugar en las membranas y, son útiles cuando se tratan sistemas no-isoterms (Lakshminarayanaiah 1969). En este trabajo emplearemos las teorías encuadradas en este segundo grupo.



Las teorías del tercer grupo proporcionan una visión general y unificada aplicable a sistemas de diferente grado de complejidad, aunque, desgraciadamente muchos de los parámetros contenidos en dichas teorías no son medibles experimentalmente.

El campo de la Termodinámica de los Procesos Irreversibles (T.P.I.) o Termodinámica del No-Equilibrio nos proporciona una estructura general para la descripción de los procesos irreversibles. Las ecuaciones básicas de la teoría se deducen considerando una formulación local, es decir, contienen magnitudes referidas a un solo punto en el espacio y tiempo; suponemos que existe equilibrio local, independientemente de que los gradientes de las variables termodinámicas sean las causas de la irreversibilidad. Esta suposición permite aplicar todos los resultados de la Termodinámica Clásica a un sistema dado, y es válida siempre que las perturbaciones desde la posición de equilibrio no sean demasiado grandes, es decir, que estemos dentro de la aproximación lineal.

A continuación, consideraremos la aplicación de la T.P.I. a algunos efectos que se originan cuando la corriente eléctrica o el disolvente fluyen a través de los capilares de la membrana. La sistemática en la que se basa la T.P.I. desarrollada en las obras de De Groot y Mazur (1962) y Katchalsky y Curran (1965), y resumidas por otra serie de autores como Lakshminarayanaiah (1969) y Riande (1972), y más recientemente ampliadas por Haase (1976), es la siguiente:

19) Definición de las leyes macroscópicas de conservación

de la masa, el momento y la energía en forma local.

- 29) Introducción de la relación termodinámica de Gibbs que conecta la velocidad de cambio de la entropía en cada elemento de masa con el cambio de energía y las velocidades de cambio en la composición.
- 39) Obtención de las ecuaciones de balance para la entropía. Estas ecuaciones nos permitirán conocer el incremento de entropía que tiene lugar dentro del elemento de volumen considerado, como consecuencia de los procesos irreversibles que se producen en su interior. Esta producción de entropía debida a las irreversibilidades del sistema es siempre positiva.
- 49) El término de producción de entropía se puede expresar como la suma de una serie de términos, cada uno de los cuales es el producto de un flujo que caracteriza el proceso irreversible y una magnitud, que denominaremos fuerza termodinámica o generalizada que está relacionada con la no-uniformidad del sistema o la desviación de alguna variable interna de estado desde su valor de equilibrio.
- 59) Las ecuaciones que relacionan los flujos con las fuerzas generalizadas son las ecuaciones fenomenológicas de ese proceso irreversible, y sus coeficientes de acoplamiento tienen que verificar las relaciones de reciprocidad de Onsager.

Para estudiar los procesos de transporte en membranas, desde el punto de vista de la T.P.I., existen varias

teorías termodinámicas alternativas que difieren fundamentalmente en el modelo de membrana que utilizan. Las primeras teorías (Staverman 1952, Mazur y Overbeek 1951) se inclinaban por un modelo de membrana discontinuo, analizando más los efectos globales que las condiciones locales dentro de la membrana. Un modelo de membrana continua supone conocer las condiciones locales dentro de la membrana. Vink (1970) desarrolló este tipo de modelo para ósmosis y ultrafiltración, y otros autores lo utilizaron para electroósmosis (Hills y col. 1961, Mikulecky y Caplan 1966).

Otro modelo de membrana basado en la T.P.I. fue desarrollado por Spiegler (1958), que intenta convertir los coeficientes fenomenológicos en parámetros independientes del sistema de referencia, con el objetivo de obtener una idea más clara de los procesos de membrana.

En particular, para los procesos electrocinéticos que se ponen de manifiesto cuando hay fases que están en movimiento relativo y existe un potencial eléctrico en la interfase o, cuando se produce un movimiento mecánico generado por la aplicación de un potencial eléctrico, siguen siendo válidos los modelos discontinuos, ya que no debe haber gradientes de concentración entre ambos lados de la membrana.

Por consiguiente, para estudiar experimentalmente fenómenos electrocinéticos consideraremos el sistema compuesto por dos subsistemas o compartimentos, I y II, separados por un tabique poroso o una m.c.i. Suponemos que cada compartimento contiene n componentes ($k=1,2,\dots,n$) los cuales poseen una

carga $z_i F$ por unidad de masa, donde z_i sería la valencia del ión y F es la constante de Faraday. La temperatura y la concentración se supone que son homogéneas para todo el sistema, pero las presiones y potenciales eléctricos son homogéneos solo dentro de cada subsistema. También se supone que no tienen lugar reacciones químicas entre los n componentes. El sistema compuesto por I y II se considera globalmente cerrado.

En consecuencia, para este sistema la ley de conservación de la masa se puede escribir:

$$dn_k^I + dn_k^{II} = 0 \quad (k= 1,2,\dots,n) \quad (I.1)$$

donde dn_k^I y dn_k^{II} son los cambios de masa en los subsistemas I y II. La ecuación (I.1) puede considerarse como la ecuación de conservación de la masa o más bien, un balance en la cantidad de cada componente. La ecuación de conservación de la carga sería:

$$\sum_{k=1}^n z_k F dn_k^I + \sum_{k=1}^n z_k F dn_k^{II} = 0 \quad (I.2)$$

Por tanto la corriente eléctrica que fluye desde el subsistema I al II, o viceversa, sería:

$$I = -\sum_k z_k F (dn_k^I / dt) = \sum_k z_k F (dn_k^{II} / dt) \quad (I.3)$$

Para la conservación de energía del sistema deberá cumplirse que

$$dE = dE^I + dE^{II} \quad (I.4)$$

y de acuerdo con el primer principio:

$$dE^I = d'Q^I - P^I dV^I + \phi^I \sum_k z_k F dn_k^I \quad (I.5)$$

Una ecuación idéntica se obtendría para el subsistema II, con lo que sustituyendo en la ecuación (I.4) obtendríamos:

$$dE = d'Q - P^I dV^I - P^{II} dV^{II} + (\phi^I - \phi^{II}) \sum_k z_k F dn_k^I \quad (I.6)$$

donde $d'Q = d'Q^I + d'Q^{II}$ es el calor intercambiado por el medio con el sistema exterior.

Una vez conocidas las ecuaciones de balance, el paso siguiente sería introducir la relación de Gibbs, que para el subsistema I sería:

$$TdS^I = dE^I + P^I dV^I - \sum_k \mu_k^I dn_k^I \quad (I.7)$$

donde μ_k^I es el potencial químico del componente k en el subsistema I. Idéntica ecuación tendríamos para el subsistema II, con lo que el balance de entropía sería:

$$TdS = TdS^I + TdS^{II} = dE^I + dE^{II} + P^I dV^I + P^{II} dV^{II} - \sum_k \mu_k^I dn_k^I - \sum_k \mu_k^{II} dn_k^{II} \quad (I.8)$$

donde $dS = dS^I + dS^{II}$ representaría el cambio de entropía del sistema. Sustituyendo en la ecuación (I.8) la ecuación (I.5) obtendríamos:

$$TdS = d'Q + \phi^I \sum_k z_k F dn_k^I + \phi^{II} \sum_k z_k F dn_k^{II} - \sum_k \mu_k^I dn_k^I - \sum_k \mu_k^{II} dn_k^{II} \quad (I.9)$$

Si tenemos en cuenta la ecuación (I.1) la ecuación (I.9) se podrá escribir:

$$TdS = d'Q - \sum_k (\mu_k^I + z_k F \phi^I - \mu_k^{II} - z_k F \phi^{II}) dn_k^I \quad (I.10)$$

Dividiendo por T, esta ecuación representaría el balance de entropía del sistema. Pero si tenemos en cuenta que la variación total de entropía del sistema es la suma de dos contribuciones, podremos escribir que:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (I.11)$$

donde $d_e S$ representa la variación de entropía debida al intercambio de energía entre el sistema y el medio exterior, y $d_i S$ representa el aumento de entropía debido a los procesos irreversibles que tienen lugar en el interior del sistema. Consecuentemente, identificando (I.10) y (I.11) resultaría que:

$$d_e S = d'Q / T \quad (I.12)$$

y que

$$d_i S = -(1/T) \sum_k (\mu_k^I + z_k F \phi^I - \mu_k^{II} - z_k F \phi^{II}) dn_k^I \quad (I.13)$$

Si la diferencia entre los potenciales químicos de los dos subsistemas para el componente k la representamos por $\Delta\mu_k$, y la diferencia en el potencial eléctrico por $\Delta\phi$:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_k &= \mu_k^I - \mu_k^{II} \\ \Delta\phi &= \phi^I - \phi^{II} \end{aligned} \quad (I.14)$$

la ecuación (I.13) la podremos escribir:

$$d_i S = - \sum_k \Delta(\mu_k + z_k F \phi) dn_k^I / T \quad (I.15)$$

Si ahora tenemos en cuenta que para un sistema en el cual $\Delta T=0$ y $\Delta C=0$, el potencial químico se puede expresar como:

$$\Delta\mu_k = v_k \Delta P \quad (I.16)$$

donde v_k es el volumen específico del componente k, la ecuación (I.15) quedaría:

$$d_i S = -1/T (\sum_k v_k \Delta P dn_k^I + \sum_k z_k F \Delta \phi dn_k^I) \quad (I.17)$$

Puesto que la producción de entropía está definida como $\sigma = d_i S / dt$, resulta:

$$\sigma = d_i S / dt = -1/T \{ \sum_k v_k \Delta P (dn_k^I / dt) + \sum_k z_k F \Delta \phi (dn_k^I / dt) \} \quad (I.18)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (I.3) y puesto que el flujo de volumen sería:

$$J_v = \sum_k v_k (dn_k^I / dt) \quad (I.19)$$

para procesos electrocinéticos que se producen a temperatura constante, es útil definir la función disipación de energía, Ψ :

$$\Psi = T\sigma = J_v \Delta P + I \Delta \phi \quad (I.20)$$

La ecuación (I.20) es la expresión fundamental para la descripción cuantitativa de los fenómenos electrocinéticos. En esta ecuación ΔP y $\Delta \phi$ juegan el papel de fuerzas

termodinámicas o generalizadas.

Recientemente, Haase (1976) realizó un desarrollo similar al mostrado aquí, pero considerando un sistema discontinuo abierto con cualquier número de fases y en el que podían ocurrir todo tipo de procesos irreversibles, incluidas reacciones químicas entre los componentes. Evidentemente, si se considera un sistema de membrana ordinario no-reaccionante, que no tiene gradientes de concentración ni de temperatura, pero en el que los gradientes de presión y potencial eléctrico son distintos de cero, la ecuación resultante coincide con la obtenida aquí para la función de disipación de energía.

El último paso en el desarrollo de la T.P.I., son las ecuaciones fenomenológicas que relacionan los flujos con las fuerzas que aparecen en la función disipación. Para el caso concreto tratado aquí, incluidas las restricciones señaladas inicialmente, estas ecuaciones son:

$$J_v = L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta \phi \quad (\text{I.21})$$

$$I = L_{21} \Delta P + L_{22} \Delta \phi \quad (\text{I.22})$$

En el planteamiento de estas ecuaciones se ha supuesto que el sistema no se encuentra muy alejado del equilibrio y que, por tanto, la relación entre los flujos y las fuerzas es lineal. Las ecuaciones fenomenológicas para la dependencia de fuerzas sobre flujos son:

$$\Delta P = R_{11} J_v + R_{12} I \quad (\text{I.23})$$

$$\Delta \phi = R_{21} J_v + R_{22} I \quad (\text{I.24})$$

Las ecuaciones (I.21) a (I.24) contienen cuatro coeficientes directos:

$$L_{11} = (J_v / \Delta P)_{\Delta\phi=0} \quad (I.25)$$

$$L_{22} = (I / \Delta\phi)_{\Delta P=0} \quad (I.26)$$

$$R_{11} = (\Delta P / J_v)_{I=0} \quad (I.27)$$

$$R_{22} = (\Delta\phi / I)_{J_v=0} \quad (I.28)$$

que se denominan, respectivamente, permeabilidad hidrodinámica, conductancia eléctrica, resistencia mecánica y resistencia eléctrica.

En total, si las cuatro cantidades, es decir, los dos flujos y las dos fuerzas interaccionan entre sí bajo un conjunto de condiciones dadas, resultan 24 permutaciones separadas. La mitad de éstas, son recíprocas y resultan así 12 relaciones electrocinéticas. Cuatro de éstas se refieren a los coeficientes directos enunciados, y las otras ocho relaciones contienen los coeficientes fenomenológicos cruzados (L_{ij} y R_{ij}), resultando como consecuencia de la ley de reciprocidad de Onsager de igualdad entre los coeficientes cruzados ($L_{ij}=L_{ji}$ ó $R_{ij}=R_{ji}$), las siguientes cuatro relaciones:

$$(I / J_v)_{\Delta\phi=0} = - (\Delta P / \Delta\phi)_{J_v=0} \quad (I.29)$$

$$(\Delta\phi / \Delta P)_{I=0} = - (J_v / I)_{\Delta P=0} \quad (I.30)$$

$$(\Delta\phi / J_v)_{I=0} = (\Delta P / I)_{J_v=0} \quad (I.31)$$

$$(I / \Delta P)_{\Delta\phi=0} = (J_v / \Delta\phi)_{\Delta P=0} \quad (I.32)$$

Estas cuatro relaciones se conocen con el nombre de relaciones de Saxén. Las denominaciones de los distintos procesos que se relacionan en esas ecuaciones son (Lakshminarayanaiah 1969): en la primera de ellas la corriente de flujo y la presión electroosmótica, en la segunda el potencial de flujo y el flujo electroosmótico, en la tercera el segundo potencial de flujo y la segunda presión electroosmótica y, en la cuarta la segunda corriente de flujo y el segundo flujo electroosmótico. Cada una de las últimas cuatro ecuaciones son útiles en diferentes tratamientos experimentales. En el caso de este trabajo comprobaremos que se verifica la relación (I.30).

Los coeficientes fenomenológicos que aparecen en las ecuaciones (I.21) y (I.22) deben cumplir las siguientes relaciones:

1º) Relación de reciprocidad de Onsager:

$$L_{12} = L_{21} \quad (I.33)$$

2º) Como consecuencia del carácter definido positivo de la función de producción de entropía, (I.18), resulta que:

$$L_{11} \cdot L_{22} > L_{12} \cdot L_{21} \quad (I.34)$$

Los coeficientes propios, L_{11} y L_{22} , siempre tienen que ser positivos, mientras que los coeficientes de acoplamiento, L_{12} y L_{21} , pueden ser positivos o negativos.

Anteriormente hemos definido los coeficientes propios

(I.25) y (I.26), y seguidamente vamos a relacionar los coeficientes de acoplamiento para varios estados estacionarios:

1º) Flujo electroosmótico:

$$(J_v / \Delta\phi)_{\Delta P=0} = L_{12} \quad (I.35)$$

ó bien

$$(J_v / I)_{\Delta P=0} = L_{12} / L_{22} \quad (I.36)$$

2º) Potencial de flujo:

$$(\Delta\phi / \Delta P)_{I=0} = - L_{21} / L_{22} \quad (I.37)$$

ó bien

$$(\Delta\phi / J_v)_{I=0} = - L_{21} / (L_{11}L_{22} - L_{21}L_{12}) \quad (I.38)$$

3º) Flujo de cargas ó corriente de flujo:

$$(I / \Delta P)_{\Delta\phi=0} = L_{21} \quad (I.39)$$

ó bien

$$(I / J_v)_{\Delta\phi=0} = L_{21} / L_{11} \quad (I.40)$$

4º) Presión electroosmótica:

$$(\Delta P / \Delta\phi)_{J_v=0} = - L_{12} / L_{11} \quad (I.41)$$

ó bien

$$(\Delta P / I)_{J_v=0} = - L_{12} / (L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}) \quad (I.42)$$

En este trabajo determinaremos los coeficientes fenomenológicos utilizando las relaciones (I.25), (I.26), (I.36) y (I.37).

Una vez conocidos los coeficientes fenomenológicos, vamos a interpretarlos desde un punto de vista físico. Para ello, debemos dar inicialmente una breve descripción microscópica de los procesos electrocinéticos. El concepto básico de esta interpretación es el de "doble capa eléctrica". La formación de esta doble capa es como sigue: cuando dos fases conductoras se ponen en contacto se establece entre ellas una diferencia de potencial eléctrico, como consecuencia de la formación de una doble capa eléctrica en la superficie, es decir, aparece una distribución asimétrica de partículas cargadas en la interfase, con un exceso de cargas positivas hacia la fase de potencial positivo y de cargas negativas hacia la de potencial negativo. Grahame (1947) definía la doble capa eléctrica como "el conjunto de partículas cargadas y dipolos orientados que se suponen existen en cada interfase". Actualmente, el modelo de doble capa es más complicado, aunque el más aceptado considera ésta dividida en dos partes: la llamada parte interna y la externa o difusa. Los tres modelos más utilizados sobre el reparto de cargas en las proximidades de la interfase sólido-líquido, son debidos a Helmholtz (1879), Gouy (1917) y Chapman (1913), y Stern (1924).

En el modelo de Helmholtz, se considera la doble capa similar a un condensador de láminas plano-paralelas, cuyo espesor d es aproximadamente igual al diámetro del ión. Si ψ_0 y σ_0 son la d.d.p. y la densidad de carga eléctrica, entonces:

$$\sigma_0 = (\epsilon / 4\pi d) \psi_0 \quad (I.43)$$

siendo ϵ la constante dieléctrica absoluta del medio. La capacidad de la doble capa sería:

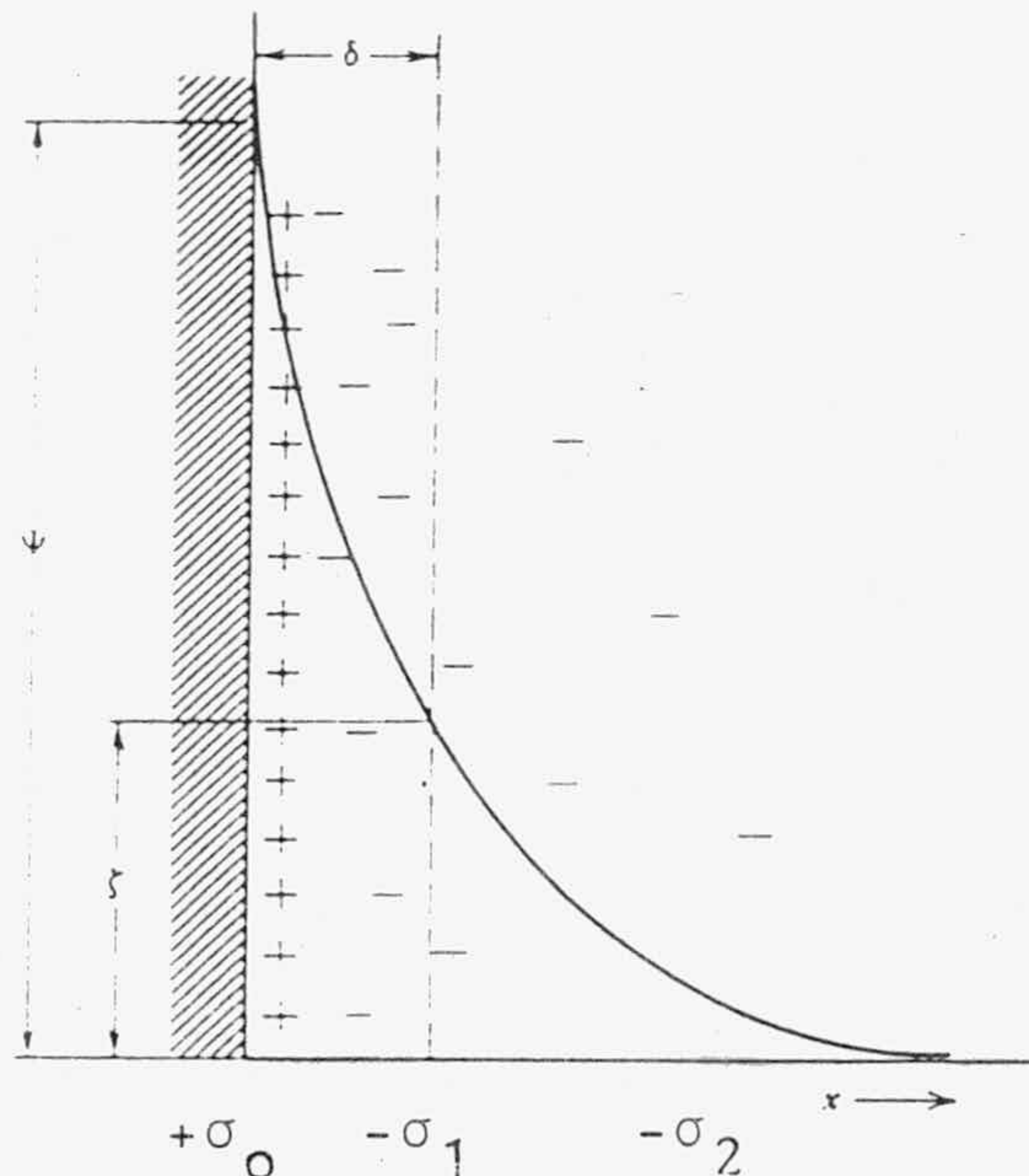
$$C = \epsilon / 4\pi d \quad (I.44)$$

La teoría de Gouy-Chapman considera que debido a la agitación térmica la segunda armadura del condensador molecular no puede asimilarse a un plano, sino que es más bien una capa difusa, donde los iones positivos y negativos están en equilibrio bajo la acción del campo eléctrico por una parte y de la agitación térmica por otra. Esta teoría se basa en la ecuación de Poisson, la de Boltzmann y la que expresa el trabajo necesario para transportar un ión desde el seno de la disolución a un punto de potencial dado. Para este modelo la relación que se obtiene entre la carga y el potencial superficial es:

$$\sigma_0 = (2\epsilon kTC/\pi)^{1/2} \sinh (ze\psi_0/2kT) \quad (I.45)$$

donde k es la constante de Boltzmann, C la concentración de electrolito y e la unidad de carga eléctrica.

Un esquema que aclara el modelo de doble capa de Gouy-Chapman sería:



En este caso δ se refiere al espesor de la capa inmóvil, o sea, la parte del líquido que se desplaza con el sólido, o bien, la parte inmóvil si es el líquido el que se desplaza respecto del sólido. Al potencial eléctrico de ésta capa inmóvil se le llama potencial zeta, ζ .

En principio, esta teoría considera que los iones son cargas puntuales y además desprecia algunos aspectos específicos en la interacción ión-superficie, los cuales, si no son reversibles deben aparecer en la teoría. Stern en 1924, propuso una teoría que después fue modificada por Grahame (1947). En esta teoría se introducen algunas modificaciones que mejoran la teoría de la capa difusa: se considera que la distancia más pequeña a la cual se puede acercar un ión a la superficie viene dada por el radio iónico. Como consecuencia, existe en la superficie una capa de espesor d en la que el potencial eléctrico varía linealmente desde ψ_0 (potencial en la superficie) hasta un valor ψ_d llamado "potencial de Stern". Con el fin de considerar las interacciones específicas, Stern introdujo también en la ecuación de Boltzmann un "potencial de adsorción específica".

En el modelo de Stern, modificado por Grahame, la doble capa estaría constituida por dos partes. En la primera, la carga superficial σ_0 se reparte homogéneamente por la superficie, mientras que en la disolución la carga se reparte de la siguiente forma:

a) En un plano paralelo a la superficie, situado a una distancia r de ésta, llamado "plano interior de Helmholtz", que sería el lugar geométrico de los iones químicamente adsorbidos, bien por enlace covalente o de Van der Waals,

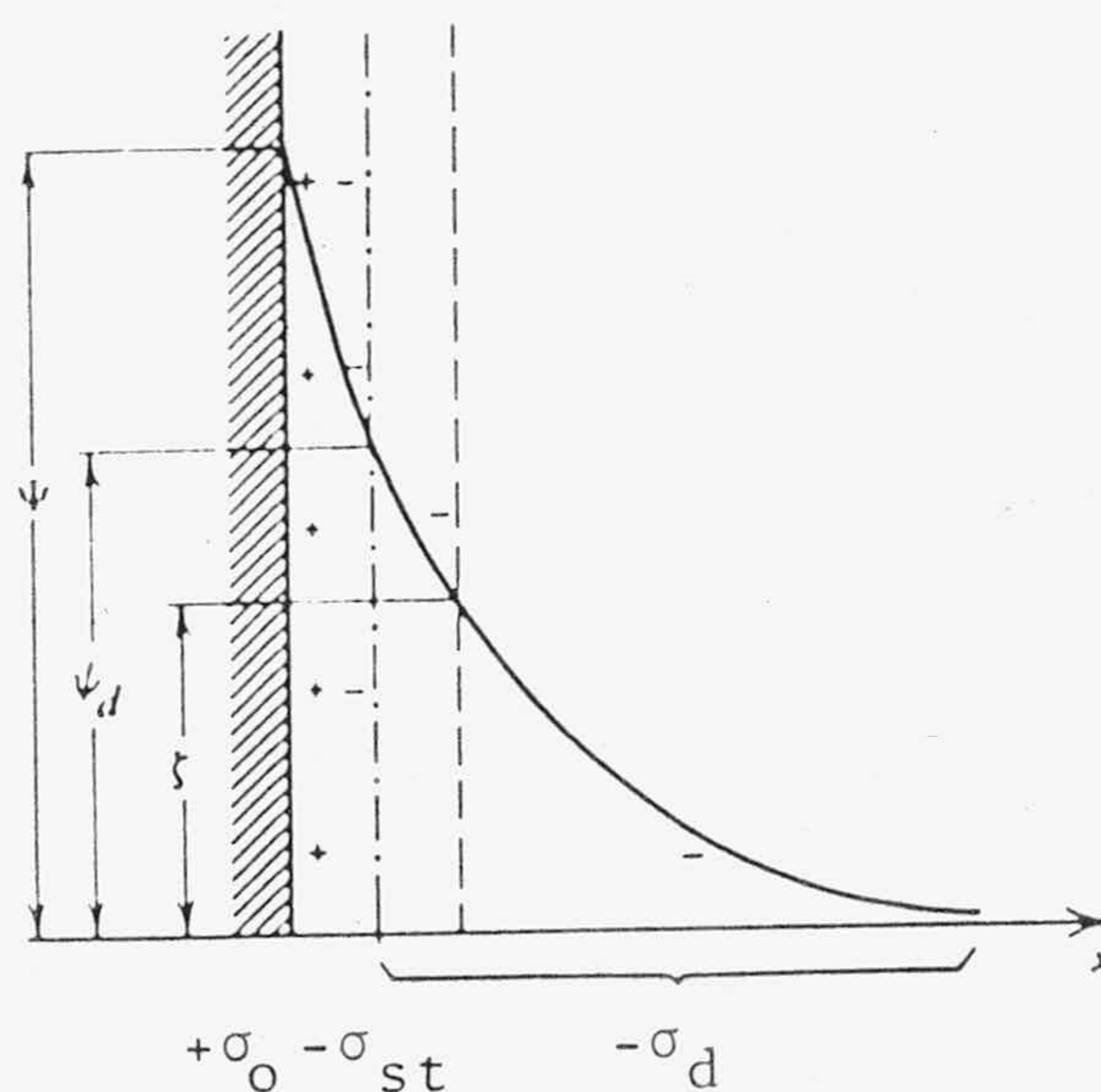
y desolvatados de densidad de carga σ_s .

b) En la capa difusa, cuyo plano interior o "plano exterior de Helmholtz", es el lugar geométrico de los iones hidratados en contacto con la superficie, siendo el potencial de este plano ψ_d y la densidad de carga σ_d .

c) En el seno de la disolución $\sigma_o=0$, pudiendo escribirse:

$$\sigma_o = \sigma_s + \sigma_d \quad (I.46)$$

d) Potencial zeta de Freundlich ó potencial electrocinético: si por un proceso cualquiera se desplaza la fase líquida con relación a la fase sólida o viceversa, la capa molecular directamente en contacto con la superficie se mantendrá unida a ella. El potencial del plano que separa la (o las) capa fija con relación a la capa móvil se llama potencial zeta de Freundlich, ζ . Un esquema aclaratorio del modelo de Stern sería:



En algunos casos la posición del plano de deslizamiento no es fija y algunos autores suponen que coincide con la frontera entre la capa de Stern y la capa de Gouy, y que $\psi_d = \zeta$.

Partiendo de este concepto básico de la doble capa eléctrica, que hemos desarrollado muy brevemente, vamos a continuación a relacionar los coeficientes fenomenológicos con los coeficientes clásicos.

Consideremos el coeficiente fenomenológico L_{11} , denominado permeabilidad hidrodinámica, y que está definido por la expresión (I.25). Si consideramos la membrana ó el diafragma poroso constituido por una estructura de n capilares cilíndricos de radio r y de longitud l , resulta por la ley de Poiseuille que:

$$J_v = (n\pi r^4 / 8\eta l) \Delta P \quad (I.47)$$

donde η es la viscosidad del líquido permeante. Comparando (I.47) y (I.25) resulta que:

$$L_{11} = n\pi r^4 / 8\eta l \quad (I.48)$$

El coeficiente propio, L_{22} , se define mediante la ecuación (I.26) y representa la conductancia eléctrica de la membrana cuando $\Delta P = 0$. Gyarmati y Sandor (1966) indican que el coeficiente L_{22} es la conductividad del líquido en el capilar a diferencia de presión nula, y lo relacionan con la conductividad K del líquido mediante la ecuación:

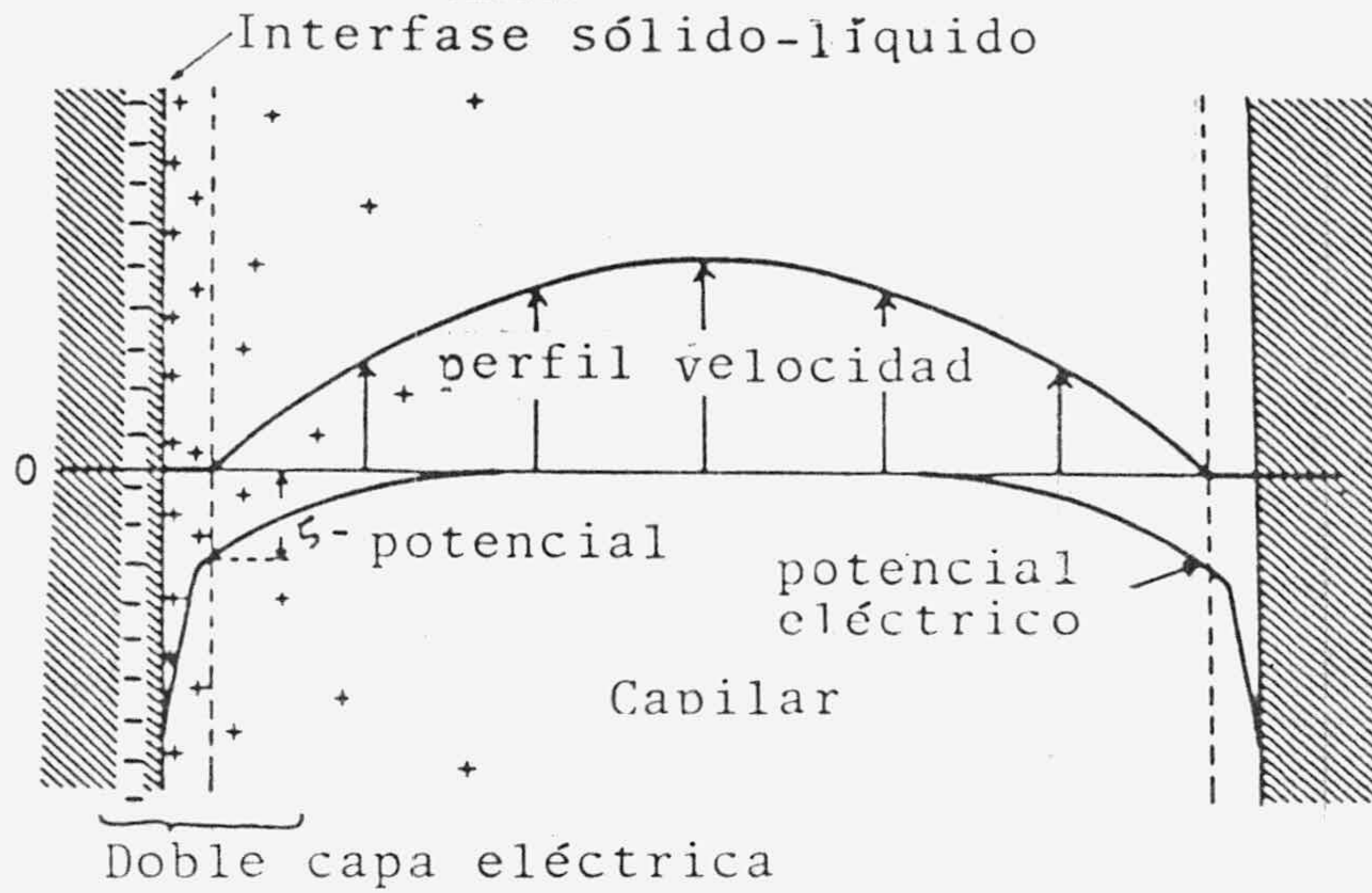
$$L_{22} = n\pi r^2 K / l \quad (I.49)$$

Según este tratamiento la conductividad del líquido no se ve afectada por encontrarse en el interior del capilar o de una estructura capilar. Sin embargo, en medios de baja conductividad hay que añadir un término correctivo que tenga en cuenta la conductividad superficial (diferencia entre la conductividad real del líquido en el interior del capilar, en el cual existe una cierta carga superficial que puede polarizar al medio líquido y la conductividad en el seno del líquido). Rastogi (1969) introduce la conductividad superficial, K_s , en la forma:

$$L_{22} = (n\pi r^2 / l)(K + 2K_s / r) \quad (I.50)$$

Para relacionar L_{21} ó L_{12} con los parámetros clásicos, suponemos un capilar de radio r y longitud l , en cuyas paredes se forma una interfase sólido-líquido para la que adoptaremos el modelo de Helmholtz. Se supone que el radio del capilar es mucho mayor que el espesor de la doble capa eléctrica ($r \gg \kappa^{-1}$), de tal forma que cuando $x=r$, resulta que $\phi=0$ y $d\phi/dx=0$. Un esquema de la forma de la doble capa dentro del capilar se muestra en la figura siguiente (Mizutani y col. 1976), donde se muestra la caída de potencial dentro de la doble capa y la caída de potencial en la parte difusa. También se muestra el perfil de velocidad, aunque en las siguientes deducciones se va a considerar una velocidad constante. Posteriormente, tendremos en cuenta esta circunstancia y las expresiones que entonces resultan para los coeficientes fenomenológicos.

Cuando se aplica un gradiente de potencial eléctrico se produce un movimiento de líquido, y en el estado estacionario, la fuerza eléctrica será contrarrestada por



Esquema de la doble capa eléctrica y del perfil de velocidad, en el interior de un capilar.

la fuerza viscosa. A una distancia dx de la pared estas fuerzas serán:

$$F_e = (\Delta\phi / l) \rho dx \quad (I.51)$$

$$F_v = \eta(dv / dx)_{x+dx} - \eta(d^2v / dx^2) dx \quad (I.52)$$

donde dv/dx sería el gradiente de velocidad para el caso monodimensional y ρ es la densidad de carga. Si ahora relacionamos ρ y ϕ mediante la ecuación de Poisson

$$\rho = - (\epsilon / 4\pi) (d^2\phi / dx^2) \quad (I.53)$$

igualando (I.51) y (I.52), y teniendo en cuenta la expresión (I.53) resulta:

$$d^2v / dx^2 = - (\Delta\phi / l) (\epsilon / 4\pi) (d^2\phi / dx^2) \quad (I.54)$$

Si para integrar imponemos la condición de que

$$dv / dx = 0, \quad x = r \quad (I.55)$$

resulta :

$$dv / dx = -(\Delta\phi / l) (\epsilon / 4\pi) (d\phi / dx) \quad (I.56)$$

donde la constante de integración resultante se hace cero. Integrando ahora la ecuación (I.56) resulta:

$$v = -(\Delta\phi / l)(\epsilon / 4\pi) \phi + cte \quad (I.57)$$

En el plano de deslizamiento ocurre que $\phi=\zeta$, y puesto que en este plano no hay movimiento de deslizamiento resulta que $v=0$. Con esta condición la ecuación (I.57) queda:

$$v = -(\Delta\phi / l)(\epsilon\zeta / 4\pi\eta) \quad (I.58)$$

Como el flujo de volumen a través del capilar sería $\pi r^2 v$, tendríamos:

$$J_v = -(r^2 \epsilon \zeta / 4\eta l) \Delta\phi \quad (I.59)$$

Si tenemos en cuenta la definición del coeficiente L_{12} , dada por la ecuación (I.35), comparando esta ecuación con la (I.59) obtenemos:

$$L_{12} = r^2 \epsilon \zeta / 4 \eta l \quad (I.60)$$

En consecuencia, si empleamos el modelo de Helmholtz de la doble capa resulta que el coeficiente fenomenológico de acoplamiento L_{12} depende directamente del cuadrado del radio del capilar e inversamente de la longitud.

Para encontrar una ecuación similar a la (I.60) para el coeficiente L_{21} , consideramos el mismo capilar anterior sometido a una diferencia de presión ΔP . En la región comprendida entre el capilar y el plano de deslizamiento (δ) el exceso de carga e por cm^2 , será transportado a lo largo de la pared del capilar como consecuencia del movimiento del fluido. La velocidad de las cargas será igual que la del fluido u_δ . El flujo de cargas, I , será entonces:

$$I = 2\pi r u_\delta e \quad (I.61)$$

Para el flujo laminar a través de un capilar cilíndrico la ecuación clásica es:

$$u_\delta = (1/4\eta) (\Delta P/l) \{r^2 - (r-\delta)^2\} \approx (1/2\eta) (\Delta P/l) r\delta \quad (I.62)$$

puesto que $\delta \ll r$. Según el modelo de Helmholtz, $\delta = \epsilon \zeta / 4 \pi e$, con lo que:

$$I = (r^2 \epsilon \zeta / 4 \eta l) \Delta P \quad (I.64)$$

Comparando (I.64) y (I.60) se puede comprobar que se cumple la relación de reciprocidad de Onsager.

Las expresiones obtenidas hasta aquí para los coeficientes

fenomenológicos, basadas en el modelo de doble capa eléctrica, se utilizan generalmente para membranas no-cargadas o diafragmas porosos. Para membranas cargadas, es decir, que poseen una alta concentración de carga fija, la electroósmosis ocurre por el movimiento de los contra-iones (iones de signo opuesto a la carga fija), que transportan disolvente con ellos. Para estas membranas normalmente $r \ll \delta$ y el plano deslizante está situado en la superficie de cada ión fijo, o si es hidratado, en la superficie de la primera capa de hidratación.

Una teoría del fenómeno de la electroósmosis adecuada para membranas cargadas ha sido desarrollada por Schmid (1950, 1952). Si suponemos que no hay gradientes de concentración y que la distribución de especies móviles dentro de los poros es también uniforme, los flujos iónicos se pueden escribir como:

$$J_i = -z_i \bar{C}_i \bar{u}_i (\Delta\phi/l) + \bar{C}_i \{ -(\Delta P/\rho_0 l) + \omega \bar{u}_0 (\Delta\phi/l) \} \quad (I.65)$$

donde \bar{C}_i es la concentración del ión i , \bar{u}_i la movilidad del ión dentro de la membrana, ρ_0 la resistencia específica al flujo, ω el signo de la carga fija y \bar{u}_0 la movilidad del disolvente dentro de la membrana. El segundo sumando, entre paréntesis, representa la velocidad del centro de gravedad del líquido en el poro. Si la concentración de carga fija por unidad de volumen, se representa por X , la condición de electro-neutralidad sería:

$$\sum_i z_i \bar{C}_i + \omega X = 0 \quad (I.66)$$

Si J_i es el flujo del ión i , la corriente eléctrica sería:

$$I = \sum_i z_i F J_i \quad (I.67)$$

teniendo en cuenta la ecuación (I.65) la corriente y el potencial de flujo serían:

$$(I)_{\Delta\phi=0} = (\omega XF / \rho_o l) \Delta P \quad (I.68)$$

$$(\Delta\phi)_{I=0} = (\omega XF / \rho_o \bar{K}) \Delta P \quad (I.69)$$

donde \bar{K} es la conductividad eléctrica de la membrana.

El flujo de volumen sería igual al movimiento del líquido de poro y si suponemos $\Delta P=0$, tendríamos:

$$(J_v)_{\Delta P=0} = \omega \bar{u}_o (\Delta\phi / l) = (\omega FX / \rho_o l) \Delta\phi \quad (I.70)$$

donde $\bar{u}_o = FX / \rho_o \epsilon$, siendo ϵ la fracción de volumen de poro. Por tanto, para membranas cargadas los coeficientes fenomenológicos de acoplamiento se podrían escribir:

$$L_{21} = L_{12} = \omega F X / \rho_o l \quad (I.71)$$

Dado el carácter peculiar de nuestras membranas de ser cambiadoras de iones y poseer un radio de poro mucho mayor que el espesor de la doble capa eléctrica se utilizarán las dos teorías anteriores, con el fin, de interpretar los resultado obtenidos.

En la expresión (I.59), en la que se ha determinado el flujo electroosmótico, se ha considerado que el flujo de volumen venía dado por $J_v = \pi r^2 v$, de forma que:

$$J_V = \int_S v dS = \pi r^2 v \quad (I.72)$$

Es decir, se ha considerado que la velocidad es constante en todo el área del capilar, sin embargo, y como se muestra en el esquema del capilar, en la realidad existe un perfil de velocidad. Si consideramos la aproximación lineal de la ecuación de Navier-Stokes, su solución para el caso de un estado estacionario en un capilar recto, puede expresarse en la forma de una superposición de dos términos, el segundo de los cuales refleja el efecto del campo eléctrico sobre la carga de la capa difusa:

$$\vec{v} = (P/l)\vec{F}_1(\vec{r}) + (\epsilon/4\pi\eta)\{\phi_{eq}(\vec{r}) - \zeta\}\vec{E} \quad (I.73)$$

donde la forma concreta de la función $\vec{F}_1(\vec{r})$ está determinada por la forma de la sección transversal del capilar. Evidentemente $\vec{F}_1(\vec{r})$ caracteriza el flujo estacionario de líquido durante la presión de filtración en ausencia de efectos electrocinéticos. Si sustituimos \vec{v} en la expresión (I.72), obtendremos una ecuación del tipo de la (I.21), en la que L_{11} sería:

$$L_{11} = P^{-1} J_V |_{E=0} \quad (I.74)$$

y el coeficiente de acoplamiento sería entonces:

$$L_{12} = (\epsilon/4\pi\eta) \int_S (\phi_{eq} - \zeta) dS \quad (I.75)$$

La transferencia de carga se realiza primero por una migración iónica en el campo eléctrico tangencial dado y también por el desplazamiento de la carga excedente de la capa difusa junto con el líquido. En el caso de un

electrolito simétrico, Churayev y Derjaguin (1966) utilizaron la expresión:

$$I = \int_S \{ \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) + K \cosh f_{eq}(\vec{r}) \} dS \quad (I.76)$$

donde $f_{eq} = e\phi_{eq}/kT$ es el "potencial eléctrico adimensional". Sustituyendo en esta ecuación la distribución de velocidad dada por la ecuación (I.73), se obtiene una ecuación similar a la (I.22) y, el coeficiente L_{21} que caracteriza el flujo de corriente puede expresarse como:

$$L_{21} = (\epsilon/4\pi\eta l) 1/S \int_S \{ \phi_{eq}(\vec{r}) - \zeta \} dS \quad (I.77)$$

El coeficiente L_{22} , que caracteriza la conductancia del capilar en ausencia de diferencia de presión, vendría expresado por la ecuación:

$$L_{22} = \int_S \{ \rho(\vec{r}) \epsilon (\phi_{eq}(\vec{r}) - \zeta) / (4\pi\eta) + K \cosh \phi_{eq}(\vec{r}) \} dS \quad (I.78)$$

En estas expresiones de los coeficientes fenomenológicos, las relaciones de Saxén mantienen su validez.

Para la obtención de unas expresiones simples de los coeficientes es necesario conocer la forma de la sección transversal del capilar y la expresión sobre la distribución de potencial, $\phi_{eq}(\vec{r})$, dentro del capilar. Diferentes modelos se han utilizado para la forma de éste (cilíndrico, elíptico, rectangular) resultando distintas ecuaciones. Para conocer la distribución del potencial dentro del capilar, el punto fundamental es la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann. En particular, para capilares cilíndricos, Rice y Whitehead (1965) emplearon

la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada, obteniendo unos términos correctivos que eran expresiones de funciones de Bessel modificadas. Para el potencial de flujo estos autores encontraron una expresión de la forma:

$$(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} = (\epsilon\zeta / 4\pi\eta K) F(\kappa r, \zeta) \quad (I.79)$$

Una solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann, sin linealizar, fue desarrollada por Levine y col. (1975). Un resumen de este desarrollo y los cálculos necesarios para su aplicación a nuestros resultados experimentales se presenta en el Apéndice final de este trabajo. Es frecuente ya, que la teoría desarrollada por Levine y col. (1975), se le denomine teoría general del flujo electrocinético. La discusión sobre la aplicación de estas correcciones se realizará en el capítulo IV.

II. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

II. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.

II.1.- MATERIALES Y LIQUIDOS.

A lo largo de esta investigación para la formación de membranas cambiadoras de iones, se han utilizado resinas cambiadoras del tipo Amberlite y partículas de Politetrafluoroetileno o Teflon. Las partículas de resina son del tipo Amberlite IR 120, Amberlite IR 112 y Amberlite IR 122, todas de grado analítico. Estos materiales son cambiadores catiónicos de tipo orgánico cuyo armazón o matriz es una red tridimensional, macromolecular e irregular de cadenas hidrocarbonadas (Helfferich 1962). La matriz de las resinas es normalmente hidrofóbica, pero la incorporación de grupos iónicos introduce componentes hidrofílicos que provocan la absorción de agua por parte de las partículas de resina, o sea las partículas de resina se "hinchán".

Estas resinas son una adición de copolímeros preparados de monómeros vinil. La resina IR 120 esta formada por poliestireno entrecruzado con grupos de ácido sulfónico. El divinilbenceno es utilizado como agente entrelazante y variando el contenido de divinilbenceno (D.V.B.) puede modificarse el grado de entrecruzamiento. El contenido nominal de D.V.B. se refiere al porcentaje molar de D.V.B. puro en la mezcla de polimerización. Así, las partículas de resina IR120 tienen un porcentaje de D.V.B. del 8%. Las partículas de resina IR112 e IR122, son similares a la IR120, pero sus porcentajes de D.V.B. o grado de entrecruzamiento son respectivamente del 4 y 10%. Esta diferencia en el porcentaje de D.V.B. hace que su grado de hinchamiento o de absorción de agua sea distinto. Para la resina IR112 este porcentaje esta comprendido entre 56-60%,

para la IR120 entre 44-48% y para la IR112 entre 40-44%.

Otra característica importante de estas resinas es su capacidad de cambio. Generalmente, se define como el número de equivalentes de iones con signo contrario al ión anclado en la matriz, por cantidad específica de material. En nuestro caso la definiremos como equivalentes por litro de lecho poroso de resina. Las capacidades de cambio son respectivamente: IR112, 1.5 equiv/l; IR120, 1.9 equiv/l; y para la IR122, 2.1 equiv/l.

El tamaño de las partículas es, en los tres casos, similar y está comprendido entre 0.3 y 1.2 mm. Un resumen de las características de las tres resinas que emplearemos a lo largo de todo el trabajo se muestra en la Tabla II.1.

TABLA II.1

Resina	%D.V.B.	% Humedad	Cap.cambio equiv/l	Tamaño part.(mm)
IR 120	8	44-48	1.9	0.4-1.2
IR 112	4	56-60	1.5	0.3-1.1
IR 122	10	40-44	2.1	0.3-1.2

El otro material empleado en la formación de las membranas era el Politetrafluoroetileno (PTFE) o Teflon. Este material nos fue suministrado por el fabricante en forma de partículas cuyo tamaño estaba comprendido entre 250 y 400 μm . Las partículas de Teflon y las de resinas cambiadoras de iones fueron suministradas por la firma comercial Servafeinbiochemica (Heidelberg).

A lo largo de todo el trabajo experimental se han utilizado distintos permeantes. En las primeras medidas, con membranas de diferentes características estructurales, se empleó agua desionizada. Después, con tres membranas de diferente porcentaje de divinilbenceno, se utilizaron como permeante distintas disoluciones acuosas de hidróxido sódico (NaOH). En la parte final del trabajo, se emplearon mezclas acetona-agua con diferentes concentraciones de urea.

El agua que se ha utilizado se sometió siempre a un proceso de desionización, haciéndola pasar a través de un desmineralizador Seta, tipo D/4.000. La conductividad eléctrica del agua resultante, era aproximadamente de $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, con un pH natural comprendido entre 6.0 y 6.5.

Las distintas disoluciones de NaOH fueron preparadas por dilución de una disolución de concentración 1M, previamente preparada. El hidróxido sódico empleado, de alto grado de pureza, fue suministrado por la casa Merck. El reactivo es para uso analítico y su número de referencia es 6498.

La urea utilizada en este trabajo fue suministrada por Carlo Erba. El producto es del tipo RPE, con una pureza mínima del 99.8% y su número de referencia era 490757. Las distintas concentraciones de urea, para cada una de las mezclas acetona-agua, fueron obtenidas por dilución con la mezcla correspondiente, a partir de una concentración 1M, previamente preparada. Para las fracciones molares de acetona 0.8 y 1, la concentración máxima fue de 0.5 y 0.01 M, respectivamente.

La acetona que hemos empleado en este trabajo, la suministró

la casa Carlo Erba. La sustancia es del tipo RSE, con una pureza mínima del 99.8% y está especialmente indicada para uso electrónico. Su número de referencia es 401051.

II.2.- INSTRUMENTOS DE MEDIDA.

La diferencia de potencial eléctrico que se genera en las experiencias de paso de líquido a través de la membrana (Potencial de flujo), fueron medidas con un electrómetro Keithley 614, en las escalas 2 y 0.2 voltios, con una resolución de 10 y 100 μV , respectivamente. Su impedancia de entrada, mayor que $5 \cdot 10^{13} \Omega$, hace que la condición $I=0$, para la medida de potenciales de flujo se cumpla con mucha aproximación.

Para la obtención de intensidades de corriente eléctrica a través de la membrana, se utilizó una Fuente de Alimentación Operacional (F.A.O.) Kepco 1000, cuyas características fueron detalladamente descritas por Hidalgo-Alvarez (1979). Para utilizar la fuente Kepco como fuente de alimentación se necesita una resistencia de entrada determinada, que fue obtenida mediante una resistencia de Décadas Yew tipo 2786 RV-61 modelo de 6 décadas, que permite un intervalo de resistencia de 0.1Ω a 111.111Ω , en un margen de temperatura de $15-30^{\circ}\text{C}$. La resistencia de décadas se sustituyó por un potenciómetro variable de $1\text{M}\Omega$ cuando se requería una tensión de salida inferior a 50V.

La resistencia eléctrica de las membranas se midió con un puente de resistencias Philips GM4249, que puede funcionar a 50 y 10^3 Hz y con un intervalo de medida de 0.5Ω a $10 \text{M}\Omega$.

Los registros gráficos realizados en las experiencias de potencial de flujo se efectuaron con un registrador Bryans modelo 2700 (K).

La medida de temperaturas se ha realizado mediante sondas termométricas de platino, conectadas a un termómetro digital marca Crison 616 N/3, de precisión ± 0.1 °C.

La conductancia específica de las disoluciones se midió con un conductímetro Radiometer tipo CDM 2e (J).

La constante dieléctrica de los permeantes utilizados fue medida por un decámetro DK 300 de la marca Wissenschaftlich-Technische Werkstätten.

La medida del tiempo de flujo en las experiencias de determinación de flujo electroosmótico e hidrodinámico, se realizó con un reloj digital con patrón de cuarzo, diseñado y construido en el Departamento de Física Fundamental de la Facultad de Ciencias. La descripción de sus características ya fue realizada por González-Caballero (1974). El flujo de volumen en estas experiencias, se determinó con ayuda de unos elementos medidores constituidos por pipetas graduadas Afora de 2.00 ± 0.01 , 1.00 ± 0.01 y 0.500 ± 0.005 cm³.

Para la medida de alturas se utilizó un catetómetro de precisión Tool-Instrument, con una precisión de ± 0.01 mm. Para las medidas de contenido de agua de las membranas, se utilizó una estufa de vacío marca Tarma de hasta 250 °C. Los pesos de las membranas secas y húmedas fueron determinados por una balanza marca Mettler H-54, de 10^{-5} g de precisión.

Las densidades de los permeantes fueron determinadas mediante

una balanza de Mohr-Westphal y las viscosidades mediante un viscosímetro de Ostwald-Canon-Fenske de la casa Afora, con tiempos de paso superiores a 5 minutos.

Para las determinaciones de pH se utilizó un pHmetro digital marca Radiometer-Copenhagen modelo PHM-64, con un electrodo de la misma firma comercial tipo GK 2401B. En las determinaciones de los cambios de concentración del ión Na^+ , durante las medidas de número de transporte de contraiones, se empleó un electrodo selectivo de sodio tipo G502Na, con un electrodo de referencia de Calomelano tipo K401, ambos de la firma Radiometer-Copenhagen.

II.3.- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y METODO DE MEDIDA DE POTENCIALES DE FLUJO.

El dispositivo utilizado en las experiencias de medida de potencial de flujo ha sido construido íntegramente en el Departamento de Física Fundamental de la Facultad de Ciencias de Granada y el taller de vidrio de dicha Facultad. El dispositivo es esencialmente idéntico al descrito por González-Caballero (1974), salvo la célula de medida propiamente dicha que fue considerada por Hidalgo-Alvarez (1979). El dispositivo de medida del potencial de flujo consta de:

- a) Célula de medida que contiene la membrana.
- b) Circuito de conducción y almacenamiento del gas.
- c) Instrumentación eléctrica.

El conjunto se muestra en la Figura II.1. Su descripción es la que sigue: Por medio de juntas roscadas SVL-22, la célula

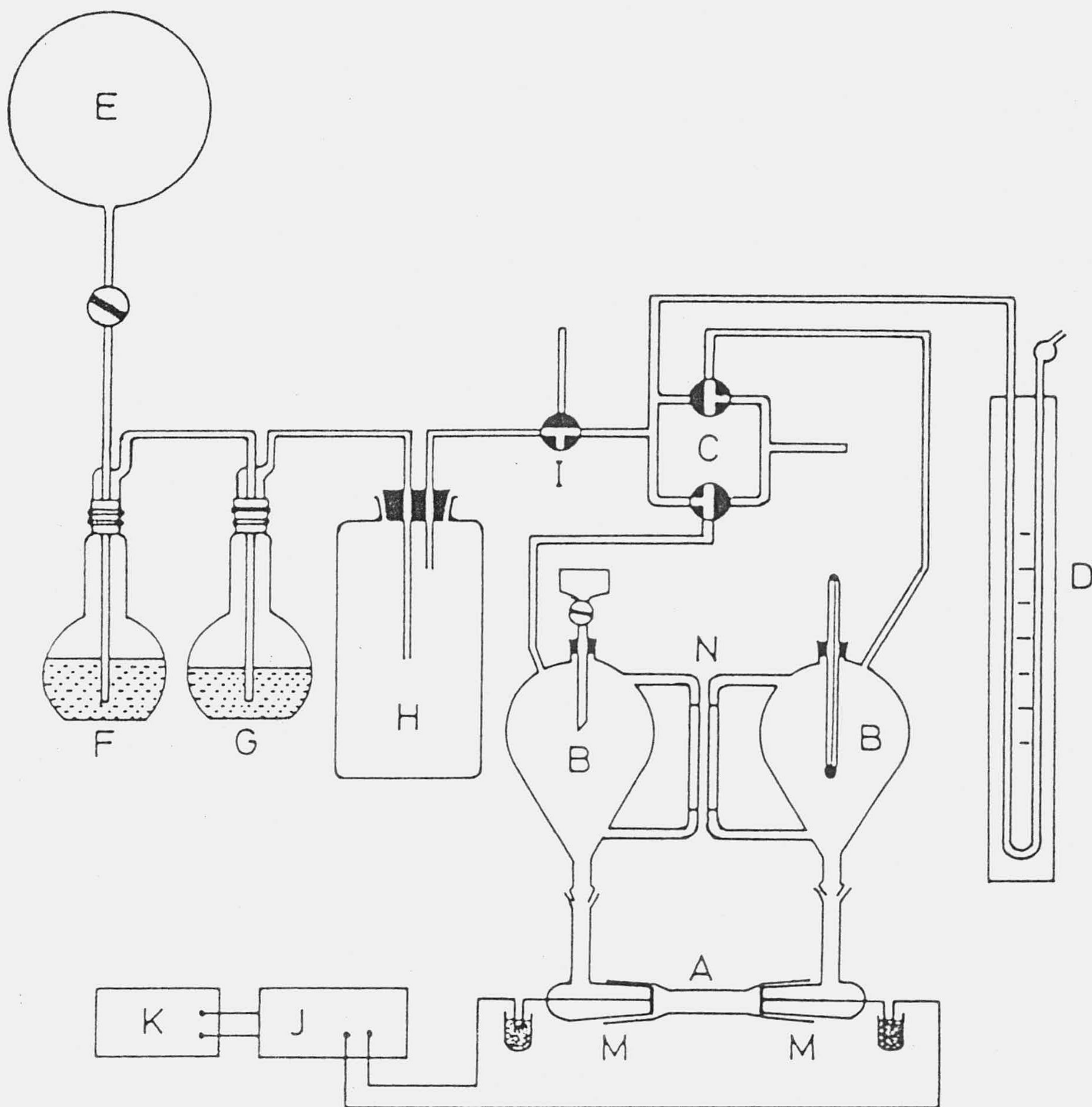


FIGURA II.1

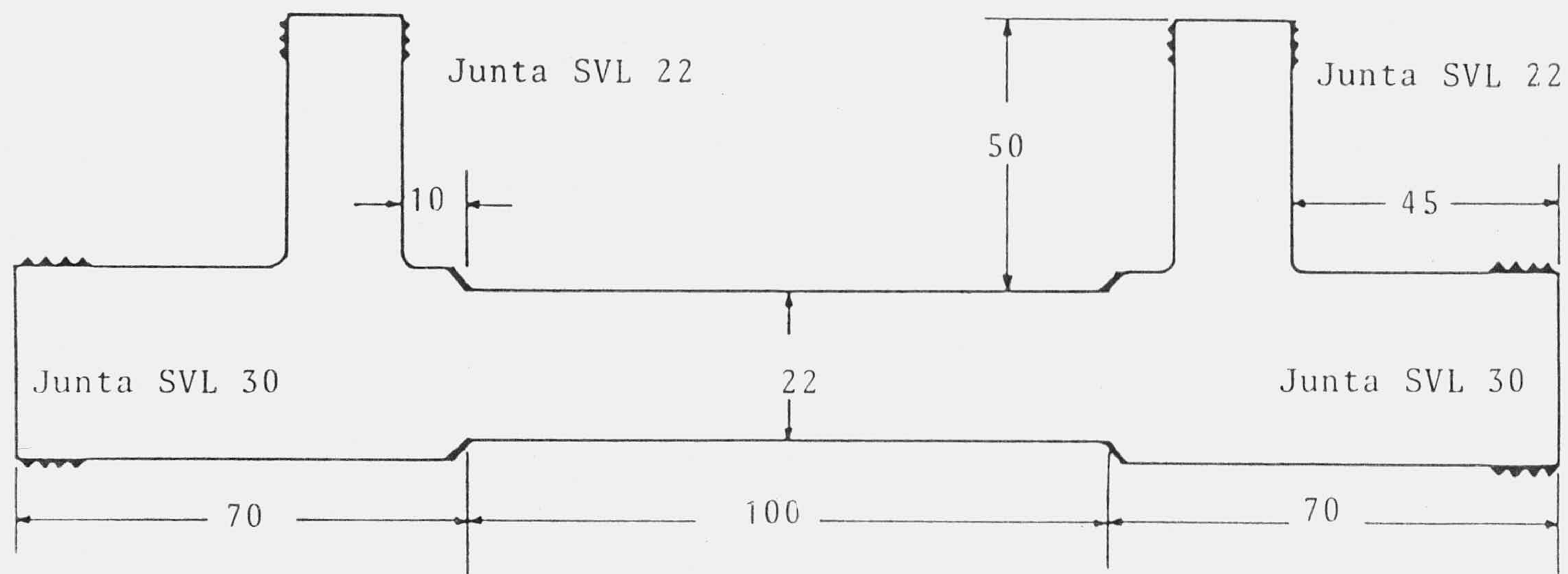
se une a dos recipientes de 500 cm³ (B) contruidos en vidrio. Estos recipientes tienen unas tubuladuras laterales (N) que permiten comparar fácilmente los niveles del líquido dentro de los recipientes. Para empujar el líquido se utilizó nitrógeno N47, al que previamente se le hizo pasar por los frascos lavadores F y G, que contienen una disolución diluida de sosa y agua destilada, respectivamente. El fin que se persigue al pasar el gas por estos frascos es eliminar las pequeñas cantidades de CO₂ que pudiera contener el nitrógeno y que de no ser extraídas podrían modificar la conductividad del medio líquido y, consecuentemente, las propiedades electrocinéticas del sistema bajo estudio.

Las llaves I y C que aparecen en la Figura, han sido sustituidas por un sistema de 6 electroválvulas conectadas a tres interruptores (sentido directo, sentido inverso y expansión), que hacen pasar el gas hacia los recipientes B, conectándose con un manómetro de mercurio en U; estas electroválvulas están conectadas mediante tubos de cobre y permiten invertir el sentido de paso del líquido a través del sistema membrana y conectar con el exterior todo el sistema, manteniendo la presión existente en un gran recipiente de 10 litros (H). El sistema nos permite anular prácticamente las posibilidades de pérdidas de gas en los nudos del circuito de circulación del nitrógeno.

Los recipientes (B) poseen unas juntas roscadas en su parte superior, que permiten colocar una sonda termométrica en uno de ellos y un embudo para adicionar las disoluciones en el otro.

La célula de medida diseñada anteriormente se muestra en la

CELULA PARA ELECTROOSMOSIS



Cotas en milímetros

FIGURA II.2

Figura II.2. Esta célula consta de: Un tubo central cilíndrico cuyo diámetro interior es de 22 mm y que presenta a todo lo largo una gran uniformidad. Este tubo central permite que en su interior se deslicen dos émbolos de nylon que poseen seis perforaciones laterales para facilitar el paso de líquido; en uno de los extremos se colocan dos discos de platino de 20 mm de diámetro y 0.2 mm de espesor, en cuyas superficies se han hecho agujeros de 0.15 mm de diámetro, conectándose al exterior por medio de un hilo de platino de 0.5 mm de diámetro. Las uniones, tanto laterales con los émbolos, como superiores con los demás accesorios, se realizan con juntas roscadas SVL 30 y 22, que aseguran entre 10^{-3} mm Hg y 3 Kp/cm^2 de presión, con un carácter estanco. Esta célula permite el desplazamiento de los electrodos en su interior, lo que facilita el contacto con la superficie de membranas de diferentes espesores y el posterior alejamiento hasta los extremos de la célula para medidas de flujo electroosmótico.

El método operativo a seguir para determinar los valores de potencial de flujo es el siguiente: La membrana previamente preparada, se introduce en la célula con unos émbolos de nylon y se coloca en la parte central. Después, se introducen los electrodos que se colocan en contacto con las superficies de la membrana y se llena la célula con la disolución a medir. Una vez fijada la célula a los recipientes (B) del dispositivo de medida, se añade el resto de la disolución hasta la mitad de dichos recipientes. Gracias a la botella de nitrógeno (E) y a la adecuada posición del sistema de electroválvulas se establece una presión en uno de los recipientes, y por tanto, una diferencia de presión a ambos lados de la membrana; esta diferencia de presión,

que se mantiene constante y se detecta en el manómetro (D), hace circular el líquido de izquierda a derecha y luego de derecha a izquierda. Cuando los niveles del líquido en los dos recipientes son iguales se anota la presión, ΔP , la diferencia de potencial, $\Delta\phi_s$, entre los electrodos y mediante el interruptor de expansión se descomprime el sistema anotándose, en el equilibrio, la diferencia de potencial $\Delta\phi_e$ que existe entre los electrodos cuando el líquido no circula a través de la membrana. Este proceso se repite hasta llegar a presiones más bajas (p.e. 2 cm Hg) y así se puede obtener la dependencia entre $\Delta\phi_f$ e ΔP . Antes de sacar el líquido para medir su conductividad eléctrica, se mide la resistencia eléctrica del diafragma poroso.

La posibilidad que suministra este dispositivo de medir $\Delta\phi_f$ en los dos sentidos de paso del líquido, nos proporciona información sobre la isotropía o anisotropía de la membrana heterogéneas, cuestión que como sabemos es fundamental para fijar el carácter tensorial de los coeficientes fenomenológicos. Esta posibilidad nos permite seleccionar las membranas que utilizaremos en nuestro trabajo, asegurándonos de su carácter isótropo.

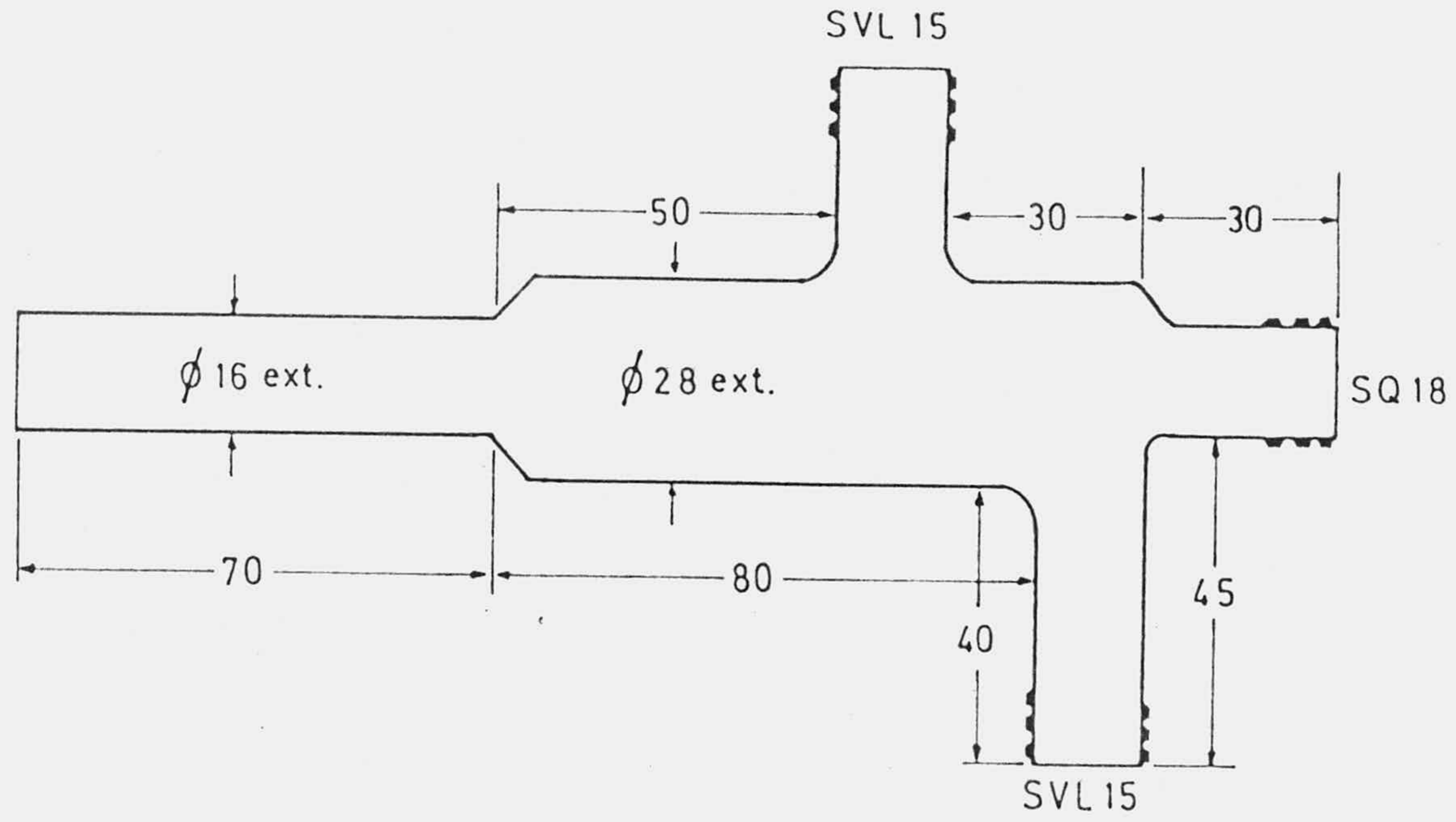
II.4.- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y METODO DE MEDIDA DE LA PERMEABILIDAD HIDRODINAMICA.

El dispositivo utilizado en la medida del flujo hidrodinámico es esencialmente idéntico al descrito por Hidalgo-Alvarez (1979). El dispositivo consta de:

- Frasco de Mariotte.
- Accesorio B (Figura II.3).



FIGURA II.3



ESCALA 1:1
COTAS EN mm

ACCESORIO - 8 -

- Tubo calibrado (medidor del flujo de volumen).
- Célula de electrodos móviles.
- Sonda termométrica o célula de conductividades.

Un esquema global del dispositivo puede verse en la Figura II.4. La disposición de los elementos citados es la siguiente: En una de las tubuladuras extremas de la célula (SVL-22) se coloca el frasco de Mariotte (A), el cual lleva en su parte inferior una llave Quickfit THI/10 y en su parte inferior un tubo con un codo de 90° en su extremo inferior, que nos asegura la constancia del flujo de líquido, al evitar las fluctuaciones de presión debidas a la discontinuidad en la salida de las burbujas de aire.

En el otro extremo de la célula se coloca el accesorio B. En su tubuladura más alta se coloca un tubo calibrado mediante una junta roscada SVL-15, que nos permite medir el flujo de volumen. En la tubuladura más baja (SVL-15) se incorpora una llave (C) que permite regular la posición del menisco dentro del tubo calibrado. En la parte superior del accesorio (B) puede colocarse, mediante una junta SQ-18, una sonda termométrica o bien una célula de conductividades.

Mediante el catetómetro nos aseguramos de la horizontalidad del tubo calibrado y fijamos como cero de presiones el punto medio de aquel.

Para el flujo hidrodinámico se mide a $\Delta\phi=0$, es decir, se cortocircuitan los electrodos. El método operativo de medida de la permeabilidad hidrodinámica, consiste en fijar una determinada presión ΔP y desplazar el menisco mediante la llave (C) hasta un extremo del tubo calibrado, dejando éste

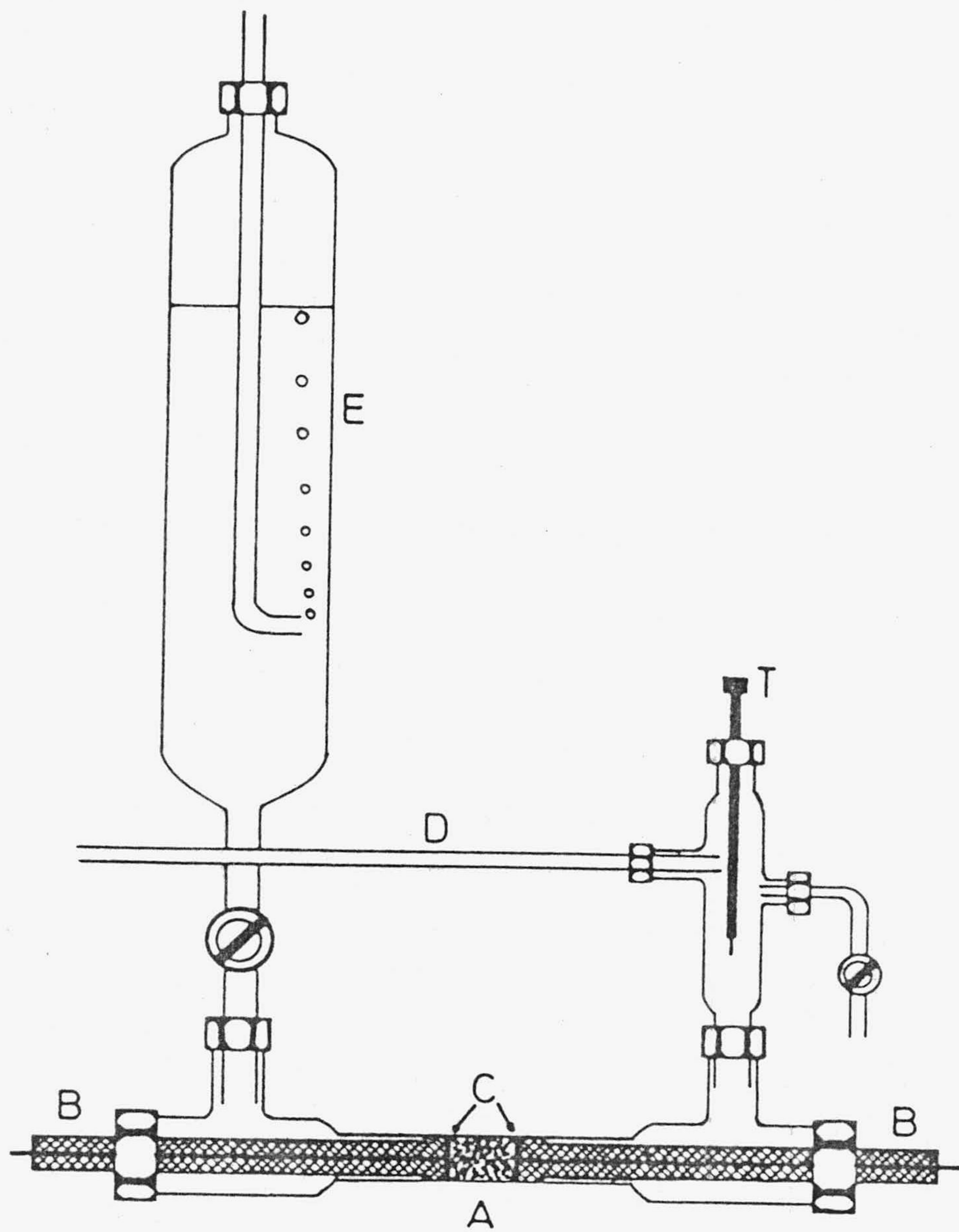


FIGURA II.4

vacio (el tubo calibrado habrá sido previamente acondicionado con el líquido que vaya a utilizarse, con el fin de que el menisco se desplace uniformemente en su interior). A continuación se abre la llave del tubo de Mariotte y se anota el tiempo que tarda el menisco en recorrer una distancia que equivale al volumen del tubo calibrado. Se repite esta operación el número adecuado de veces (dependiendo de la dispersión que resulte en la medida de tiempos). Variando el nivel del tubo interior podemos obtener una representación del flujo cuando $\Delta\phi=0$, ($J_{\Delta\phi=0}$), en función de ΔP , y la pendiente nos informa del valor de la permeabilidad hidrodinámica, L_{11} .

II.5.- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y METODO DE MEDIDA DE LA PERMEABILIDAD ELECTROSMOTICA.

Los elementos que constituyen el dispositivo experimental de medida del flujo electrosmótico son los mismos que se citan en el apartado anterior. En esta serie de medidas los electrodos se separan de la superficie de la membrana y se colocan fuera del tubo central de la célula de medida, debajo del tubo de Mariotte y del accesorio (B). Esta separación de los electrodos de la superficie de la membrana permite que la situación de equilibrio pueda restablecerse fácilmente con sólo el paso de permeante.

El método de medida del flujo electrosmótico que hemos utilizado supone, por una parte, un método dinámico, es decir, el flujo producido por el paso de una corriente eléctrica no parte de una situación de reposo, sino que se opone al flujo hidrodinámico provocado por una diferencia de presión hidrostática (con ello desaparece la inercia

inicial). Por otra parte, es un método indirecto, puesto que es el flujo total (hidrodinámico más electroosmótico) el que se mide directamente, y a partir de él se estima el flujo electroosmótico.

La metodología seguida es la siguiente: Se fija, con ayuda del tubo de Mariotte una diferencia de presión constante durante todo el proceso y se establece una intensidad de corriente eléctrica de forma que, el flujo electroosmótico se oponga al flujo hidrodinámico (en nuestro caso, dado que las membranas son cambiadoras de cationes, el electrodo positivo se fija a la derecha de la célula, debajo del accesorio B). Se mide el flujo total, J_t , que será necesariamente menor que $J_{\Delta\phi=0}$, y a partir de su diferencia $J_{\Delta\phi=0} - J_t$, en función de la intensidad de corriente eléctrica, I , se obtiene la permeabilidad electroosmótica, $(J_{\Delta\phi=0} - J_t)/I$. Después de cada aplicación de corriente, se hace una medida de flujo a $\Delta\phi=0$ con vistas a restablecer una distribución homogénea de electrolito en el espacio comprendido entre la superficie de la membrana y el electrodo. Esta medida a $\Delta\phi=0$, disminuye la posible formación de capas límites en las proximidades de la superficie de la membrana. Dada la alta dilución de las concentraciones utilizadas en este trabajo, los tiempos de aplicación del potencial eléctrico no superaban en ningún caso los 40 segundos. En cambio, un tiempo mínimo de 2 minutos, se establecía entre dos medidas sucesivas de flujo electroosmótico. Este método de medida de flujo electroosmótico, aplicación e interrupción de la corriente, fue descrito por Lakshminarayanaiah y utilizado también por otros autores (Lakshminarayanaiah 1962, Carr y col. 1962, y Van der Put y Bijsterbosch 1981). Además, se ha comprobado

(Lakshminarayanaiah 1967) que la técnica de interrupción suministra valores similares que el método directo en la medida de la permeabilidad electroosmótica.

Durante todas las medidas realizadas de flujo electroosmótico, se controló la conductividad eléctrica del medio, así como el pH de la disolución recogida de una determinación a otra. Cuando estas magnitudes experimentaban variaciones superiores al 10% de sus valores iniciales, la medida se suspendía ya que, estas variaciones se interpretan como debidas a la aparición de efectos perturbadores tales como polarización de concentración, producción masiva de iones, etc. Esto solía ocurrir a intensidades relativamente altas, según las condiciones experimentales concretas de la experiencia. La aparición de estas situaciones, va acompañada por una brusca disminución en la permeabilidad electroosmótica. Si después de varias pasadas de fluido a través de la membrana, con $\Delta\phi=0$, al aplicar la intensidad de corriente la situación anómala aparecía de nuevo, se interrumpía la experiencia.

En las medidas realizadas, la situación estacionaria se alcanza después de dos o tres medidas del flujo aplicando e interrumpiendo la corriente eléctrica. Una vez alcanzado un valor estacionario para la diferencia, $J_{\Delta\phi=0} - J_t$, la medida se repite el número adecuado de veces dependiendo de la dispersión de esa diferencia, pero siempre se han realizado un número mínimo de cuatro determinaciones. Aumentando paulatinamente la intensidad de corriente aplicada, podemos obtener la dependencia del flujo electroosmótico con la corriente o la diferencia de potencial aplicados.

En las medidas de flujo electroosmótico realizadas a lo largo de todo el trabajo, se han utilizado electrodos inertes de platino. Las reacciones que tienen lugar en una disolución acuosa, cuando se aplica una diferencia de potencial utilizando estos electrodos, son las siguientes (Helfferich 1962):



Por tanto, si se utiliza una membrana cambiadora de iones de tipo catiónico los iones H^+ producidos en el ánodo harán disminuir gradualmente la eficiencia de la corriente para el transporte electroosmótico de agua, y además, si la disolución utilizada posee un anión diferente al OH^- , se verá enrarecida por la producción de estos iones que tiene lugar en el cátodo. Para contrarrestar este efecto perturbador del ión OH^- , en este trabajo se han utilizado disoluciones de hidróxido sódico, NaOH . Por otro lado, siguiendo la sistemática utilizada por otros autores (Despic 1956), los electrodos fueron colocados de tal forma que los posibles gases que se formarían en los electrodos pudieran ser fácilmente desalojados; pero debe tenerse en cuenta que dadas las bajas intensidades de corriente utilizadas, esta aparición de gases sólo ocurrió en las medidas extremas de relativamente altas intensidades y concentraciones. En estos casos, los cambios de volumen que se producen en los electrodos fueron calculados. Por ejemplo, una de las intensidades máxima aplicada fue de 4 mA durante 30 segundos, el cambio de volumen producido por la reacción en el electrodo fue $1.12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$ de agua, y para este caso el flujo electroosmótico fue de $25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$. Como

puede observarse, el cambio de volumen provocado por la reacción del electrodo fue menor que un 5%, por lo que no se ha considerado esta contribución a lo largo del trabajo. Debe destacarse, que el ejemplo elegido es uno de aquellos en los que el cambio de volumen en los electrodos presentaba una mayor significación. La contribución del cambio de volumen debido a las reacciones en los electrodos, generalmente se ha despreciado, tanto con electrodos inertes (Hills y col. 1961, Winger y col. 1956) como con electrodos reversibles (Tombalakian 1968, Kumamoto y Kimizuka 1981).

Por otro lado, la producción de iones H^+ , que tiene lugar en el ánodo, en la mayoría de las experiencias es muy pequeña, ya que las intensidades de corriente son relativamente bajas, con tiempos de aplicación igualmente pequeños. La acumulación de este tipo de iones de una experiencia a otra, se intenta contrarrestar con el paso de fluido a $\Delta\phi=0$, pero, a mayores intensidades estos iones se vuelven decisivamente influyentes, ya que la mayor cantidad de éstos no se puede eliminar de la forma anterior. Llegada esta situación, la permeabilidad electroosmótica disminuye (baja la eficiencia en el transporte electroosmótico de agua) y se puede observar un aumento de la conductividad eléctrica y del pH de la disolución recogida, por lo que se finaliza la medida.

En las experiencias en las que el permeante es sólo agua, las intensidades de corriente son muy pequeñas y no se detecta evolución de gases. Además en este caso, son precisamente los iones H^+ y OH^- los que forman la disolución, por lo que a bajas intensidades, no hay enrarecimiento de ésta.

Un efecto que puede aparecer en estas condiciones es la disociación del agua. Simons (1979) estudió la disociación del agua (water splitting) en membranas cambiadoras de iones aniónicas y catiónicas. Este efecto aparecía fuertemente en membranas aniónicas, y se debe a que los grupos fijos, que suelen ser de amina cuaternaria, al paso de la corriente se convierten en grupos amonio alquil terciario. El origen de este efecto de disociación del agua permanece oscuro (Simons 1979). En cambio, este efecto no se manifiesta en membranas cambiadoras de iones catiónicas con grupos sulfónicos, si el sistema se mantiene suficientemente limpio. Dado que en nuestro caso se utilizó agua desionizada de conductividad eléctrica $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, y puesto que nuestras membranas son catiónicas con grupos sulfónicos fijos, es de esperar que este efecto no tenga lugar en las medidas realizadas en esas condiciones.

II.6.- PREPARACION DE LAS MEMBRANAS.

Las membranas cambiadoras de iones están constituidas por redes de polímeros que tienen anclados en su estructura grupos cargados positiva o negativamente. Si los grupos son negativos la membrana es selectiva de cationes, mientras que si son positivos es selectiva de aniones. El término selectividad se puede explicar de la siguiente forma: los contraiones (iones de signo opuesto al de los grupos iónicos fijos) tienen un número de transporte en la fase membrana que es más alto que el de los coiones (iones de igual signo a los grupos iónicos fijos), dado que la concentración de coiones es baja en la membrana como consecuencia de la exclusión Donnan. La electroneutralidad se mantiene

mediante los grupos fijos de la matriz del polímero.

En general las membranas cambiadoras de iones se clasifican en dos grandes grupos dependiendo de su estructura:

A) Membranas homogéneas; B) Membranas heterogéneas. Las membranas cambiadoras de iones homogéneas pueden definirse como aquellas en las que el componente cambiador de iones es una fase continua en la propia estructura de la membrana (Riande 1972). En general, estas membranas se pueden obtener por reacciones de polimerización, de condensación o, de adición.

Las membranas obtenidas por condensación suelen utilizar ácido fenolsulfónico (PSA) o formaldehído. Estas membranas se caracterizan por su alto contenido de agua, alta electroósmosis, baja concentración de grupos activos y baja resistencia eléctrica. Además, sus propiedades mecánicas son débiles, así como su selectividad a altas concentraciones.

Las membranas obtenidas por reacciones de polimerización de adición, suelen emplear ácido metacrílico y sus propiedades son similares a las obtenidas por condensación, aunque la mejora de una u otra propiedad depende de los polímeros empleados en la reacción de adición.

Las membranas cambiadoras de iones heterogéneas, son aquellas que contienen al menos dos fases en su propia estructura (Molau 1981). Existen varios tipos de membranas heterogéneas dependiendo del método seguido en su formación, y se suelen clasificar en 6 grupos (Riande 1972):

19) Membranas reforzadas.

- 29) Membranas hechas por tratamiento químico de una película.
- 39) Membranas preparadas por deposición de un polímero en el interior de una película.
- 49) Membranas formadas por injerto en la matriz del polímero.
- 59) Membranas interpoliméricas.
- 69) Membranas preparadas por tratamiento mecánico.

En el primer grupo se incluyen aquellas membranas en las que durante las reacciones de polimerización (condensación o adición) se añaden materiales que buscan mejorar las propiedades mecánicas de la membrana. Como reforzadores se han empleado generalmente, fibra de vidrio, polivinil cloruro (PVC), polipropileno, nylon, etc.

En el segundo grupo se encuentran aquellas membranas que para ser formadas parten de unos materiales que pueden ser fácilmente manufacturados en forma de láminas, a los que se les introducen los grupos iónicos en su estructura mediante las reacciones químicas indicadas en cada caso.

Las membranas incluidas en el tercer grupo, parten también de unas láminas de material que se sumergen en una disolución que contiene el monómero en cuestión, hinchándose de tal forma, que el monómero se introduce en el interior de la lámina donde se polimeriza.

El cuarto método de obtener membranas cambiadoras de iones

heterogéneas es, por injerto en una película o lámina de cadenas de polielectrolitos. Una reacción de injerto consiste en la creación de centros radicales en una matriz de polímero, capaces de alargarse o unirse a otras unidades de monómero.

Las membranas interpoliméricas, incluidas en el quinto grupo, se preparan disolviendo un polímero y un polielectrolito en el mismo disolvente o en una mezcla de disolventes. A continuación se moldea y se evapora el disolvente.

En el último grupo, las membranas preparadas por métodos mecánicos, generalmente se forman mezclando partículas de resina cambiadora de iones con un termoplástico o adhesivo. La membrana se forma cuando la mezcla se comprime a altas temperaturas. Estas membranas suelen poseer una baja conductividad eléctrica, ya que, el adhesivo suele ser un aislante, y también suelen ser más gruesas que las preparadas por otros métodos. Los adhesivos más ampliamente utilizados son polietileno, polivinil cloruro plastificado, polivinil acetal plastificado con un copolímero de 1-3 butadieno y acrilonitrilo, etc.

Más recientemente, se ha prestado un especial interés a las membranas que contienen sales orgánicas y óxidos metálicos como cambiadores iónicos. Las membranas preparadas con este tipo de componentes, suelen utilizar agentes inorgánicos como adhesivo, tales como silicato de sodio, cementos de aluminato de calcio, tetraetil ortosilicato y resinas de silicona. También se emplean adhesivos orgánicos como politetrafluoroetileno (PTFE) o

polivinilideno fluoruro. Sus características hacen que estas membranas sean útiles a altas temperaturas, precisamente donde los cambiadores de iones orgánicos se suelen degradar. Por otra parte las membranas inorgánicas son menos selectivas que las orgánicas.

Las membranas cambiadoras de iones utilizadas en este trabajo son heterogéneas y pertenecen al último de los grupos mencionados. Se forman por compresión de una mezcla de partículas de resina y de adhesivo. En este caso, el adhesivo utilizado es politetrafluoroetileno (PTFE) o Teflon, que al ser comprimido forma una pasta que se mantiene rígida sin necesidad de aplicar altas temperaturas. Esta propiedad del Teflon ha sido fundamental en su elección como adhesivo, ya que en la mayoría de los casos en que se construyen membranas cambiadoras de iones heterogéneas por compresión, se utilizan termoplásticos que requieren la aplicación de altas temperaturas, las cuales pueden provocar la degradación de las propiedades de las resinas. Dravnieks y Bregman (1961) emplearon el Teflon como adhesivo en la formación de membranas heterogéneas mediante alta compresión de una mezcla de $ZrO(H_2PO_4)_2$ y Teflon. Empleando resinas tipo Zeokarb y Amberlite IR100, Wyllie y Patnode (1950) formaron membranas cambiadoras de iones heterogéneas por compresión mecánica a altas temperaturas (150 °C) de mezclas de resina y adhesivo. El adhesivo utilizado fue metil-metacrilato y poliestireno. Posteriormente, utilizando resinas Amberlite IR100 e IR120, Wyllie y Kanaan (1954) formaron membranas heterogéneas usando como adhesivos poliestireno, Lucita, cera de parafina y Selectron 5001 (de la Pittsburgh Plate Glass Co.). Las patentes sobre membranas cambiadoras catiónicas y

aniónicas formadas mediante compresión a altas temperaturas se deben a Bodamer (1951, 1954).

En nuestro trabajo, la compresión de la mezcla resina-Teflon se realiza en la misma célula de medida mediante unos émbolos de nylon. La célula se coloca verticalmente y en el extremo del émbolo superior hay una plataforma que nos permite colocar distintos pesos para de esta forma modificar la presión de compactación de la membrana.

En este trabajo se han preparado membranas con distinta proporción resina-adhesivo. Las masas utilizadas en la realización de membranas con distinta composición son: 1/3, 1.5/2.5, 2/2, 2.5/1.5 gramos. Estas cantidades nos dan los siguientes contenidos porcentuales de Teflon: 75, 62.5, 50 y 37.5 %. Utilizando la proporción del 50%, pero pesando 1/1 ó 3/3 gramos, se pueden obtener membranas de igual composición pero diferente espesor. Las membranas hasta ahora mencionadas se formaron con partículas de resina Amberlite IR120. Si utilizamos resinas Amberlite IR112 o IR122, obtenemos membranas de igual composición pero con diferente grado de divinilbenceno. En todos los casos anteriores la presión de compactación fue la misma (176.9 Kp/cm²). Si modificamos la compresión, pero mantenemos constante la composición (50%), obtenemos membranas que llamaremos de diferente compacidad (75.8, 176.9, 252.7 Kp/cm²).

Las características particulares de cada una de las membranas que se han formado se muestran en la Tabla II.2. Los espesores de las membranas fueron determinados por un calibre dado su elevado espesor. Todas estas membranas se

TABLA II.2

Número membrana	Contenido Teflon (%)	Presión Compactación (Kp/cm ²)	Grado D.V.B. (%)	Espesor (cm)
1	75	176.9	8	0.900±0.005
2	62.5	176.9	8	0.980±0.005
3	50	176.9	8	0.985±0.005
4	37.5	176.9	8	1.005±0.005
5	50	176.9	8	0.510±0.005
6	50	176.9	8	1.500±0.005
7	50	75.8	8	1.040±0.005
8	50	252.7	8	0.900±0.005
9	50	176.9	10	0.920±0.005
10	50	176.9	4	1.100±0.005

utilizaron en experiencias en las que el agua era el permeante. En este caso el tratamiento previo a la realización de las experiencias fue el siguiente: Las membranas fueron equilibradas en disolución 1M de ClH durante 24 horas para asegurarnos de que los grupos iónicos de la resina están en la forma H^+ ; posteriormente fueron lavadas con agua desionizada hasta que el agua resultante era neutra y su conductividad era prácticamente constante. Antes de usarlas, las membranas estuvieron al menos una semana equilibradas con el permeante, que fue renovado para realizar la experiencia electrocinética.

Para realizar las experiencias con disoluciones acuosas de NaOH, se utilizaron las membranas de composición 50%, con una compacidad de 176.9 Kp/cm^2 , y estando formadas con resinas Amberlite IR112, IR120 e IR122. Los espesores de estas membranas son, respectivamente, 0.53, 0.51 y 0.48 cm. En los tres casos el tratamiento previo a la medida fue el siguiente: Las membranas fueron acondicionadas durante 24 horas en una disolución 1M de NaOH, con vistas a asegurarnos de su forma Na^+ . Posteriormente, con el fin de retirar los restos de NaOH que pudieran quedar dentro de la membrana, son lavadas con agua desionizada hasta que el agua resultante es neutra. Antes de su uso, las membranas se dejan al menos 24 horas con la disolución a utilizar, que es renovada para la medida.

En las medidas con distintas mezclas acetona-agua variando la concentración de urea, se utiliza una membrana cuya composición es del 62.5% en Teflon, con partículas de resina Amberlite IR120 y con una compacidad de 176.9 Kp/cm^2 . Su espesor fue de aproximadamente 1 cm, ya que, al cambiar

la composición de la mezcla, éste variaba a causa de que la membrana se hincha de diferente forma, según la composición de la mezcla. La membrana puesta en la forma H^+ se dejó durante 24 horas en la disolución de urea a medir. Previamente, para pasar de una mezcla a otra la membrana estuvo al menos una semana, equilibrándose con la mezcla que se iba a utilizar para realizar las medidas de potencial de flujo.

Para la determinación del contenido de agua de las membranas y, por tanto, de la fracción de volumen vacío o porosidad, las membranas fueron dejadas al menos una semana en el permeante de medida. Después de secarlas cuidadosamente con papel de filtro, fueron pesadas e introducidas en la estufa de vacío a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. Pasado este tiempo fueron de nuevo pesadas. La diferencia de peso nos da los gramos de agua que contenía la membrana, y la relación entre este peso y el de la membrana húmeda nos indica el contenido de agua de ésta, expresado en $\text{g H}_2\text{O/g memb.húmeda}$.

III. PARAMETROS ESTRUCTURALES Y PROPIEDADES DE PERMEACION
DE MEMBRANAS CAMBIADORAS DE IONES HETEROGENEAS.

III. PARAMETROS ESTRUCTURALES Y PROPIEDADES DE PERMEACION DE LAS MEMBRANAS.

INTRODUCCION.-

En membranas cambiadoras de iones heterogéneas, formadas por compresión de una mezcla de partículas de resina cambiadora de iones y de adhesivo, el efecto causado por este último resulta muy importante, ya que puede modificar considerablemente las propiedades de la resina (Wyllie y Kanaan 1954). Este efecto se debe posiblemente, a que cuando la membrana es sumergida en la disolución, el equilibrio de expansión de las partículas de resina se ve reducido por las limitaciones de espacio que impone el adhesivo. En consecuencia, otra de las ventajas que comporta el uso de Teflon como elemento formador de la membrana heterogénea, es precisamente que, al no ser un plástico rígido, sino bastante deformable es muy probable que modifique muy poco las propiedades características del cambiador iónico. El objetivo básico de este capítulo es comprobar si efectivamente ésto es así, o si por el contrario el Teflon es un elemento importante en las propiedades de la membrana heterogénea formada con él. El escaso número de trabajos que han utilizado este adhesivo, justifica claramente el estudio que presentamos en este capítulo.

Para poder determinar con claridad las características de permeación de la membrana es necesario conocer lo mejor posible los detalles estructurales propios de ésta, como

son, la fracción de volumen vacío, la tortuosidad, el radio de poro equivalente y los factores de formación (Singh y col. 1980). En este capítulo presentamos un estudio sobre las características básicas (porosidad, factor de formación, tortuosidad y radio de poro) y de permeación de las membranas utilizadas, así como de su variación con la concentración de electrolito.

III.1.- CONTENIDO DE AGUA DE LAS MEMBRANAS: POROSIDAD.

Las membranas cambiadoras de iones son redes tridimensionales de polímeros entrelazados que contienen un número de grupos iónicos fijos y, una considerable cantidad de agua que depende en gran medida del grado de entrecruzamiento de las cadenas de polímeros presentes. En el caso de m.c.i. heterogéneas y, en especial, para las formadas por compresión de un adhesivo con el cambiador iónico la cantidad de agua presente está determinada principalmente, según algunos autores (Lakshminarayanaiah 1967), por la proporción en que han sido combinados los dos componentes de la membrana.

El contenido de agua de una membrana, ϕ_w , se define como los gramos de agua que ésta contiene por cada gramo de membrana húmeda (consideraremos que una membrana está húmeda cuando se encuentra totalmente hinchada y, las fuerzas osmóticas son contrarrestadas por las fuerzas elásticas que ejerce la matriz de la membrana). El contenido de agua es uno de los parámetros que controlan las propiedades de transporte de la membrana (Lakshminarayanaiah

1967). Por esta razón, parece interesante determinar este parámetro en membranas con diferentes características estructurales, y analizar si los diferentes comportamientos que estas membranas presentan en el transporte de líquidos a su través, se pueden explicar en base al diferente contenido en agua y, a la influencia que sobre este parámetro ejerce la concentración de la disolución externa a la membrana.

En el apartado II.6 hemos numerado las membranas según sus características, y este número nos servirá a partir de ahora para reconocerlas a cada una de ellas.

En la Tabla III.1 presentamos los contenidos de agua de las membranas con diferentes características tanto geométricas como estructurales. Como puede observarse en dicha Tabla, el contenido de agua aumenta al incrementarse la proporción de resina en la membrana, siendo prácticamente constante para membranas de diferente espesor. Dado el carácter hidrófobo del Teflon y el carácter hidrofílico del cambiador iónico este resultado es lógico.

Para igual proporción de adhesivo-resina, el contenido de agua disminuye para las membranas que se formaron con una mayor presión de compactación. Esto nos indica que, cuanto mayor es la presión ejercida para la formación de la membrana más rigidez adquiere la pasta de Teflon que se forma y, por tanto, más dificultades tiene el cambiador iónico para su completo hinchado.

Para las membranas cambiadoras de iones homogéneas, un factor que influye de manera importante sobre ϕ_w , es su

TABLA III.1

<u>Número membrana</u>	ϕ_w <u>(g H₂O/g memb.h.)</u>	ϵ <hr/>	$\bar{K} \cdot 10^6$ <u>($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)</u>
1	19.6±0.1	0.21±0.01	0.31±0.02
2	26.5±0.1	0.29±0.01	7.5±0.8
3	33.7±0.1	0.38±0.01	29±1
4	40.0±0.1	0.45±0.01	95±14
5	33.3±0.1	0.37±0.01	7.9±0.8
6	32.5±0.1	0.36±0.01	25±4
7	36.7±0.1	0.42±0.01	20±5
8	28.2±0.1	0.31±0.01	53±5
9	31.2±0.1	0.36±0.01	19±5
10	46.1±0.1	0.54±0.01	76±7

grado de entrecruzamiento o grado de divinilbenceno. En nuestro caso, como puede observarse de nuevo en la Tabla III.1, las membranas heterogéneas se ven, así mismo, muy influenciadas por el grado de D.V.B. de la resina, y así, se ha encontrado un fuerte aumento del ϕ_w al disminuir este porcentaje. Teniendo en cuenta este resultado, podemos deducir que el adhesivo utilizado no enmascara las propiedades específicas de la resina cambiadora de iones. En este sentido puede decirse que el Teflon presenta algunas de las características que debe tener un adhesivo ideal.

Cuando se forma una m.c.i. heterogénea, el adhesivo ideal será aquel que ocupando los huecos que aparecen entre las partículas de resina, no impida sin embargo, el contacto entre ellas, es decir, sin encapsular a las partículas de resina. Hale y McCauley (1961) trabajando con una membrana heterogénea encontraron que para una atmósfera con el 75% de humedad relativa, existía una relación lineal entre el contenido de agua de la membrana y el contenido de resina en ésta. Estos autores interpretaron esta dependencia lineal como debida a la no existencia, por parte del adhesivo (en este caso polietileno) de ningún impedimento para el hinchamiento de la resina, de forma que toda ella era accesible al vapor de agua.

En nuestras m.c.i. se ha encontrado una relación de la forma $\phi_w = 0.55X + 0.06$ con un coeficiente de correlación $r=0.9997$, y donde X es el porcentaje de resina en la membrana. Es evidente, por tanto, que también en nuestro caso existe una relación lineal entre el contenido de agua de la membrana y la proporción de resina en la misma.

A la vista de ésto puede deducirse que, las partículas de resinas cambiadoras de iones no sufren encapsulamiento en las membranas heterogéneas utilizadas en este trabajo y, en consecuencia, todas las partículas de resina serán accesibles al permeante.

Dado que, el contenido de agua de las partículas de resina está comprendido entre un 44 y un 48%, cabría esperar que la pendiente de la relación $\phi_w - X$ estuviera comprendida entre esos valores. El resultado obtenido de 0.55, superior al previsto, nos indica que una parte del agua absorbida por la membrana no pertenece al hinchado del cambiador iónico. Esta proporción de agua será probablemente la que ocupa los intersticios de la membrana, los cuales aparecen cuando las partículas de resina aumentan de volumen al hincharse. Por lo tanto, se puede afirmar que el volumen intersticial de las membranas estará comprendido, aproximadamente, entre un 7 y un 11% del volumen total ocupado por la membrana. Hale y McCauley, encontraron que el volumen intersticial de sus membranas variaba entre un 2 y un 14% del volumen total.

En conclusión puede indicarse que el contenido de agua de la membrana se debe fundamentalmente al agua absorbida por la resina y en una pequeña parte a la contenida en los intersticios de la membrana.

Los valores obtenidos aquí para el contenido de agua están comprendidos entre un 19.6 y un 46.1 (g H₂O/g membrana húmeda), es decir, en todos los casos superan el valor del 14%, que generalmente, se acepta como valor límite para las membranas con bajo contenido en agua.

Como ha indicado Lakshminarayanaiah (1969), las membranas con un alto contenido en agua suelen tener un comportamiento anormal, dando a bajas intensidades de corriente valores excepcionalmente grandes del flujo electroosmótico. Como más adelante se observará, este hecho ocurre con algunas de las membranas utilizadas en este trabajo.

Un parámetro que nos permite estimar el volumen vacío que hay dentro de la membrana es la porosidad o fracción de volumen vacío, ϵ . Este parámetro puede calcularse mediante la expresión:

$$\epsilon = (P_h - P_s) / Sl\rho_a \quad (\text{III.1})$$

siendo ρ_a la densidad del agua, S y l la superficie y la longitud de la membrana, y P_h y P_s los pesos de la membrana húmeda y seca. En las condiciones experimentales de nuestro trabajo, la superficie de la membrana es siempre la misma (3.8013 cm^2) y la densidad del agua a 20°C es 0.9982 g/cm^3 .

Los valores de la porosidad obtenidos para las membranas de diferentes características estructurales, se muestran en la tercera columna de la Tabla III.1. En ésta se puede observar que la porosidad varía de una forma muy similar a como lo hace ϕ_w . Esta similitud en la variación de los dos parámetros se debe a que ambos se refieren a la proporción de agua que hay contenida en la membrana; pero mientras ϕ_w se refiere a una proporción en peso (peso H_2O / peso membrana), ϵ se refiere a una proporción en volumen (volumen H_2O / volumen membrana). Por tanto, la diferencia entre estas dos cantidades dependerá fundamentalmente de

la densidad de la membrana. Por otro lado, es conveniente conocer la porosidad o fracción de volumen vacío, ya que, en la mayor parte de las expresiones en las que se requiere el conocimiento de la proporción que hay entre la cantidad de agua y la membrana se utiliza la fracción de volumen vacío.

El conocimiento del volumen intersticial existente en las membranas heterogéneas, que se han sumergido en agua o en una disolución de electrolito, tiene una gran importancia en la determinación del mecanismo de transporte a través de la membrana. La aparición de este volumen intersticial dá lugar a un segundo camino para el transporte de iones y agua (Gregor 1958). El primer camino que se considera en una m.c.i. heterogénea es el que tiene lugar a través de las propias partículas de resina y de sus puntos de contacto. Este paso, tendrá una alta selectividad iónica y una alta conductividad eléctrica debido a los grupos iónicos que están fijos en la resina; pero por contra, tendrá una baja permeabilidad hidrodinámica.

El segundo camino, tiene lugar a través de la película de agua que se forma entre las partículas de resina hidrofílicas y la región hidrofóbica que las rodea. Este paso tendrá una baja selectividad y una alta resistencia eléctrica, puesto que, no habrá prácticamente grupos iónicos fijos, teniendo en cambio una alta permeabilidad hidrodinámica. De esta forma, según que camino sea el predominante el mecanismo de transporte será distinto. Así, las membranas con bajos valores de porosidad transportarán la carga eléctrica, principalmente, a través de los lugares de intercambio iónico, que constituyen el

paso de alta selectividad (Jain y col. 1982), y viceversa, las membranas de alta porosidad transportarán la corriente principalmente a través de la película de líquido que forma el paso de baja selectividad. Luego, entre la selectividad de una membrana y sus propiedades de hinchado (swelling effect) parece existir una relación inversa (González-Caballero y de las Nieves 1983), es decir, a mayor hinchado menor selectividad. Esto, nos permitirá clasificar a las membranas según su selectividad al transporte iónico. En nuestro caso, para membranas con diferente compacidad, puede establecerse una selectividad en el orden, $8 > 3 > 7$, y para membranas con diferente grado de D.V.B. el orden sería, $9 > 3 > 10$.

Hasta ahora, hemos analizado como varía el contenido de agua y la porosidad para membranas con distintas características, pero es conocido que estos parámetros pueden depender de la concentración de la disolución externa a la membrana (Lakshminarayanaiah 1967, Tasaka y col. 1982, Kumamoto y Kimizuka 1981). Por ejemplo, para membranas formadas por copolimerización de ácido metacrílico con dimetacrilato de etilen-glicol, la fracción de volumen de material orgánico aumentaba al hacerlo la concentración de hidróxido sódico (Despic 1956), es decir, al aumentar la concentración de NaOH disminuía la fracción de volumen vacío y por tanto, el contenido de agua de la membrana. Más recientemente, se ha encontrado (Seko y col. 1982) que para membranas cambiadoras de iones débiles, o sea, con grupos fijos de ácido carboxílico, el contenido de agua disminuía fuertemente con la concentración de NaOH (en un intervalo de concentración de 0 a 10M de este electrolito). En este caso, las membranas se preparaban por

copolimerización de tetrafluoroetileno con un monómero éter fluorovinil que contenía ácido carboxílico. Por contra, con membranas cuya matriz es de collodion, se ha encontrado (Tasaka y col. 1982) que al aumentar la concentración de electrolito, entre 10^{-4} y 10^{-1} M de ClNa, ClLi y ClK, las cadenas de poliestireno sulfonatado se encogen, aumentando la fracción de volumen vacío. Este comportamiento relativamente extraño de esta membrana, implicaba un aumento de la permeabilidad hidrodinámica al aumentar la concentración. También recientemente, para membranas de ácido poliestireno sulfónico en la forma Ba^{2+} , Kumamoto y Kimizuka (1981) encontraron que a concentraciones menores de, aproximadamente $5 \cdot 10^{-1}$ M, el contenido de agua de la membrana se mantenía constante, pero a mayores concentraciones este parámetro disminuía.

En nuestro caso, hemos analizado la variación de ϕ_w y ϵ con la concentración de NaOH para tres membranas formadas con resinas IR112, IR120 e IR122, con igual composición y con idéntica presión de compactación. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas III.2, III.3, y III.4.

Podemos observar que, la porosidad y el contenido de agua son bastante diferentes de una membrana a otra (como era de esperar al ser distinto el grado de divinilbenceno), pero ϕ_w y ϵ , para cada membrana prácticamente no varían con la concentración de electrolito. Parece por tanto, que las propiedades de hinchado de las membranas utilizadas en este trabajo, dentro del rango de concentración estudiado, son independientes de la concentración de la disolución externa. De este resultado, cabe deducir lógicamente, que todos aquellos parámetros geométricos y de permeación de

TABLA III.2

C (M)	ϕ_w (g H ₂ O/g memb.h.)	ϵ	$\bar{K} \cdot 10^6$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
10^{-6}	42.8 ± 0.1	0.47 ± 0.01	13 ± 4
10^{-5}	41.4 ± 0.1	0.46 ± 0.01	21 ± 2
$5 \cdot 10^{-5}$	41.6 ± 0.1	0.46 ± 0.01	28 ± 4
10^{-4}	39.4 ± 0.1	0.42 ± 0.01	33 ± 6
$5 \cdot 10^{-4}$	41.2 ± 0.1	0.45 ± 0.01	141 ± 10
10^{-3}	40.1 ± 0.1	0.44 ± 0.01	166 ± 14

TABLA III.3

C (M)	ϕ_w (g H ₂ O/ g memb.h.)	ϵ	$\bar{\kappa} \cdot 10^6$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
10^{-6}	35.4 ± 0.1	0.38 ± 0.01	5.2 ± 0.5
10^{-5}	34.1 ± 0.1	0.38 ± 0.01	6.0 ± 0.7
$5 \cdot 10^{-5}$	34.5 ± 0.1	0.38 ± 0.01	10 ± 2
10^{-4}	34.2 ± 0.1	0.37 ± 0.01	22 ± 3
$5 \cdot 10^{-4}$	33.7 ± 0.1	0.37 ± 0.01	60 ± 8
10^{-3}	33.5 ± 0.1	0.37 ± 0.01	107 ± 9

TABLA III.4

$C(M)$	ϕ_w (g H ₂ O/g memb.h.)	ϵ	$\bar{K} \cdot 10^6$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
10^{-6}	28.4 ± 0.1	0.28 ± 0.01	2.5 ± 0.4
10^{-5}	28.3 ± 0.1	0.27 ± 0.01	2.8 ± 0.4
$5 \cdot 10^{-5}$	28.0 ± 0.1	0.25 ± 0.01	4.7 ± 0.7
10^{-4}	28.2 ± 0.1	0.25 ± 0.01	10 ± 1
$5 \cdot 10^{-4}$	27.8 ± 0.1	0.28 ± 0.01	38 ± 6
10^{-3}	26.9 ± 0.1	0.26 ± 0.01	74 ± 8

la membrana que dependan esencialmente de ϕ_w o de ϵ , serán prácticamente independientes de la concentración de electrolito y tendrán un valor casi constante para cada membrana.

Según los valores de ϕ_w y ϵ obtenidos para cada membrana, cabe esperar que la formada con resina IR122, sea la más selectiva, mientras que la IR112 será la menos selectiva. Esto es así, porque los valores de porosidad y contenido de agua para la membrana IR112 son los más altos y por tanto, el camino más utilizado para el transporte de carga será el menos selectivo y de más alta permeabilidad hidrodinámica. En cambio, las membranas formadas con resina IR122 presentan valores de contenido de agua y porosidad más pequeños y, en consecuencia, para esta membrana el camino seguido para el transporte será, principalmente, el de mayor selectividad y más baja permeabilidad hidrodinámica.

III.2.- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA. CONDUCTIVIDAD SUPERFICIAL.

Cuando a una suspensión de partículas coloidales situadas entre un par de electrodos plano-paralelos se le aplica una diferencia de potencial eléctrico, $\Delta\phi$, se establece una corriente eléctrica, I , que es directamente proporcional a la diferencia de potencial aplicada. Al factor de proporcionalidad entre $\Delta\phi$ e I , para unos electrodos de área unidad y separados una distancia también unidad, se le conoce con el nombre de conductancia eléctrica específica de la suspensión. Si los electrodos tienen un área S y la distancia entre ellos es l , la conductancia eléctrica específica, \bar{K} , vendrá dada por la expresión:

$$\bar{K} = I l / \Delta\phi S \quad (\text{III.2})$$

Esta magnitud, \bar{K} , también conocida como conductividad eléctrica, es una característica macroscópica de las propiedades conductoras de una suspensión, análoga a la conductividad eléctrica, K , de una disolución de electrolito.

Un medio poroso en equilibrio con una disolución puede considerarse como una dispersión concentrada de partículas en dicha disolución (Van der Put y Bijsterbosch 1980). Este sería el caso de las membranas porosas utilizadas en este trabajo. En consecuencia, para medios o membranas porosas resulta importante determinar su conductividad eléctrica con el objeto de caracterizar estos sistemas desde un punto de vista eléctrico.

Por esta razón, se ha medido la resistencia eléctrica (cuya inversa coincide con el coeficiente fenomenológico

L_{22}) para cada una de las membranas y, sus conductividades eléctricas se obtuvieron mediante la ecuación (III.2), teniendo en cuenta que, la distancia entre los electrodos y la superficie de éstos coinciden con el espesor y la superficie de cada membrana.

La influencia de las características estructurales de las membranas sobre la conductividad eléctrica, se puede observar en la cuarta columna de la Tabla III.1. de forma que la conductividad aumenta fuertemente al incrementarse el porcentaje de resina en la membrana. Esto era de esperar pues, mientras el Teflon es un material fuertemente dieléctrico, las partículas de resina tienen grupos iónicos fijos, los cuales lógicamente, hacen que la membrana sea más conductora.

Para las membranas hechas con resinas de diferente grado de D.V.B. (membranas 9,3,10), se puede observar que la conductividad eléctrica disminuye al aumentar el porcentaje de divinilbenceno en la resina. Esta tendencia resulta consistente con el aumento en el contenido de agua y en la porosidad de la membrana. Resultados similares a estos fueron obtenidos por Hale y McCauley (1961) para membranas de distinto contenido de resina y diferente grado de D.V.B.

También se ha encontrado que la conductividad eléctrica aumenta cuando la membrana tiene mayor compacidad (membranas 7,3,8 de la Tabla III.1), es decir, cuando en su formación se aplica una mayor presión de compactación. El hecho que tal vez puede explicar este comportamiento es que la pérdida de agua asociada con la compresión de la membrana, supone por otro lado, un mayor contacto entre las partículas

de resina, lo cual origina que la membrana tenga una conductividad eléctrica más alta (González-Caballero y de las Nieves 1983).

Al igual que se hizo con las membranas de distintas características estructurales, se han medido las conductividades eléctricas de las membranas IR112, IR120 e IR122 a distintas concentraciones de electrolito (en este caso NaOH). Los resultados obtenidos se muestran, respectivamente, en las Tablas III.2, III.3 y III.4.

En estas Tablas se puede observar, como es evidente, un aumento de la conductividad eléctrica de la membrana conforme aumenta la concentración de NaOH en la disolución. Al comparar las conductividades de las tres membranas se observa que al igual que ocurría con las membranas de distintas características, la conductividad desciende de una membrana a otra conforme aumenta el grado de D.V.B. de la resina con que se formó la membrana. Es decir, para cualquier concentración $K_{IR112} > K_{IR120} > K_{IR122}$.

Hasta ahora, han sido muy escasos los trabajos en los que se ha estudiado la influencia de la conductividad superficial en membranas cambiadoras de iones y, en aquellos en los que se ha considerado su influencia - ha resultado ser despreciable comparada con la conductividad del permeante (Shabd y col. 1982). Generalmente, estos estudios se han realizado con diafragmas porosos constituidos por partículas esféricas monodispersas de vidrio o de poliestireno (Dukhin y Derjaguin 1974). Por otro lado, no hemos encontrado en la literatura ningún

trabajo que estudie la variación de la conductividad superficial con las características estructurales de la membrana cambiadora de iones. De igual forma, aunque se han estudiado con capilares de vidrio (Rutgers 1940) y diafragmas de poliestireno (Van der Put y Bijsterbosch 1982) las variaciones de la conductividad superficial con la concentración de electrolito, tampoco se ha realizado este tipo de trabajo con membranas cambiadoras de iones heterogéneas.

Dada la importancia de este factor sobre las propiedades eléctricas y electrocinéticas de las membranas, parece conveniente su estudio para las membranas analizadas en este trabajo, así como, su variación con la concentración de electrolito.

En sistemas heterogéneos el transporte de electricidad se puede realizar mediante conducción electrónica o conducción iónica. En el caso especial de un medio poroso saturado con un electrolito, la conducción será iónica a través del líquido, y electrónica a través de la matriz sólida si ésta es conductora. La conducción superficial es una forma iónica especial de transporte de carga eléctrica, que ocurre en la interfase sólido-líquido (Pfannkuch 1972).

Una parte de la conductividad superficial se debe al exceso de iones que contiene la doble capa eléctrica con respecto al seno de la disolución de electrolito. La otra causa que contribuye a la conductividad superficial es el desplazamiento electroosmótico de las cargas libres de la doble capa eléctrica, que tiene lugar cuando un campo eléctrico es aplicado al sistema poroso (Overbeek 1952).

La primera expresión teórica para la conductividad superficial fue desarrollada por Bikerman (1940). El valor de K_s se obtiene conociendo las concentraciones y las movilidades de los iones de exceso en la doble capa, los cuales están distribuidos de una forma difusa de acuerdo con el modelo de Gouy-Chapman de la doble capa eléctrica. Esta ecuación puede expresarse para una superficie cargada negativamente como:

$$K_s = 1/F \{ \sigma_+ \lambda_+ - \sigma_- \lambda_- + \sigma_+ (2DRT/\eta z_+) - \sigma_- (2DRT/\eta z_-) \} \quad (\text{III.3})$$

donde σ_+ y σ_- son las densidades de carga de exceso debidas a los cationes y aniones, z_+ y z_- sus valencias respectivas y, λ_+ y λ_- sus conductividades equivalentes. En la ecuación (III.3) la constante dieléctrica está representada por D . Los primeros dos términos describen la contribución de la concentración de los iones de exceso al efecto de la conductividad superficial. Los dos últimos sumandos representan la contribución electroosmótica a K_s .

Para valores relativamente altos de κa ($\kappa a > 10$), siendo a el radio de poro y κ^{-1} la longitud de Debye o espesor de la doble capa, los componentes iónicos de carga, σ_{\pm} , pueden calcularse según la teoría de dobles capas planas. Si además, se supone que el potencial de la capa difusa, ψ_d , es igual que el potencial zeta y nos restringimos a sistemas que contienen un electrolito 1:1, la ecuación (III.3) se puede escribir en la forma (Van der Put y Bijsterbosch 1980):

$$K_s^{\sigma} = (2DRTC)^{1/2} / F \{ (\exp(-\bar{\zeta}/2) - 1) (\lambda_+ + (2DRT/\eta)) + (\exp(\bar{\zeta}/2) - 1) (\lambda_- + (2DRT/\eta)) \} \quad (\text{III.4})$$

donde C es la concentración de electrolito y $\bar{\zeta}$ es el "potencial adimensional" ($\bar{\zeta} = e\zeta/kT$).

Para estimar el valor de K_S según la ecuación (III.4), se ha supuesto que λ_+ y λ_- son idénticas. Estos cálculos se han realizado para la membrana IR120 a distintas concentraciones de NaOH. Para las concentraciones comprendidas entre 10^{-6} y 10^{-3} M de NaOH, los valores estimados para K_S (donde $K_S = K_S^\sigma \theta l / \pi r^2$) están comprendidos, respectivamente, entre $2.44 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $1.63 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Estos valores comparados con las conductividades de las disoluciones utilizadas, resultan algo más bajos, y en principio, los resultados teóricos nos indican que el efecto de la conductividad superficial debe tenerse en cuenta.

Con vistas a la comparación con los resultados teóricos, sería conveniente calcular experimentalmente la conductividad superficial. Cuando se trabaja con medios porosos o diafragmas cuya complejidad geométrica es considerable, la precisión de la determinación experimental de la conductividad superficial específica, K_S^σ , es baja. En este trabajo dada la dificultad de cálculo de esta magnitud, utilizaremos otra variable estrechamente asociada a ella y que resulta más fácil de medir. Esta variable es la conductividad del líquido que hay en los poros del diafragma, K_p (Dukhin y Derjaguin 1974).

La resistencia eléctrica del diafragma será proporcional a K_p y el coeficiente de proporcionalidad, C_d , depende solamente de la geometría del espacio de poro. Para el caso de capilares simples C_d sería la razón entre el área transversal del capilar y su longitud, pero para diafragmas

o membranas heterogéneas, la complejidad geométrica del medio poroso hace imposible este cálculo. El método que seguiremos en la determinación de C_d fue propuesto por Briggs (1928).

En general, y debido a la conductancia superficial, la conductividad del líquido en los poros del diafragma, K_p , excede a la conductividad en el seno del líquido, K . La diferencia entre estos dos valores será justamente lo que llamaremos conductividad superficial:

$$K_s = K_p - K \quad (\text{III.5})$$

Cuando se utiliza una concentración de electrolito suficientemente alta, K_o , el valor de K_s es mucho más bajo que K_p , es decir, se pueden igualar K_p y K_o . Midiendo la resistencia eléctrica del diafragma a esta concentración, R_o , podremos calcular C_d . Como la resistencia del diafragma, R_d , era proporcional a K_p , ahora $R_d = R_o$ y $K_p = K_o$, luego:

$$R_o = C_d / K_o \quad (\text{III.6})$$

Después de la determinación de la constante C_d se puede medir la resistencia de la membrana a cualquier concentración C , y podremos calcular K_p de la expresión:

$$K_p = K_o R_o / R_d(C) \quad (\text{III.7})$$

Conocido K_p , es inmediato determinar K_s sustituyendo en la ecuación (III.5):

$$K_s = (C_d / R_d(C)) - K \quad (\text{III.8})$$

En nuestro trabajo hemos determinado las constantes de la célula, C_d , midiendo la resistencia de las membranas en una disolución 0.1 N de ClH. A partir de C_d , se ha estimado el valor de la conductividad superficial en membranas de distintas características estructurales, midiendo su resistencia eléctrica cuando están equilibradas con agua. Los resultados encontrados para C_d y K_s se muestran en la Tabla III.5.

TABLA III.5

<u>Membrana</u>	<u>C_d (cm⁻¹)</u>	<u>$K_s \cdot 10^5$ (Ω^{-1} cm⁻¹)</u>
1	6.12	0.50
2	1.60	4.1
3	1.26	13.6
4	0.435	15.1
5	0.544	2.80
6	1.44	8.2
7	0.88	5.70
8	1.98	43.4
9	0.69	4.50
10	0.63	16.1

Puede observarse que en general la conductividad superficial comparada con el valor de K ($\sim 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) contribuye de una forma importante a la conductividad eléctrica de nuestras membranas.

En la Tabla III.5 puede comprobarse que K_s aumenta al incrementarse el contenido de resina de la membrana. Esto es debido al aumento de grupos funcionales fijos en la superficie interna de la membrana, lo que provoca una elevación de la concentración de iones en la interfase sólido-líquido. Resultados similares a estos han sido obtenidos por Lokhande y Salvi (1982) con fibras de celulosa.

También se puede comprobar que las membranas de mayor compacidad tienen una mayor conductividad superficial. Como se comprobará en un apartado posterior, el aumento de la presión de compactación cuando se forma la membrana se traduce en una disminución del radio de poro medio estimado. Este descenso en el radio de los poros de la membrana es lo que hace que la conductividad superficial aumente, ya que, K_s se incrementa fuertemente al disminuir el radio de los capilares (Dukhin y Derjaguin 1974, Rutgers y De Smet 1946).

Por otro lado, hemos obtenido que la conductividad superficial es mayor para membranas formadas con resinas de bajo grado de D.V.B. La explicación de este resultado puede encontrarse desde un doble punto de vista, por una parte al aumentar el entrecruzamiento de los polímeros que forman la matriz aumenta la cantidad de éstos en la resina, y ello provoca una disminución de la cantidad de agua que contiene

la membrana. Por otra parte dado que estos polímeros no son conductores, es de esperar una disminución en la conductividad de la matriz y una menor contribución de la conductividad superficial.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que, independientemente de las características estructurales las membranas utilizadas en este trabajo poseen una alta conductividad superficial, que deberá tenerse en cuenta cuando se realicen medidas de tipo eléctrico o electrocinético con estos sistemas.

Otro aspecto importante es determinar la variación de la conductividad superficial con la concentración de la disolución externa al diafragma o a la membrana. En este caso, el método seguido es el mismo que el descrito anteriormente para membranas con distintas características estructurales. La determinación de la constante de la célula, C_d , para cada una de las tres membranas utilizadas se realizó a una concentración 0.1 N de NaOH, puesto que las membranas se encontraban en la forma iónica Na^+ .

Conociendo C_d para cada membrana, se puede determinar la conductividad superficial de cada una de ellas a distintas concentraciones de NaOH en disolución acuosa, utilizando para ello la ecuación (III.8). Los valores determinados de K_s para las membranas IR112, IR120 e IR122, se muestran en la Tabla III.6. Los valores de la constante C_d fueron, 0.432, 0.758 y 0.937 cm^{-1} , respectivamente, para las membranas IR112, IR120 e IR122.

Como puede observarse en dicha Tabla, la conductividad

TABLA III.6

<u>C (M)</u>	$K_s \cdot 10^5 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$		
	<u>IR112</u>	<u>IR120</u>	<u>IR122</u>
10^{-6}	3.8	2.7	1.5
10^{-5}	6.1	3.1	1.7
$5 \cdot 10^{-5}$	8.0	5.2	2.7
10^{-4}	9.1	11.1	5.7
$5 \cdot 10^{-4}$	36.6	29.2	22.4
10^{-3}	41.4	50.6	42.1

superficial resulta ser, para casi todas las concentraciones, más alta en la membrana de menor grado de D.V.B. Esto concuerda con lo ya obtenido para membranas de distintas características, en las que se modificaba la resina utilizada.

Por otro lado, se ha obtenido un aumento de K_s conforme se incrementa la concentración de NaOH. Un resultado semejante se ha obtenido por Rutgers (1940) con capilares de vidrio. Este aumento de la conductividad superficial al aumentar la concentración es debido al incremento de iones en la interfase sólido-líquido, puesto que, aumenta el número de iones en la fase líquida.

Generalmente, se supone que la conductividad superficial es despreciable a altas concentraciones y, en un aparente contrasentido, observamos que K_s aumenta al hacerlo la concentración. Sin embargo, mientras que a disoluciones diluidas de NaOH la conductividad superficial ($K_s = 2.7 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) es nueve veces la conductividad de la disolución ($K = 0.3 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), para las disoluciones de 10^{-3} M de NaOH esa proporción disminuye hasta unas 4.5 veces. En consecuencia, cabe esperar que para disoluciones concentradas de electrolito la contribución de la conductividad superficial sea cada vez más pequeña frente a K.

Anteriormente, se han calculado los valores de la conductividad superficial según la ecuación de Bikerman, para la membrana IR120 a distintas concentraciones de NaOH. En este caso, se podía observar un aumento de los valores teóricos de K_s al aumentar la concentración, tendencia que coincide con los resultados experimentales obtenidos (ver

Tabla III.6). Por contra, los resultados experimentales son bastante mayores que los calculados teóricamente. Esta diferencia de los valores experimentales con los teóricos que suministra la ecuación de Bikerman, ha sido encontrada frecuentemente por diferentes autores con capilares de vidrio (Overbeek 1952).

Para las m.c.i. utilizadas en este trabajo, a parte de las aproximaciones inherentes a la ecuación de Bikerman, parece que la aproximación realizada de que $\lambda_+ = \lambda_-$, es en este caso difícil de admitir, ya que, las movilidades de los iones de signo opuesto en el interior de una membrana cambiadora de cationes son, lógicamente, diferentes dado el carácter selectivo de la membrana.

Como conclusión de este apartado, se puede añadir de nuevo, que la conductividad superficial es un factor importante para las membranas cambiadoras de iones heterogéneas que se han presentado, y por tanto deberá tenerse en cuenta en las medidas de transporte que se realicen con dichas membranas.

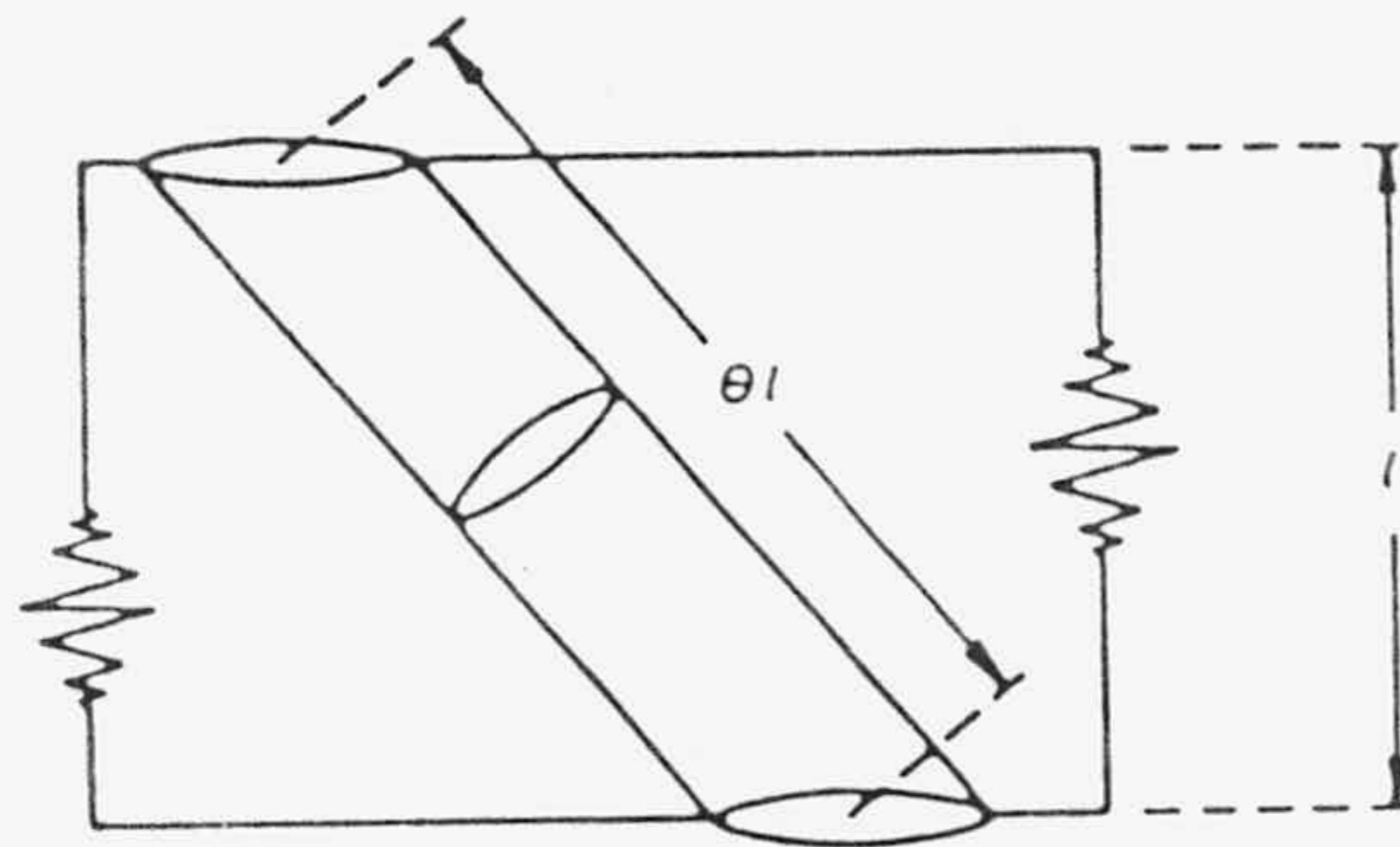
III.3.- TORTUOSIDAD.

La tortuosidad se define como el cociente entre la longitud real que recorre el líquido al atravesar la membrana y la distancia directa entre la entrada y la salida de aquella:

$$\theta = \frac{\text{longitud media de paso}}{\text{espesor de la membrana}} > 1$$

Esta definición implica la necesidad de que exista paso de líquido a través de la membrana; en este sentido puede decirse que es una definición cinemática de la tortuosidad (Scheidegger 1974).

Ahora bien, existen modelos geométricos representativos de lo que puede ser un poro tortuoso, así por ejemplo Mackie y Meares (1955) han considerado que el capilar puede presentar en la práctica una cierta inclinación respecto a la dirección del flujo, de tal manera que según el esquema, la tortuosidad sería ahora $\theta = l'/l$, o dicho de otra forma, la longitud efectiva al paso del flujo de líquido sería, θl .



Esta sería una definición puramente geométrica y en consecuencia, es independiente de que exista o no flujo de líquido a través de la membrana.

La tortuosidad puede obtenerse mediante determinaciones de conductividad eléctrica, pues se puede suponer en principio, que la membrana tendrá un número de canales para el transporte de carga que será semejante al que permite el flujo de masa (es decir, los canales formados por los capilares que constituyen el lecho poroso). Esta suposición, que presupone una igualdad entre lo que podemos llamar la tortuosidad hidráulica y la tortuosidad eléctrica, es generalmente aceptada (Archie 1942, Wyllie y Spangler 1952, Schopper 1966, y , Bitterlich y Wöbking 1970) y, en base a esta hipótesis es posible determinar la tortuosidad hidráulica mediante medidas de tipo eléctrico que ofrecen algunas ventajas desde el punto de vista operativo.

Si embargo, y a pesar de los anteriores argumentos, aunque el número de canales sea similar, existen importantes diferencias entre el transporte de carga y de masa, así por ejemplo, el flujo hidrodinámico depende, no solo de la sección transversal total de los canales sino también de su forma. Además, los fenómenos de conducción superficial en la doble capa eléctrica pueden resultar significativos (Pfannkuch 1972). Por estas razones, cabe pensar que la determinación de la tortuosidad mediante medidas de conductividades puede resultar errónea, cuando estos fenómenos perturbadores estén presentes.

Según han demostrado otros autores (Lee y col. 1976), la conductividad eléctrica de una membrana viene dada por:

$$\bar{K} = \{F(\bar{C}_+\bar{u}_+ + \bar{C}_-\bar{u}_-)(1-V_p)\} / \theta^2 \quad (\text{III.9})$$

donde F es la constante de Faraday, V_p es la fracción de

volumen ocupado por el material de la membrana, \bar{C}_+ y \bar{C}_- son las concentraciones de los iones respectivos dentro de la membrana y, \bar{u}_+ y \bar{u}_- sus movilidades reales en el interior de la membrana. El sumando que aparece en el 2º miembro de la ecuación (III.9) multiplicado por F, sería la conductividad de la disolución en el interior de la membrana: $K_i = F(\bar{C}_+\bar{u}_+ + \bar{C}_-\bar{u}_-)$. Si suponemos que la disolución tiene la misma conductividad eléctrica en el interior de la membrana que fuera de ella, es decir, si suponemos que las concentraciones y movilidades de los iones son iguales en el interior de la membrana que en la disolución libre, entonces se cumple que $K=K_i$, y la ecuación (III.9) se reduce a la expresión:

$$(K/\bar{K}) = \theta^2 / (1-V_p) \quad \text{(III.10)}$$

Utilizando esta ecuación se puede estimar la tortuosidad (θ), siendo necesario conocer únicamente la fracción de volumen de poro y el cociente entre las conductividades eléctricas de la membrana y de la disolución externa.

En la Tabla III.7 se muestran los valores obtenidos mediante la ecuación (III.10), para la tortuosidad de membranas de diferentes características estructurales. Puede observarse en dicha Tabla que los valores obtenidos para θ resultan ser, excepto para membrana número uno, menores que la unidad. Esto significaría que la longitud efectiva para el transporte de carga y de masa a través de la membrana es menor que el espesor de ésta; este resultado no es lógico. Como conclusión, puede decirse que la ecuación (III.10) no es válida para calcular la tortuosidad en los sistemas utilizados en este trabajo.

Las razones que explican este hecho son varias. Por una parte, y como ya dijimos anteriormente, si existe una importante contribución de la conducción superficial a la conductividad \bar{K} de la membrana, entonces la \bar{K} medida es mayor que la real de la membrana, y por lo tanto, en estas situaciones experimentales es de esperar que la tortuosidad determinada mediante la ecuación (III.10) sea menor que la que se obtendría si no hubiera conductividad superficial.

Como se demostró en el apartado anterior, las membranas heterogéneas utilizadas en este trabajo tienen una elevada conductividad superficial. Como consecuencia de esto, la hipótesis de partida utilizada para deducir la ecuación (III.10), consistente en considerar que el número de canales o pasos de flujo de carga y de fluido eran similares, no se cumple en este caso, pues, aparte de estos caminos para el transporte de carga aparece la conducción iónica a través de la interfase.

Por otro lado, es posible que la supuesta igualdad entre las concentraciones y movilidades de los iones en el interior de la membrana y en disolución libre no se verifique, y la simplificación de la ecuación (III.9) sea errónea. Esto es tanto más factible, por cuanto que nuestras membranas heterogéneas son cambiadoras de iones y los grupos iónicos fijos en la matriz de la membrana modifican la concentración y la movilidad de los iones con respecto a la disolución libre.

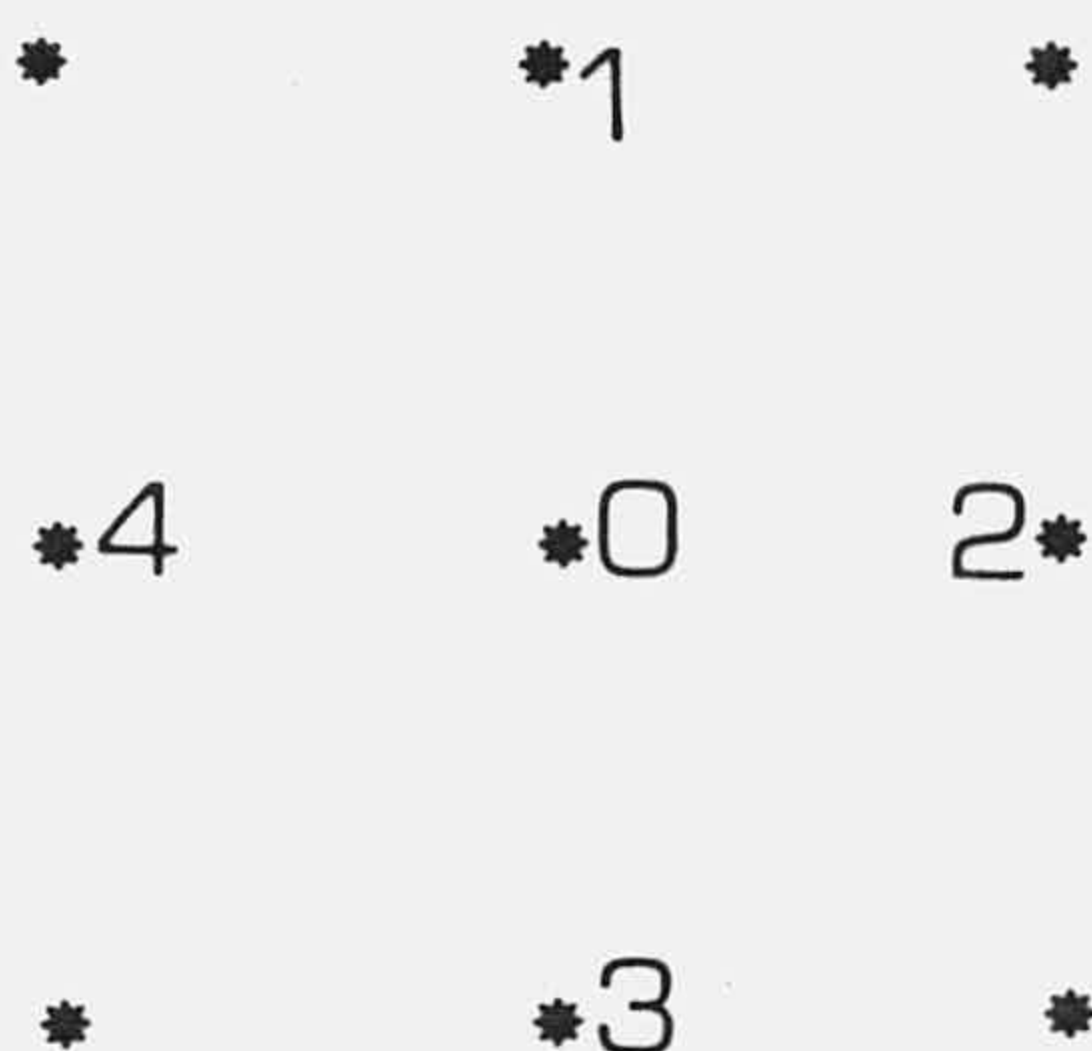
Mackie y Meares (1955) han deducido una ecuación que permite determinar la tortuosidad hidráulica, siendo



necesario únicamente conocer la fracción de volumen ocupada por los poros ($1-V_p$). En consecuencia, no hace falta determinar el verdadero valor de la conductividad de la membrana. Este método presenta la ventaja, respecto del anterior, de que se puede aplicar con notable éxito a sistemas en los que la conductividad superficial es importante. Este modelo fue desarrollado por los autores anteriores, para estudiar la difusión a través de una resina hinchada.

Mackie y Meares presuponen que la fase resina, compuesta por una serie de cadenas de polímeros, puede describirse como una red cúbica de número de coordinación 6 y, con un eje paralelo a la dirección de difusión. Cada sitio de la red puede ser ocupado por un enlace de una cadena de polímero, un ión hidratado o por un número de moléculas de agua. La fracción de lugares de la red ocupados por un enlace de la resina, es igual a la fracción de volumen de polímero, V_p , en la resina hinchada. Los sitios restantes, $1-V_p$, son útiles para la difusión de iones. Así, la posibilidad de que un ión situado en cualquier lugar de la red, no pueda saltar al punto más próximo en la dirección de difusión porque ese lugar está ocupado, es V_p . Para poder avanzar el ión bloqueado se moverá hacia el sitio más cercano que esté en su propio plano. Puesto que en este plano, no hay gradiente de potencial, el salto será al azar sobre los sitios desocupados. Habrá cuatro sitios a igual distancia del ión, de los que $4(1-V_p)$ no estarán ocupados por el polímero.

Supongamos que un ión bloqueado está ocupando el sitio inmediatamente anterior al sitio 0 del esquema siguiente.



Es razonable considerar, que como fracción media la mitad de los cuatro sitios más cercanos a 0 y en su mismo plano estarán ocupados por enlaces adyacentes de la misma cadena de polímero. De los restantes, una fracción V_p estará ocupada por enlaces de polímero que no están directamente conectados a la cadena de polímero que está sobre el 0. Por tanto, la posibilidad de que un ión colocado en el sitio 0 vaya sobre un sitio desocupado después de un salto lateral es $1 - \{1/2 + (1/2)V_p\}$ o sea, $1/2(1 - V_p)$. Así, una fracción de iones $V_p \{(1/2)(1 + V_p)\}$, requiere un segundo salto lateral antes de ser capaz de un movimiento directo. Igualmente, $V_p \{(1/2)(1 + V_p)\}^2$ requerirán un tercer salto, y así sucesivamente. Si λ es el espaciado de la red, para cada salto lateral el ión recorre una distancia extra λ . Suponiendo que δ es la distancia entre dos planos paralelos, para hacer δ/λ pasos directos, el camino total recorrido (δ') por un ión será:

$$\delta' = (\delta/\lambda)\lambda \{1 + V_p \sum_{n=0}^{\infty} |(1/2)(1 + V_p)|^n\} \quad \text{(III.11)}$$

Puesto que $(1/2)(1 + V_p) < 1$, podemos escribir:

$$\delta'/\delta = \theta = (1+V_p)/(1-V_p) \quad (\text{III.12})$$

Si tenemos en cuenta que $V_p=1-\epsilon$, siendo ϵ la fracción de volumen vacío o porosidad, la ecuación (III.12) puede escribirse en la forma:

$$\theta = (2 - \epsilon) / \epsilon \quad (\text{III.13})$$

Los valores de ϵ fueron mostrados en el primer apartado de este capítulo y, haciendo uso de estos resultados y mediante la ecuación (III.13), podemos calcular los valores de la tortuosidad para membranas de diferentes características estructurales. Los resultados obtenidos se muestran en la tercera columna de la Tabla III.7.

En dicha Tabla puede observarse que la tortuosidad disminuye al aumentar el contenido de resina en la membrana. Esto era de esperar puesto que, al aumentar el contenido de resina la membrana se hincha más, con lo que aumentan el número de poros y la anchura de éstos, resultando una menor obstrucción al paso de las moléculas de agua y de los iones.

Otro resultado que se puede observar en la Tabla III.7, es el aumento de la tortuosidad al aumentar la presión de compactación con la que se ha formado la membrana. Esta tendencia se debe a que al aumentar la compacidad de la membrana, el Teflon forma una pasta más rígida que evita que las partículas de resina se hinchen totalmente, y así los radios de los poros que se forman son menores que los que aparecerían cuando la compacidad de la membrana es menor y las resinas se hinchan en mayor medida. Esta

TABLA III.7

<u>Membrana</u>	<u>θ(III.10)</u>	<u>θ(III.13)</u>	<u>θ(III.14)</u>	<u>T_e</u>	<u>T_B</u>
1	1.42	8.52	4.76	6.07	2.18
2	0.45	5.90	3.45	1.76	1.86
3	0.31	4.26	2.63	1.86	1.62
4	0.21	3.44	2.22	0.74	1.49
5	0.42	4.41	2.70	1.50	1.64
6	0.35	4.56	2.78	1.31	1.67
7	0.36	3.76	2.38	1.35	1.54
8	0.19	5.45	3.23	2.59	1.79
9	0.40	4.56	2.78	1.03	1.67
10	0.17	2.70	1.85	1.18	1.36

disminución del radio de poro con la compacidad implica un aumento de la obstrucción y, por tanto, un aumento de la tortuosidad.

Para membranas formadas con resinas de diferente porcentaje de D.V.B. puede observarse (Tabla III.7) que la tortuosidad aumenta conforme se eleva el grado de D.V.B. El entrecruzamiento de las cadenas de polímero se incrementa al aumentar el grado de D.V.B., este hecho se refleja de forma directa en la mayor tortuosidad (obstrucción).

Otra conclusión que se puede obtener de la Tabla III.7, es la práctica independencia de la tortuosidad con respecto al espesor de la membrana, siempre que el resto de las características permanezcan invariables. Este resultado nos da idea de la reproducibilidad de la estructura interna de la membrana heterogénea, cuando la resina es la misma y la presión de compactación y la composición son idénticas.

En general, se puede observar que los valores de θ obtenidos mediante la ecuación (III.13) son bastante más grandes que los que resultan mediante la ecuación (III.10). Esto confirma la interpretación dada anteriormente. Cuando se determina la tortuosidad sin hacer uso de las medidas de conductividad eléctrica, se obtienen valores de θ mayores que 1, lo cual es coherente con la definición de la tortuosidad que suministra la relación $\theta = l'/l$.

Otra aproximación similar a la ecuación (III.12), consiste

en suponer que la fracción de iones capaces de moverse como si estuvieran en disolución libre, es decir, lo que denominaremos paso normal de iones, es $1-V_p$, y la fracción de iones que requiere un paso anormal, debido al bloqueamiento de los lugares de avance directo es V_p . La fracción de iones que requiere dos, tres o más pasos anormales antes de uno normal, será V_p^2 , V_p^3 , etc., de lo que se deduce (Lee y col. 1976) que:

$$\theta = 1 / (1 - V_p) \quad (\text{III.14})$$

Para comprender la diferencia entre la ecuación (III.12) y (III.14) se debe tener en cuenta que, mientras que en el modelo de Mackie y Meares se suponía que un ión que se había desplazado lateralmente, como consecuencia de que los sitios de avance directo o normal le estaban bloqueados, podía volver a encontrarse en la misma situación, viéndose de nuevo obligado a efectuar otro desplazamiento lateral, en el caso de la ecuación (III.14) no se tiene en cuenta la posibilidad de que ocurran sucesivos desplazamientos laterales.

Las tortuosidades que se obtendrían aplicando la ecuación (III.14) se muestran en la quinta columna de la Tabla III.7. Su tendencia de variación para las membranas con distintas características estructurales es similar a la encontrada con los valores que suministra la ecuación (III.13), y por tanto, pueden explicarse de igual manera a como se hizo antes. En general, los valores obtenidos mediante la ecuación (III.14) resultan menores que los obtenidos según la ecuación (III.13), pero siempre mayores que la unidad.

A la vista de estos resultados parece que, la no consideración de pasos laterales sucesivos (ecuación III.14) conlleva el que, como es lógico, la distancia efectiva recorrida por el permeante a lo largo de la membrana sea menor, resultando como puede verse en la Tabla III.7, que $\theta(\text{III.14}) < \theta(\text{III.13})$. A continuación, vamos a intentar aclarar cual es la ecuación que describe mejor la tortuosidad de las membranas que aquí presentamos.

Un posible método para establecer cual de las ecuaciones anteriores proporcionan un valor de la tortuosidad más próximo al valor real, es el que hace uso de los valores del coeficiente de difusión calculados por Mackay y Meares (1959). Estos autores calculaban el coeficiente de difusión iónica a través de la membrana haciendo uso de la ecuación:

$$\bar{D} = D_o \left| \frac{(1-V_p)}{(1+V_p)} \right|^2 = D (1/\theta)^2 \quad (\text{III.15})$$

es decir, conocido θ (ecuación III.12) y el coeficiente de difusión en disolución libre, D_o , se podría calcular el mismo coeficiente \bar{D} , pero del ión en la membrana. Para una membrana Zeokarb 315 y una disolución de ClNa, los citados autores encontraron que para el Na^+ el coeficiente de difusión calculado era siempre, para las disoluciones diluidas de ClNa ($C < 0.5 \text{ M}$) mayor que el \bar{D} medido experimentalmente.

De acuerdo con la ecuación (III.15), también es cierto que $\theta_{\text{exp}}^2 = D_o / \bar{D}_{\text{exp}}$ y que $\theta_{\text{cal}}^2 = D_o / \bar{D}_{\text{cal}}$. Como por otra parte resulta que $\bar{D}_{\text{cal}} > \bar{D}_{\text{exp}}$, esto implica que $\theta_{\text{exp}} > \theta_{\text{cal}}$, siendo $\theta_{\text{cal}} = \theta(\text{III.13})$, es decir, la tortuosidad calculada mediante

la ecuación (III.13). Teniendo en cuenta este resultado podemos concluir que, aquella ecuación de la tortuosidad (III.10, III.13 ó III.14) que proporcione un valor más alto de θ será la que se aproxime más a su verdadero valor. Puede observarse en la Tabla III.9 que por ejemplo, para la membrana formada con la resina IR120, $\theta(\text{III.13})=4.33$ y $\theta(\text{III.14})=2.67$, en consecuencia el valor de la tortuosidad más próximo al verdadero valor de θ , cuando el líquido permeante es una disolución de NaOH, debe ser el dado por la ecuación (III.13), que además en todos los casos estudiados es mayor que el $\theta(\text{III.14})$.

Diversos autores (Jakubovic y col. 1959, Despic y Hills 1957), han criticado el método propuesto por Mackay y Meares para calcular coeficientes de difusión, y que se ha utilizado aquí para discernir cual de los valores de θ obtenidos por las ecuaciones (III.10), (III.13) y (III.14) se aproxima más al θ real. Así por ejemplo Jakubovic y col. (1959) volvieron a encontrar que los valores de \bar{D} obtenidos mediante la ecuación (III.15) eran más altos que los coeficientes de difusión experimentales. Más aún, los valores experimentales mostraban un máximo al variar el contenido de agua en la membrana; este hecho fue atribuido a la emigración de los iones a lo largo de la cadena de polímero que forma parte de la resina. Este tipo de movimiento se produce evitando el rozamiento entre el ión en movimiento y las paredes del poro. En consecuencia, estos autores consideraron que la ecuación (III.15) proporcionaba valores de \bar{D} erróneos.

Despic y Hills (1957), introdujeron algunas correcciones a la función de Meares (ecuación III.15). Esencialmente,

consideraron que la viscosidad del líquido tenía valores diferentes en el seno del líquido y en el poro. De esta forma, la ecuación (III.15) se convertía en

$$\bar{D} = D_o (\eta/\bar{\eta}) \left| \frac{(1-V_p)}{(1+V_p)} \right|^2 \quad (\text{III.16})$$

pero incluso así, los valores de \bar{D} calculados eran superiores a los \bar{D} observados.

Con el fin de resolver las discrepancias observadas en la aplicación de la ecuación (III.15), Mackay (1960) sugirió que el uso de compuestos no-cargados y de volumen molecular pequeño proporcionaría valores calculados de \bar{D} similares a los \bar{D} observados. La justificación se encontraba en que, por ejemplo, las moléculas de agua al difundirse en la membrana solo estarían sometidas a la obstrucción que implica la existencia de una tortuosidad hidráulica, mientras que en la difusión de iones se debería incluir, además del impedimento que supone la existencia de canales tortuosos, las interacciones eléctricas de los iones en difusión con los grupos iónicos fijos de la resina. En consecuencia, si la suposición anterior fuera correcta, entonces $\theta = (D_o/\bar{D})^{1/2}$. Tomando un valor de $D_o = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($t = 25^\circ \text{C}$) y considerando valores de \bar{D} obtenidos por diferentes autores, Lee y col. (1976) han comprobado que las tortuosidades calculadas por la ecuación (III.15) coinciden muy aproximadamente con las experimentales ($\theta_{\text{exp}} = (D_o/\bar{D}_{\text{exp}})^{1/2}$) para todas aquellas resinas en que el componente de entrecruzamiento (cross-linked) es el sulfonato de poliestireno, mientras que para membranas tipo AMF (hechas de injertos de sulfonato de polietileno-poliestireno), los valores

experimentales de θ eran menores que los predichos por la ecuación (III.12) o (III.13) (Ferguson y col. 1972), y las membranas de celulosa mostraban una tendencia inversa a las anteriores.

En este trabajo no se han realizado medidas de difusión del agua, por lo que resulta difícil discernir cual de las dos tortuosidades es la más próxima al verdadero valor de θ . Por otro lado, no es posible una comparación de θ entre membranas con porosidades similares, ya que, membranas de diferentes matrices, aunque igual porosidad, muestran distintas tortuosidades. En este sentido Millar y col. (1965) encontraron distintos coeficientes de difusión para membranas entrelazadas con sulfonato de poliestireno, con V_p constante, pero con una variación deliberada del grado de polimerización.

Por tanto, parece que la comparación de tortuosidades de diferentes membranas puede realizarse cuando, además de similares porosidades, las matrices que forman las membranas son iguales. Dado que las membranas utilizadas en este trabajo son una adición de copolímeros de poliestireno con grupos de ácido sulfónico fijos y con divinilbenceno como agente entrelazante, similares a las que en la literatura verifican la ecuación (III.12), nosotros optaremos por los valores de tortuosidad que nos suministra la ecuación de Mackie y Meares.

La ecuación (III.15) nos proporciona de nuevo el significado físico de la tortuosidad, su cuadrado es igual a la razón entre el coeficiente de difusión en disolución libre y en la membrana. Por otra parte, si tenemos en cuenta que de acuerdo con la teoría cinética

elemental, $D=(1/3)\bar{v} \lambda$, resultaría que $\theta^2=\lambda_0/\lambda$, donde λ es el recorrido libre medio del ión en la membrana y λ_0 en la disolución libre, y se ha considerado que $\bar{v}=\bar{v}_0$.

Las ecuaciones anteriores (III.10, III.12 y III.14) fueron desarrolladas para calcular, en sentido estricto, la tortuosidad de membranas homogéneas tipo gel. Cuando se trata de determinar la tortuosidad de una membrana heterogénea o de diafragmas porosos se necesitan otros métodos (Pfannkuch 1972, Scheidegger 1974).

Como ya sabemos existen dos posibles tortuosidades que en general serán distintas, pues responden al transporte de masa (tortuosidad hidráulica) y de carga eléctrica (tortuosidad eléctrica). La primera depende del modelo estructural representativo del medio poroso en cuestión, de manera que, si éste lo consideramos como una red de capilares cilíndricos, la expresión que suele utilizarse para calcular la tortuosidad hidráulica, $T_h=\theta^2$, (Scheidegger 1974), es de la forma:

$$T_h = \epsilon A_e / M8\pi \quad (\text{III.17})$$

donde A_e es la sección transversal efectiva y M la permeabilidad específica del lecho poroso.

Como ya vimos al comienzo de este capítulo, la tortuosidad eléctrica se obtiene mediante medidas de la conductividad eléctrica de la disolución y del medio poroso en equilibrio con ésta. La ecuación (III.10) se puede escribir también en la forma:

$$K / \bar{K} = T_e / (1-V_p) = T_e / \epsilon \quad (\text{III.18})$$

donde se ha tenido en cuenta que, $T_e = \theta^2$ y que $1 - V_p = \epsilon$.

Ya hemos comprobado que la medida verdadera de \bar{K} no siempre resulta posible, sobre todo cuando está presente el fenómeno de la conducción superficial. Es frecuente que, para membranas heterogéneas, la ecuación (III.18) se escriba en función de un Factor de Formación o Coeficiente de Resistencia Estructural, F , que puede determinarse sin necesidad de efectuar ninguna medida conductimétrica. Por lo tanto, la ecuación (III.18) queda:

$$T_e = F \epsilon \quad (\text{III.19})$$

Comparando (III.18) y (III.19) resulta que el factor de formación F es el cociente entre la conductividad eléctrica de la disolución utilizada y la conductividad eléctrica del medio poroso en equilibrio con ésta, es decir,

$$F = K / \bar{K} \quad (\text{III.20})$$

Para entender cual es el significado físico de F vamos a considerar que tenemos un volumen V en el que se encuentra una disolución de electrolito, los iones que allí se encuentran no tienen ningún impedimento en su movimiento. La conductividad eléctrica de esta disolución es K . Si ahora añadimos esferas de un material dieléctrico, la conductividad eléctrica \bar{K} disminuye con relación al valor anterior K , puede interpretarse entonces que los iones se mueven con mayor dificultad. Si seguimos añadiendo esferas, hasta que casi todo el volumen que estaba ocupado por la disolución esté ahora ocupado por las esferas, podemos interpretar el descenso de K como una

disminución en el área efectiva por unidad de longitud que los iones, o el líquido (hipótesis de que $T_h = T_e$) tienen para atravesar el lecho poroso así formado. En resumen, puede decirse que el valor efectivo del área transversal del volumen inicial dividido por su longitud se ha reducido en un factor igual a F (Van der Put y Bijsterbosch 1980).

Si aceptamos la hipótesis, ya formulada con anterioridad de que $T_h = T_e$, el problema esencial en la estimación de la tortuosidad se encuentra en la determinación del factor de formación F.

Recientemente, se ha publicado (Van der Put y Bijsterbosch 1980) un resumen de las relaciones existentes entre la conductividad eléctrica del medio poroso y la de la disolución, para dispersiones diluidas y concentradas de partículas esféricas no conductoras. Estas relaciones pretenden calcular el cociente de conductividades como una función de la fracción de volumen de material dispersado (p). La hipótesis básica para relacionar el cociente de conductividades con p, es suponer que los caminos seguidos por el flujo de carga a través del medio poroso son idénticos a los seguidos por el flujo de masa a través del mismo medio.

Para dispersiones diluidas de partículas esféricas no cargadas, la expresión más antigua que relaciona el cociente \bar{K} / K con p se debe a Maxwell. Esta relación establece que la conductividad eléctrica de un volumen específico de disolución de electrolito disminuye cuando se añaden partículas a la disolución. El factor de

disminución es función de la fracción de volumen de material dispersado:

$$\bar{K} / K = (2-2p) / (2+p) \quad (\text{III.21})$$

Según la ecuación (III.20), el factor de formación de Maxwell, F_M , sería:

$$F_M = (2+p) / (2-2p) \quad (\text{III.22})$$

Para dispersiones concentradas (o sea para lechos porosos), la deducción de una relación entre \bar{K} y K se complica porque el efecto de una partícula sobre otra no puede ignorarse, como ocurría para sistemas diluidos. Una ecuación especialmente útil para sistemas concentrados es la ecuación de Bruggeman, que se basa en un método de integración que considera la adición gradual de partículas mayores a la suspensión. En esta deducción se supone que después de cada adición, la conductividad eléctrica y la intensidad de campo del medio continuo que rodea las partículas se pueden identificar con las de la mezcla total. La ecuación que resulta es:

$$\left| \left(\frac{\bar{K}}{K} \right) - \left(\frac{K'}{K} \right) \right| / \left| \left(\frac{\bar{K}}{K} \right)^{1/3} - \{1 - (K'/K)\} \right| = 1-p \quad (\text{III.23})$$

donde K' es la conductividad eléctrica del material sólido dispersado. Para el caso de esferas no conductoras K' es cero y la ecuación se reduce al factor de forma de Bruggeman, F_B :

$$F_B = (1-p)^{-3/2} \quad (\text{III.24})$$

Otro método de establecer una relación entre \bar{K} y K , fue desarrollado por Meredith y Tobias. En lugar de utilizar una técnica de integración, propusieron que la dispersión final se podía lograr, añadiendo primero la mitad de la cantidad de partículas al volumen total de disolución y, la conductividad medida de este sistema, se utiliza en los cálculos que se han de realizar cuando se añada la otra mitad de partículas. Este método conduce a la expresión:

$$F_{M-T} = |(4+p)(4-p)| / |8(2-p)(1-p)| \quad (III.25)$$

Finalmente, Slawinski ha deducido una ecuación que tiene un carácter semiempírico, a la cual se llega por razonamientos geométricos, suponiendo un empaquetamiento regular de partículas esféricas:

$$F_S = |1.3219 - 0.3219 (1-p)|^2 / (1-p) \quad (III.26)$$

Dado el carácter bastante poroso de las membranas utilizadas en este trabajo, podremos considerarlas como dispersiones concentradas de partículas y, entonces calcular los factores de formación mediante las ecuaciones anteriores. Los factores de formación de las membranas con distintas características estructurales, calculados mediante cada una de esas ecuaciones, se muestran en la Tabla III.8.

Cuando las dispersiones son concentradas se tiene la posibilidad de determinar experimentalmente el factor de formación. Si la disolución (permeante) es suficientemente concentrada como para que la conductividad superficial sea despreciable, entonces F es igual al cociente entre conductividades (ecuación III.20).

TABLA III.8

<u>Membrana</u>	<u>F_M</u>	<u>F_B</u>	<u>F_{M-T}</u>	<u>F_S</u>	<u>F_{exp}</u>
1	6.64	10.4	7.56	7.49	28.9
2	4.67	6.40	5.18	5.20	6.08
3	3.45	4.27	3.72	3.79	4.89
4	2.83	3.31	3.01	3.08	1.65
5	3.55	4.44	3.85	3.91	4.05
6	3.67	4.63	3.98	4.04	3.65
7	3.07	3.67	3.28	3.35	3.22
8	4.34	5.79	4.78	4.82	8.36
9	3.67	4.63	3.98	4.04	2.85
10	2.28	2.52	2.37	2.44	2.18

Para determinar F mediante este método, se midió la conductividad eléctrica de cada membrana en una disolución 0.1 N de ClH. Los resultados obtenidos del cociente entre la conductividad de la disolución y la de la membrana, F_{exp} , se muestran también en la Tabla III.8. Para las membranas de mayor contenido de Teflon y mayor compacidad, el acuerdo entre F_{exp} y los otros valores calculados no es bueno. Para el resto de las membranas el acuerdo es aceptable y los valores que más se aproximan a F_{exp} son los suministrados por la ecuación de Bruggeman.

Una vez calculados los factores de formación para las distintas membranas, procederemos a calcular la tortuosidad mediante la ecuación (III.19). Los resultados obtenidos se muestran en la quinta columna de la Tabla III.7, como T_e . En dicha Tabla, llama la atención el valor de la tortuosidad obtenido para las membranas números 4 y 9. Aunque en general, los valores parecen excesivamente bajos, pues dada la heterogeneidad de los sistemas parece lógico que el camino recorrido por los iones dentro de éstos, sea mayor que 1.2 ó 1.9 veces el espesor de la membrana, en el caso de estas membranas el resultado es un tanto extraño ya que, para la membrana número 4, T_e llega a ser incluso menor que 1 y para la membrana 9, prácticamente es 1.

Si utilizamos para el factor de formación los valores que suministra la ecuación de Bruggeman, las tortuosidades así calculadas que llamaremos T_B , se muestran en la sexta columna de la Tabla III.7. En este caso no resulta ningún valor disparatado, aunque comparados con los valores

de θ que suministran las ecuaciones (III.13) y (III.14) resultan excesivamente bajos.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que en la expresión (III.18) el parámetro tortuosidad, T , que aparece, está definido como:

$$T = (l_e / l)^2 \quad \text{(III.27)}$$

Es decir, que el valor de la tortuosidad, tal y como la hemos definido al principio de este apartado, sería la raíz cuadrada de los valores que nos suministra la ecuación (III.19) y por tanto, resultan aún más bajos de los que aparecen en la Tabla III.7 en las columnas con el título T_e y T_B .

Después de los últimos resultados se puede concluir, que las expresiones de la tortuosidad que suministran las teorías desarrolladas para medios porosos no son aplicables a los sistemas de membrana presentados en este trabajo. Por el contrario, las teorías que calculan la tortuosidad partiendo de la hipótesis de que la membrana es una red de polímeros distribuidos homogéneamente parecen ser aplicables a los sistemas que aquí presentamos, confirmando su carácter típicamente heteroporoso.

De la misma forma que hemos calculado las tortuosidades de membranas de diferentes características estructurales, podemos hacerlo para las membranas utilizadas con distintas disoluciones de electrolito. A la vista de los resultados que las ecuaciones y métodos han suministrado anteriormente, calcularemos la tortuosidad según la



ecuación (III.12) de Mackie y Meares, y mediante la ecuación (III.19), utilizando como factor de formación el calculado experimentalmente. Sin embargo, debe aclararse que, para la determinación experimental de F a altas concentraciones, se ha utilizado una disolución 0.1 N de NaOH, pues, las membranas se encontraban en la forma iónica Na^+ . Dado que la porosidad de las membranas es prácticamente independiente de la concentración, el valor de ϵ que se ha considerado para cada una de ellas, es la media de los valores encontrados para las diferentes concentraciones de NaOH.

En la Tabla III.9 se muestran los valores de F_{exp} y los valores de la tortuosidad según la ecuación (III.12) y los de T_e según la ecuación (III.19)

TABLA III.9

Membrana	$\bar{\epsilon}$	θ (III.13)	T_e	F_{exp}
IR112	0.45	3.44	1.40	3.10
IR120	0.375	4.33	2.12	5.65
IR122	0.265	6.55	1.97	7.42

Con vista a una comparación con F_{exp} , se han calculado también los valores de los factores de formación que suministran las ecuaciones (III.22), (III.24), (III.25) y (III.26). Los valores numéricos que obtenemos mediante

cada una de dichas ecuaciones, para las tres membranas, se muestran en la Tabla III.10.

TABLA III.10

<u>Membrana</u>	<u>F_m</u>	<u>F_B</u>	<u>F_{M-T}</u>	<u>F_S</u>
IR112	2.83	3.31	3.01	3.08
IR120	3.50	4.35	3.78	3.85
IR122	5.16	7.33	5.76	5.77

Observando simultáneamente las Tablas III.9 y III.10, se puede comprobar que el acuerdo entre F_{exp} y los otros valores es bastante aceptable, siendo el más próximo el F_B , como ya ocurría con membranas de diferentes características.

Los valores de T_e , vuelven a resultar excesivamente pequeños, e incluso, la tendencia de variación no resulta lógica atendiendo a los valores de ϵ que poseen las membranas. Vuelve a obtenerse que las teorías que parten de la hipótesis de una membrana tipo gel, y que no utilizan medidas de conductividad eléctrica para calcular la tortuosidad, proporcionan valores más lógicos de θ .

En general, hemos comprobado que en nuestros sistemas, las determinaciones de tortuosidad que se basan en medidas

de conductividades eléctricas, conducen a resultados erróneos. Esto es debido a la alta conductividad superficial de las membranas empleadas, lo que significa que la hipótesis fundamental en la que se basan las determinaciones de tortuosidad (igualdad de los caminos de flujo de carga y de masa) no es cierta en este caso.

III.4 PERMEABILIDAD HIDRODINAMICA.

Uno de los parámetros más importantes en la caracterización de las propiedades de transporte de una membrana es su permeabilidad hidrodinámica. De acuerdo con la T.P.I., la permeabilidad hidrodinámica coincide con el coeficiente fenomenológico L_{11} , y está definida por la ecuación (apartado I.2):

$$L_{11} = (J_v / \Delta P)_{\Delta\phi=0} \quad (\text{III.28})$$

es decir, es igual a la razón entre el flujo de volumen y la diferencia de presión aplicada entre las dos superficies de la membrana, cuando la diferencia de potencial eléctrico es cero.

La permeabilidad hidrodinámica se obtiene al ajustar los valores experimentales de flujo hidrodinámico, o flujo de volumen a tensión cero, $(J_v)_{\Delta\phi=0}$, en función de la diferencia de presión hidrostática aplicada, ΔP ; si ésta no es muy elevada el modelo de regresión adecuado es el lineal. La pendiente de la recta $(J_v)_{\Delta\phi=0}$, respecto ΔP , es igual al coeficiente fenomenológico L_{11} , y es el que

vamos a estudiar en este apartado.

En las gráficas que a continuación presentamos, se puede observar una dependencia claramente lineal entre el flujo y la diferencia de presión aplicada, esto nos confirma que la ley de Poiseuille se satisface en todo el intervalo de presiones utilizadas. Si consideramos la membrana como un sistema de n capilares paralelos de radio r y longitud l , la ley de Poiseuille establece que:

$$J_v = (n\pi r^4 / 8\eta l) \Delta P \quad (\text{III.29})$$

Comparando las ecuaciones (III.28) y (III.29) resulta que:

$$L_{11} = n\pi r^4 / 8\eta l \quad (\text{III.30})$$

Luego hemos obtenido una relación entre la permeabilidad hidrodinámica y los parámetros que caracterizan al sistema de capilares que hemos considerado como modelo de membrana. Por tanto, con medidas de L_{11} y otras auxiliares podemos estimar el radio equivalente de los capilares que supuestamente forman la membrana. Esta estimación, utilizando medidas de permeabilidad hidrodinámica, se hará en el siguiente apartado.

A continuación, vamos a presentar los resultado obtenidos para el coeficiente L_{11} . En primer lugar estudiaremos la variación de la permeabilidad hidrodinámica con las características estructurales y geométricas de la membrana. Posteriormente estudiaremos su variación con la concentración de la disolución externa.

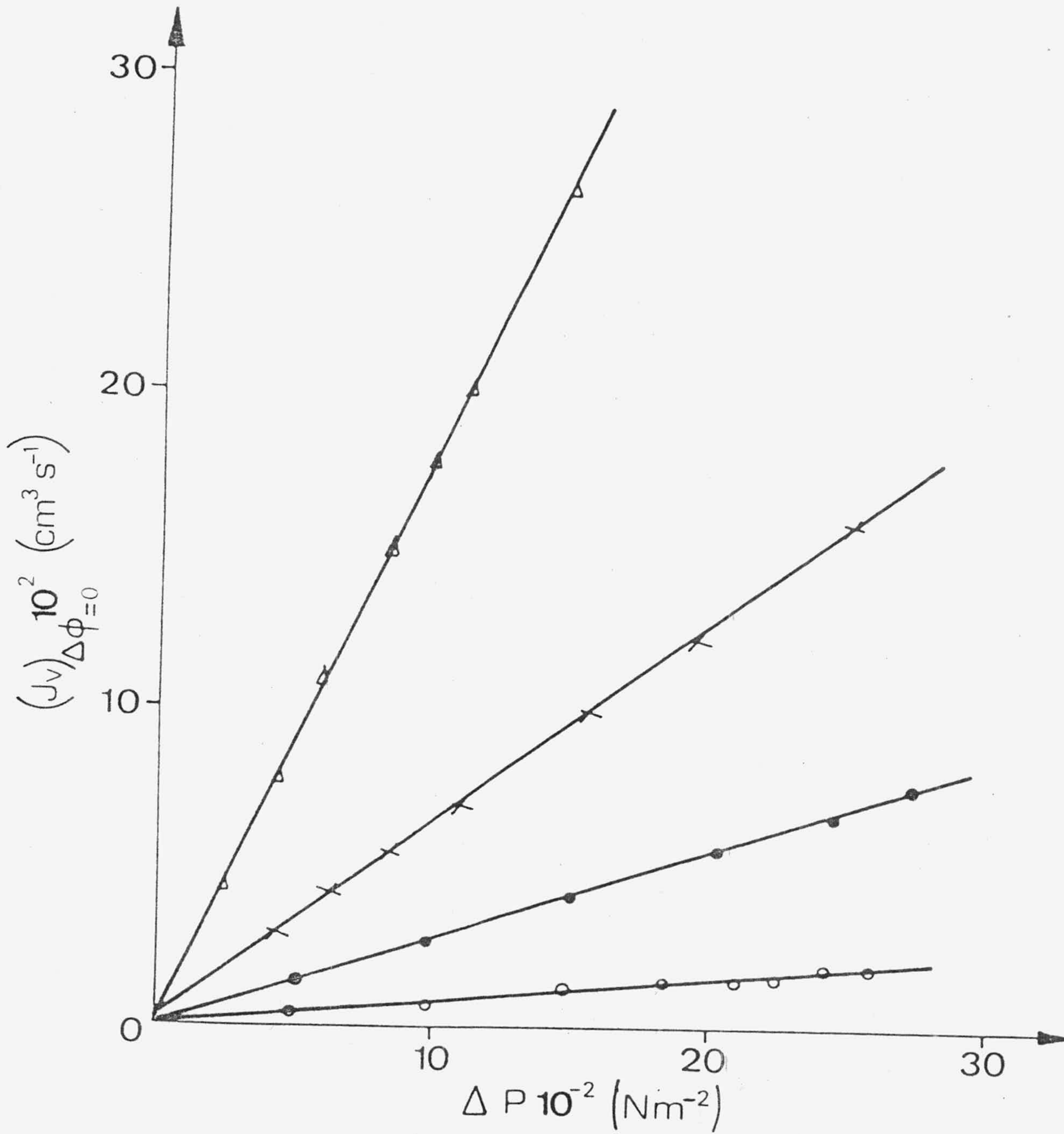


FIGURA III.1.- Flujo hidrodinámico respecto de la presión, para membranas de diferente composición de Teflon: 75%, Δ ; 62.5%, x; 50%, \bullet ; 37.5%, o.

A) Variación de la permeabilidad hidrodinámica con las características estructurales de la membrana.

En la Figura III.1 podemos observar los trazos lineales y la variación de la pendiente de estas rectas con la composición de la membrana (porcentaje resina-Teflon). Existe un claro incremento de la permeabilidad hidrodinámica al aumentar el contenido de resina. Dado el carácter más poroso de las partículas de resina frente a la pasta de Teflon, que se forma al comprimir éste, es de esperar un aumento del número de capilares de la membrana, es decir, debido al aumento del contenido de resina, es posible que al hincharse éstas se incremente el número de poros y además se produzca un aumento del radio de éstos. Así, el aumento observado en la permeabilidad hidrodinámica cuando se eleva el contenido de resina, se explicaría mediante la ecuación (III.30), como una elevación simultánea del número y radio de los capilares que forman la membrana.

Los valores numéricos de las pendientes de las rectas que se presentan en la Figura III.1, son mostrados en la Tabla III.11. Los coeficientes de correlación correspondientes resultaron siempre superiores a 0.99.

En la Figura III.2 se muestran los puntos experimentales y las rectas de regresión correspondientes a las membranas de distintos espesores. Puede observarse un fuerte descenso al aumentar el espesor, como era de esperar de la ecuación (III.30).

Para verificar si se cumple la ecuación (III.30) con las

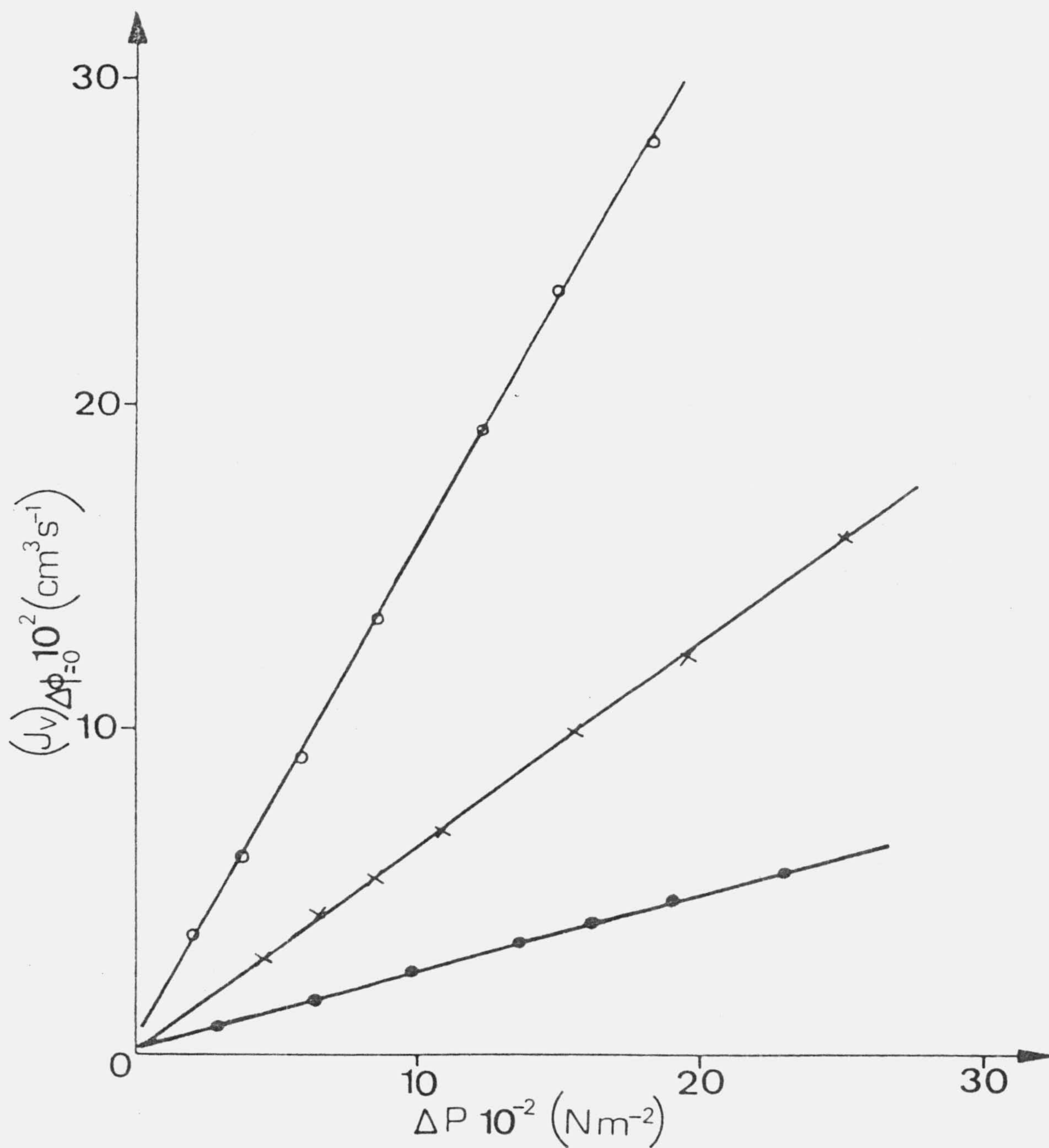


FIGURA III.2.- Flujo hidrodinámico respecto de la presión, para membranas de diferente espesor: 0.510 cm, o; 0.985 cm, x; 1.500 cm, ●.

TABLA III.11

<u>Número membrana</u>	<u>Composición (% Teflon)</u>	<u>$L_{11} \cdot 10^{11}$ (m^5/Ns)</u>
1	75	0.820 ± 0.007
2	62.5	2.81 ± 0.01
3	50	6.2 ± 0.2
4	37.5	17.3 ± 0.2

membranas presentadas en este trabajo, realizamos un ajuste lineal entre L_{11} y $1/l$. El resultado del ajuste nos suministra la relación: $L_{11} = 9.76 \cdot 10^{-8} (1/l) - 3.98 \cdot 10^{-6}$, con un coeficiente de correlación de $r = 0.9997$. Claramente, la dependencia hiperbólica que establece el modelo capilar entre la permeabilidad hidrodinámica y el espesor de la membrana se cumple en nuestro sistema, lo que nos indica la consistencia de este modelo para las membranas heterogéneas estudiadas. Las diferencias numéricas que pueden existir para el cumplimiento estricto del modelo se explican por el propio carácter heterogéneo de las membranas, que hace que el radio de poro y el número de canales pueda ser distinto de una membrana a otra, a pesar de que la proporción resina-Teflon y la presión de compactación son iguales. Además, la densidad del Teflón es inferior que la de la resina cambiadora de iones, lo que provoca que el volumen de Teflon sea más alto para la

TABLA III.12

<u>Número membrana</u>	<u>Espesor (cm)</u>	<u>$L_{11} \cdot 10^{11}$ (m^5/Ns)</u>
5	0.51	15.1±0.2
3	0.985	6.2±0.2
6	1.50	2.40±0.02

membrana de mayor espesor (ya que la proporción de la composición es en peso) y esto supone una disminución de la permeabilidad hidrodinámica de la membrana, como ya ocurría para las membranas de diferente composición. Los valores de la permeabilidad hidrodinámica para membranas de diferente espesor, se muestran en la Tabla III.12. Como en el caso anterior los coeficientes de correlación fueron siempre mayores que 0.99.

En la Figura III.3 aparecen los puntos experimentales y las rectas de regresión que ajustan los valores de $(J_v)_{\Delta\phi=0}$ en función de ΔP , para membranas formadas con diferente presión de compactación o compacidad. Los valores numéricos de la permeabilidad hidrodinámica aparecen en la Tabla III.13, y los coeficientes de correlación también resultaron mayores que 0.99.

Los resultados nos muestran un claro descenso del coeficiente L_{11} cuando se incrementa la compacidad de la

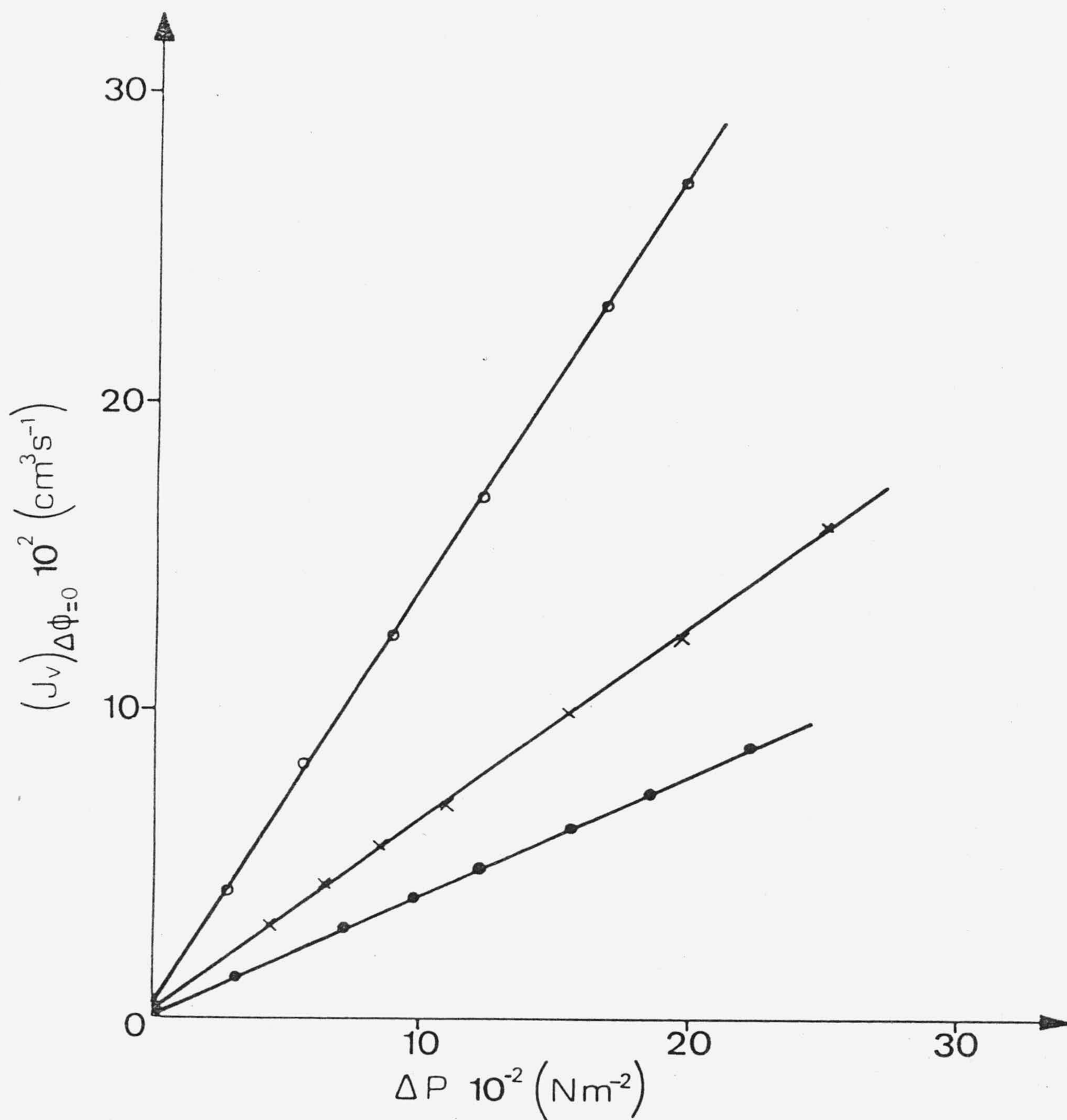


FIGURA III.3.- Flujo hidrodinámico respecto de la presión, para membranas de diferente compacidad: 75.8 kp/cm², o; 176.9 kp/cm², x; 252.7 kp/cm², •.

TABLA III.13

Número membrana	Presión compactación (K_p/cm^2)	$L_{11} \cdot 10^{11}$ (m^5/Ns)
7	75.8	13.6±0.2
3	176.9	6.2±0.2
8	252.7	3.89±0.02

membrana. Dado que, la disminución en el espesor es mínima, cabe esperar que el descenso experimentado se puede deber a una disminución del número de canales y a un descenso del radio de los poros. Puesto que la composición es igual, debe ocurrir que la variación de la permeabilidad hidrodinámica se deba fundamentalmente a una disminución del radio de poro. Las estimaciones de r que se han realizado en el apartado siguiente, nos confirman esta suposición y, podemos por tanto decir, que la variación de L_{11} con la compacidad de la membrana se debe casi exclusivamente a una disminución del radio de poro de las membranas.

Por último, dentro del estudio de la variación de la permeabilidad hidrodinámica con las características de la membrana, hemos analizado cómo influye el grado de D.V.B. de la resina utilizada. En la gráfica III.4, aparecen los puntos experimentales y las rectas de regresión, cuando

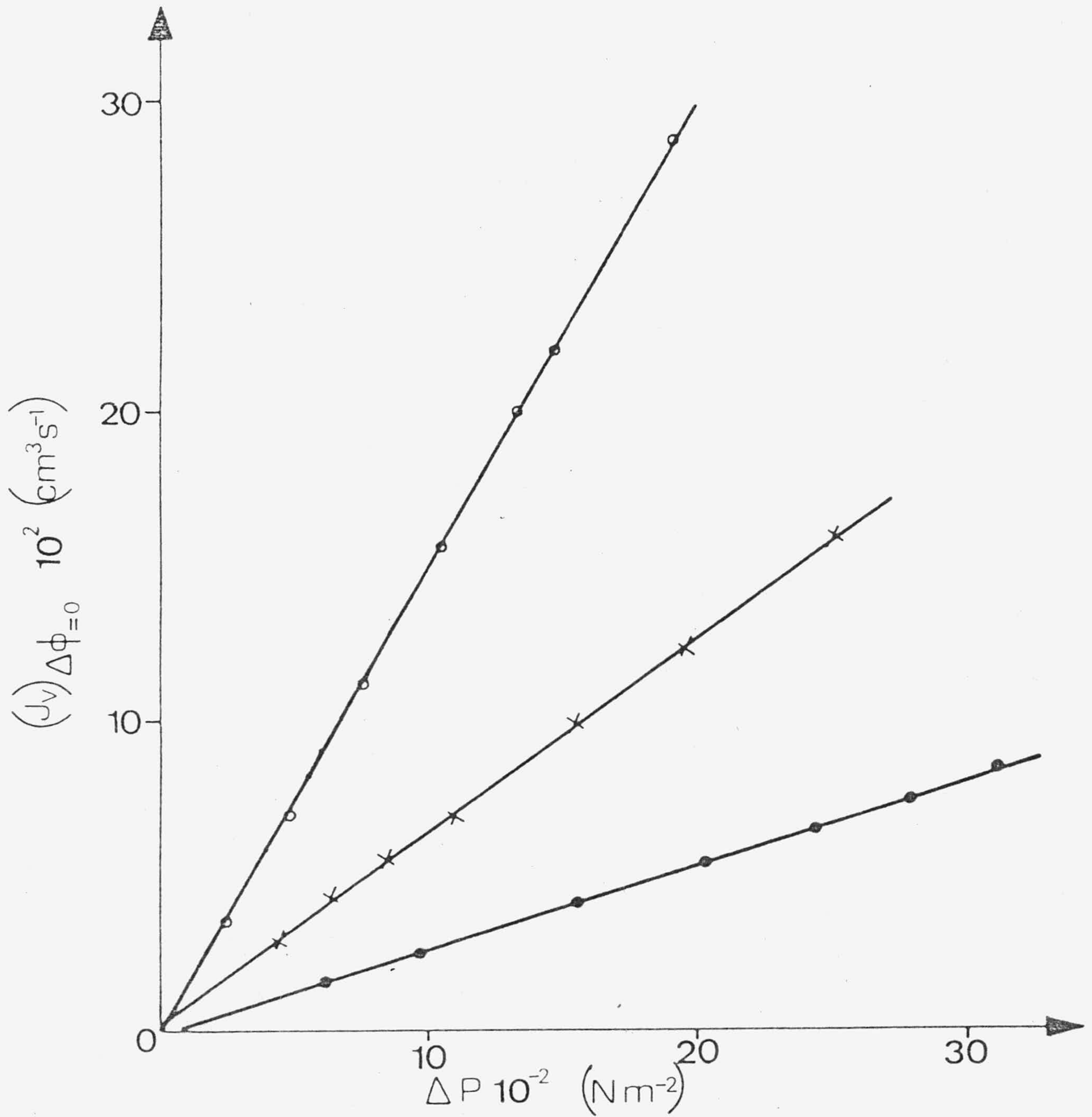


FIGURA III.4.- Flujo hidrodinámico respecto de la presión, para membranas de diferente grado de D.V.B.: 4%, o; 8%, x; 10%, •.

TABLA III.14

<u>Número membrana</u>	<u>% D.V.B.</u>	<u>$L_{11} \cdot 10^{11}$ (m^5/Ns)</u>
9	10	2.87 ± 0.05
3	8	6.2 ± 0.2
10	4	15.11 ± 0.04

las resinas que se han utilizado tienen un grado de D.V.B. de 10, 8 y 4%. En la Tabla III.14 aparecen los valores numéricos de la permeabilidad hidrodinámica de cada membrana. Los coeficientes de correlación vuelven a ser mayores que 0.99. De los resultados obtenidos, puede observarse un claro descenso del coeficiente L_{11} conforme el porcentaje de divinilbenceno se eleva. Dado que este aumento implica un mayor entrecruzamiento de los polímeros que forman la matriz del cambiador iónico, éste se hinchará en menor cantidad por lo que disminuirá el número de canales formados. Esta suposición, sobre la variación del número de capilares, no ha sido confirmada por las estimaciones realizadas en el siguiente apartado, y entonces, el incremento en L_{11} se debe fundamentalmente a una elevación en el radio de poro.

En general, los resultados obtenidos de las medidas de permeabilidad hidrodinámica nos confirman la validez del modelo de capilares utilizado en la descripción del comportamiento hidrodinámico de nuestras membranas. Puede

también observarse, que los valores del coeficiente fenomenológico L_{11} están directamente relacionados con las porosidades obtenidas en el primer apartado de este capítulo. Esta relación era de esperar dado el modelo capilar elegido para representar a las membranas.

Los valores del coeficiente L_{11} que se encuentran en la literatura de membranas cambiadoras de iones, son muy variados. En general, son bastante más pequeños que los presentados en este trabajo; así p.e., Tombalakian (1968) con una membrana tipo PSS, obtuvo valores de la permeabilidad hidrodinámica del orden de $10^{-18} \text{ m}^5/\text{Ns}$; Kobatake y col. (1968) con membranas de collodion, $10^{-17} \text{ m}^5/\text{Ns}$; Kumamoto y Kimizuka (1981), con membranas de copolímero de estirenodivinilbenceno sulfonatado, $10^{-15} \text{ m}^5/\text{Ns}$; Lakshminarayanaiah (1967) con membranas tipo PSA y AMF C-103, 10^{-16} y $10^{-18} \text{ m}^5/\text{Ns}$, respectivamente; y, Brun y Vaula (1967) con membranas de ácido fenolsulfónico, $10^{-18} \text{ m}^5/\text{Ns}$.

Sin embargo, Rastogi y col. (1977) y Kumar (1979), utilizando tabiques porosos formados con resinas Zeokarb, han obtenido valores del coeficiente de permeabilidad similares a los encontrados en este trabajo, es decir, del orden de $10^{-11} \text{ m}^5/\text{Ns}$.

B) Variación de la permeabilidad hidrodinámica con la concentración de electrolito.

En la literatura, se pueden encontrar diferentes resultados sobre el tipo de variación que muestra la permeabilidad

hidrodinámica, para distintas membranas, cuando se modifica la concentración de la disolución externa (Kobatake y col. 1968, Demisch y Pusch 1980, Kumamoto y Kimuzuka 1981). Así, el comportamiento del coeficiente L_{11} con la concentración de un electrolito es una característica propia de cada membrana y como tal, es necesario investigar cada caso particular. Ahora, nos proponemos analizar el comportamiento que tienen los diferentes tipos de membranas usadas, frente a la concentración de electrolito, y cómo puede influir en esta posible variación, la resina utilizada en la formación de la membrana.

Para ello, se ha medido la permeabilidad hidrodinámica de tres membranas con igual composición y compacidad pero con tres cambiadores iónicos diferentes (IR112, IR120 e IR122). La medida de L_{11} se realizó a diferentes concentraciones de NaOH. En la Figura III.5 aparecen los puntos experimentales obtenidos al representar $(J_v)_{\Delta\phi=0}$ frente a ΔP , para una concentración de 10^{-4} M de NaOH, y para las tres membranas mencionadas. La similitud de estos resultados con los encontrados para otras concentraciones nos aconseja no presentar el resto de las figuras que se podrían obtener.

En la Tabla III.15 presentamos los valores del coeficiente fenomenológico L_{11} para las tres membranas a las diferentes concentraciones de NaOH. En todos los casos los coeficientes de correlación resultaron ser mayores que 0.99, lo que nos vuelve a reafirmar la linealidad entre $(J_v)_{\Delta\phi=0}$ y ΔP , incluso con diferentes concentraciones de la disolución externa a la membrana.

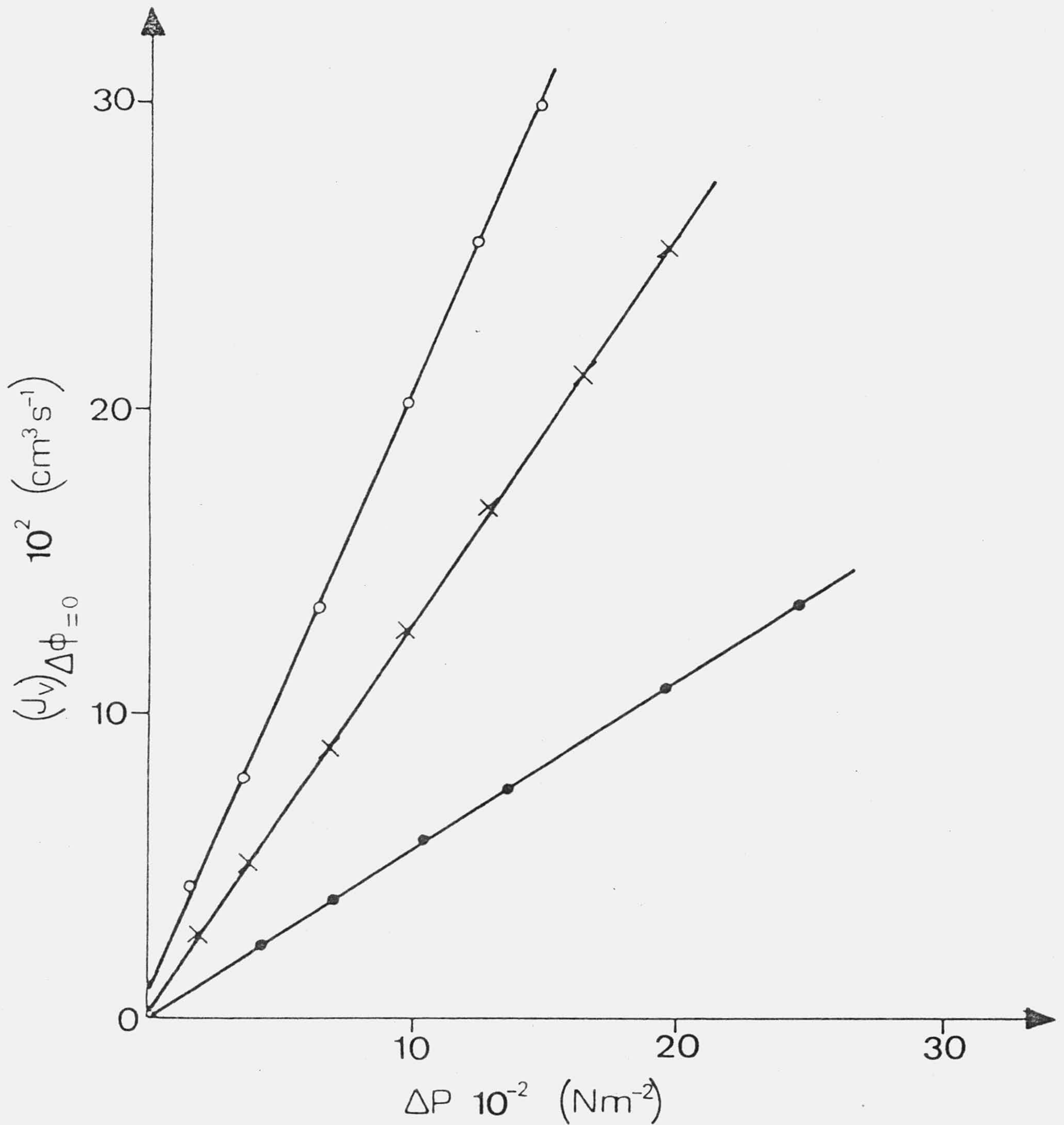


FIGURA III.5.- Flujo hidrodinámico respecto de la presión, para una concentración de 10^{-4} M de NaOH y tres membranas distintas: IR112, o; IR120, x; IR122, •.

TABLA III.15

C(M)	$L_{11} \cdot 10^{11} \text{ (m}^5/\text{Ns)}$		
	IR112	IR120	IR122
10^{-6}	19.3 ± 0.2	13.0 ± 0.2	6.60 ± 0.03
10^{-5}	20.6 ± 0.2	13.2 ± 0.2	6.10 ± 0.06
$5 \cdot 10^{-5}$	20.2 ± 0.1	11.9 ± 0.1	5.29 ± 0.06
10^{-4}	19.8 ± 0.2	12.8 ± 0.1	5.72 ± 0.05
$5 \cdot 10^{-4}$	18.1 ± 0.2	12.9 ± 0.1	6.51 ± 0.04
10^{-3}	18.32 ± 0.04	12.1 ± 0.1	5.54 ± 0.04

De los resultados obtenidos puede observarse que la permeabilidad hidrodinámica de cada membrana es diferente. Este comportamiento es debido al distinto grado de D.V.B. de las resinas utilizadas en la formación de las membranas, como ya vimos con anterioridad. Además, el comportamiento no se modifica aunque cambie la forma iónica de la membrana que antes era H^+ y ahora es Na^+ , ni aunque varíe la concentración de NaOH.

Para una comparación más clara de los coeficientes L_{11} de cada membrana y de su variación con la concentración, en la Figura III.6 se han representado los valores experimentales de este coeficiente para cada membrana y a las distintas concentraciones usadas. Si se realiza un ajuste lineal por el método de los mínimos cuadrados, los coeficientes de correlación resultantes son los siguientes: IR112, $p=-0.58$; IR120, $p=0.51$; IR122, $p=0.43$. Teniendo en cuenta que para una muestra con cuatro grados de libertad, existe correlación entre las variables a un nivel de confianza del 95%, si el coeficiente de correlación es superior a 0.81, se puede inferir de los datos de p anteriores que las variables permeabilidad hidrodinámica (L_{11}) y logaritmo de la concentración de electrolito no están correlacionados.

En consecuencia, no parece que en el rango de concentración utilizado, exista relación alguna entre el coeficiente L_{11} y la concentración externa a la membrana. En la bibliografía existente sobre este aspecto concreto, se ha podido observar que existen esencialmente dos tendencias de variación de la permeabilidad hidrodinámica con la concentración de electrolito. Unos autores han encontrado

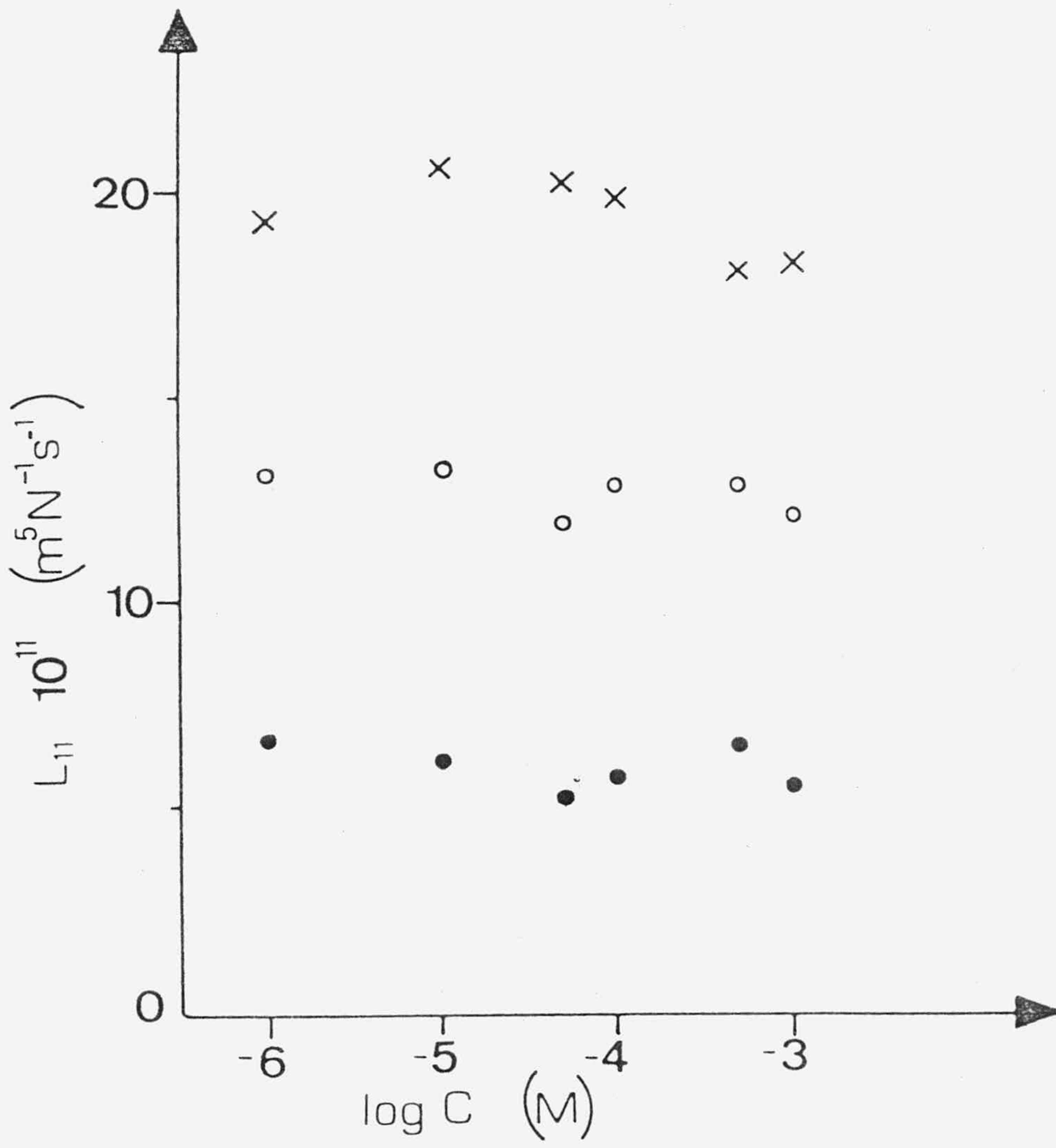


FIGURA III.6.- Coeficiente fenomenológico L_{11} respecto de la concentración de NaOH, para las membranas: IR112, x; IR120, o; IR122, •.

que el coeficiente L_{11} disminuye cuando aumenta la concentración. Así p.e., Demisch y Pusch (1976) utilizando una membrana de acetato de celulosa asimétrica y disoluciones de ClNa, obtuvieron que L_{11} disminuía su valor desde $6.4 \cdot 10^{-12}$ (m/sPa) para el agua pura, hasta $0.8 \cdot 10^{-12}$ para una concentración 1 M de ClNa. Estos autores explicaron dicha disminución, considerando el efecto de hinchado de la membrana provocado por la sal y teniendo en cuenta los perfiles de concentración dentro de la subcapa porosa que existe en este tipo de membranas. Kumamoto y Kimizuka (1981), utilizando una membrana cambiadora de cationes en la forma Ba^{2+} , encontraron también que el coeficiente L_{11} disminuía ligeramente al aumentar la concentración. Más recientemente, Benavente (1981) empleando membranas tipo Millipore de diferentes tamaños de poro, encontró que la permeabilidad hidrodinámica descendía al aumentar la concentración desde $5 \cdot 10^{-2}$ hasta 1 M de ClNa.

Sin embargo, otros autores como, p.e., Kobatake y col. (1968) usando membranas de collodion oxidado y disoluciones de ClK y ClLi, obtuvieron que el coeficiente L_{11} era independiente, no solo del tipo de electrolito utilizado y de su concentración, sino también de la densidad de carga de la membrana. El valor constante de la permeabilidad hidrodinámica era de $8.2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^5/\text{Ns}$, muy inferior al obtenido con las membranas heterogéneas utilizadas por nosotros.

Aunque, posiblemente es una excepción, también se ha encontrado por Tasaka y col. (1982), trabajando con membranas interpoliméricas porosas, que el coeficiente fenomenológico L_{11} puede aumentar su valor al incrementarse

la concentración de electrolito. Esta sorprendente tendencia es atribuida por estos autores a las contracciones que sufren las cadenas poliméricas que se encuentran enredadas en una matriz de collodion.

De las consideraciones anteriores puede deducirse que, si la estructura de la membrana es lo suficientemente rígida como para que no haya cambios provocados por el hinchamiento, o bien, la membrana ya ha alcanzado su máximo grado de hinchamiento y no presenta capa activa iónicamente, es posible que, su permeabilidad hidráulica no se modifique apreciablemente al aumentar la concentración de electrolito en la disolución externa.

A la vista de los resultados mostrados en la Tabla III.15, parece claro que esta segunda posibilidad es la que explica nuestros resultados. Por otro lado, este comportamiento era de esperar ya que las porosidades, calculadas en el primer apartado de este capítulo, eran prácticamente independientes de la concentración de la disolución externa.

Así mismo, se puede apreciar que la permeabilidad hidrodinámica presenta un comportamiento con la concentración similar para las tres membranas investigadas, es decir, la independencia del coeficiente L_{11} con la concentración se mantiene aunque se modifique la resina con la que se formó la membrana.

Hay que resaltar que las concentraciones utilizadas son muy diluidas, y a la vista de los resultados que aparecen en la literatura, no se puede hacer ninguna predicción

sobre el comportamiento de nuestras membranas a más altas concentraciones.

III.5.- ESTIMACION DEL RADIO DE PORO.

Para medios porosos o membranas heterogéneas, resulta difícil encontrar un parámetro geométrico que caracterice el sistema, ya que la superficie formada es muy complicada geométricamente. Intuitivamente, se suele hablar del "tamaño" de los poros refiriéndose al diámetro o radio de éstos. Sin embargo el término radio tiene sentido geométricamente solo si los poros tienen forma circular.

En general, se utiliza una visualización de los poros como tubos con unas formas determinadas. Como han puesto de manifiesto Lakshminarayanaiah (1967) y Blumberg y col. (1974), precisamente una de las mayores dificultades que se tienen para conseguir una correcta estimación del radio de poro estriba en considerar que los poros son rectilíneos, sin tener en cuenta que una parte de ellos pueden estar obstruidos. En consecuencia el valor de la fracción de volumen vacío estimada, será mayor que la que verdaderamente interviene en el proceso. Con el fin de solventar esta dificultad, se han utilizado diferentes métodos para estimar el radio de poro, y también se ha utilizado un modelo capilar-tortuoso.

Así, si admitimos inicialmente que las membranas heterogéneas utilizadas en este trabajo, se pueden considerar de acuerdo con un modelo capilar, de forma que

la membrana quede representada mediante una malla de capilares cilíndricos de radio equivalente r , existen varios métodos que permiten estimar a r .

Según el tipo de medidas que sea necesario realizar previamente, se pueden clasificar los métodos de estimación del radio de poro en: a) Hidrodinámicos; b) Hidrodinámicos-conductimétricos; y c) Electrocinéticos.

a) Hidrodinámicos.

El flujo de volumen total provocado por una diferencia de presión ΔP , que atraviesa una malla de n capilares cilíndricos de radio r , venía dado por la ley de Poiseuille, es decir:

$$J_v = (n\pi r^4 / 8\eta l) \Delta P \quad (\text{III.29})$$

Si tenemos en cuenta que, el volumen de cada capilar sería $\pi r^2 l$, para el total de capilares tendríamos $n\pi r^2 l$ y la porosidad sería el cociente entre ese volumen y el de la membrana:

$$\epsilon = n\pi r^2 / S \quad (\text{III.31})$$

Introduciendo (III.31) en (III.29) y teniendo en cuenta la ecuación (III.30) podemos llegar a una relación entre la permeabilidad hidrodinámica, la porosidad y el radio de poro:

$$r_1 = (8\eta L_{11} l / \epsilon S)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.32})$$

Para obtener esta relación se ha supuesto que todos los poros son perpendiculares a la superficie de la membrana y que no hay flujo perpendicular a los capilares. Además puede suponerse que la dirección de los capilares está obstruida al azar. Esta hipótesis introduce una modificación en este modelo, que consiste, en suponer que una tercera parte de los capilares están dirigidos en cada una de las tres direcciones espaciales (Scheidegger 1974). De esta forma la permeabilidad debe disminuirse en un factor 3 y la ecuación para radio del capilar quedaría en la forma:

$$r_2 = (24\eta L_{11} l / \epsilon S)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.33})$$

Como puede observarse, los valores de r_2 se pueden obtener a partir de los r_1 sin más que multiplicar por $3^{\frac{1}{2}}$.

Ecuaciones similares a éstas, fueron utilizadas para estimar el radio de poro de membranas de acetato de celulosa y collodion, utilizando agua como permeante (Fernández-Pineda y Mengual 1977, Mengual y col. 1980). Anteriormente, estas ecuaciones han sido muy utilizadas por fisiólogos para estimar el radio de poro de membranas biológicas (Solomon 1968) y para estimar el radio de poro de membranas cambiadoras de iones (Lakshminarayanaiah 1969).

En las ecuaciones (III.32) y (III.33), la estimación de r necesita medidas de permeabilidad hidrodinámica y de porosidad de la membrana, es decir, es necesario conocer solamente parámetros hidrodinámicos.

b) Hidrodinámicos-Conductimétricos.

Diversos autores (Kitahara y col. 1971, Hidalgo-Alvarez y col. 1981, Kumar 1979) han estimado el radio de poro equivalente midiendo la permeabilidad hidrodinámica y la conductancia eléctrica de la membrana.

Teniendo en cuenta que el coeficiente L_{22} (conductancia del sistema) es, de acuerdo con la teoría clásica de los fenómenos electrocinéticos (Gyarmati y Sandor 1966) igual a:

$$L_{22} = n\pi r^2 K / l \quad (\text{III.34})$$

sustituyendo en la ecuación (III.30) podemos llegar a la relación:

$$r_3 = (8\eta L_{11} K / L_{22})^{1/2} \quad (\text{III.35})$$

En esta expresión, además de la permeabilidad hidrodinámica es necesario medir la conductancia eléctrica de la membrana y la conductividad del permeante en el cual aquella se ha equilibrado.

La ecuación (III.35) ha sido utilizada para estimar el radio de poro de diafragmas porosos de vidrio (Kitahara y col. 1971, Hidalgo-Alvarez y col. 1981) y de cuarzo (Hidalgo-Alvarez y col. 1982), y también, para membranas cambiadoras de iones heterogéneas (Kumar 1979, 1980).

c) Electrocínéticos.

Los métodos electrocinéticos son aquellos en los que es

necesario conocer, además de las permeabilidades electroosmóticas e hidrodinámica, el potencial zeta que caracteriza a la interfase membrana-permeante (Rastogi 1969). La expresión utilizada para estas medidas se deduce de la relación que hay entre el coeficiente de acoplamiento, L_{12} , y los coeficientes clásicos:

$$L_{12} = nDr^2\zeta / 4\eta l \quad (\text{III.36})$$

donde D es la constante dieléctrica del permeante.

Sustituyendo esta ecuación en la (III.30) se obtiene:

$$r_4 = (2L_{11}D\zeta / \pi L_{12})^{1/2} \quad (\text{III.37})$$

Para utilizar esta ecuación se necesita una precisa determinación del potencial zeta, además de las medidas de L_{11} y L_{12} , pero de hecho esto es difícil debido a los efectos perturbadores que aparecen en los fenómenos electrocinéticos (conductividad superficial y polarización), y a que el valor numérico del potencial zeta generalmente es distinto dependiendo del método elegido para su determinación (Lakshminarayanaiah 1969).

Los radios de poro estimados según las ecuaciones (III.32), (III.35) y (III.37), para membranas de diferentes características estructurales se muestran en la Tabla III.16. Los valores del coeficiente de acoplamiento L_{12} se obtuvieron de medidas de permeabilidad electroosmótica que serán mostradas en el próximo capítulo. El potencial zeta ha sido estimado de medidas de potencial de flujo, mediante

TABLA III.16

<u>Membrana</u>	<u>$r_1 \cdot 10^4$ (cm)</u>	<u>$r_3 \cdot 10^4$ (cm)</u>	<u>$r_4 \cdot 10^4$ (cm)</u>	<u>$r_5 \cdot 10^4$ (cm)</u>
1	2.7	3.7	1.1	1.8
2	4.5	2.0	0.56	1.7
3	5.8	1.8	0.54	2.4
4	8.9	1.9	0.47	1.9
5	6.6	2.8	0.82	2.3
6	4.6	1.6	0.46	1.5
7	8.4	3.0	0.94	3.1
8	4.9	0.96	0.28	2.2
9	4.0	1.6	0.45	1.1
10	8.1	1.5	0.41	2.6

la ecuación de Smoluchowski.

Como puede observarse en dicha Tabla, los valores del radio de poro estimados mediante las distintas ecuaciones son bastante diferentes. Las diferencias que aparecen entre r_3 y r_4 resultan algo sorprendentes, ya que las ecuaciones (III.35) y (III.37) fueron deducidas de las relaciones entre los coeficientes fenomenológicos y los parámetros que establece la teoría clásica de los fenómenos electrocinéticos. Recientemente, Hidalgo-Alvarez y col. (1981), compararon los radios de poro suministrados por dichas ecuaciones para diafragmas porosos, la diferencia encontrada entre los valores de r_3 y r_4 se explicaba como debida al efecto de la conductancia superficial que provoca una subestimación del potencial zeta. Estos autores no estimaron el valor de la conductividad superficial para sus sistemas, y no confirmaron dicha suposición.

En este trabajo se encuentra también que $r_3 > r_4$ para todas las membranas estudiadas. La alta conductividad superficial que éstas poseen justificaría los resultados. Por otro lado, los valores de la conductividad superficial han sido calculados, por lo que es posible estimar el valor del potencial zeta corregido de esta perturbación, e introducirlo en la ecuación (III.37) para estimar de nuevo el valor de r . Los valores encontrados para el radio de poro siguiendo este método se muestran en la Tabla III.16 y los denominaremos r_5 .

La mayor concordancia entre r_3 y r_5 nos confirma la suposición de que la diferencia entre r_3 y r_4 se debía al fenómeno de la conductividad superficial y además, confirma

la validez de la corrección introducida en el cálculo del potencial zeta. Los valores de ζ corregido serán presentados en el siguiente capítulo de esta memoria.

En la Tabla III.16 también se puede observar una diferencia, relativamente grande, entre r_1 y r_3 . Diferencias de esta magnitud entre estimaciones de radio de poro de una misma membrana por distintos métodos, ya fueron encontradas por Lakshminarayanaiah y Kawabe (1969) para membranas cambiadoras de iones homogéneas (AMF C-103). Esta divergencia fue justificada por la disparidad de las técnicas experimentales utilizadas en ambos casos. Por esta razón, consideramos que las diferencias son de hecho poco significativas (en un caso se utilizan medidas hidrodinámicas y en el otro medidas conductimétricas).

Una situación similar se presenta en este trabajo, pues mientras que r_1 se determina mediante medidas puramente hidrodinámicas, r_3 necesita además de medidas conductimétricas. Por tanto en nuestro caso, además de que se han utilizado técnicas experimentales distintas, las medidas de conductancia eléctrica se ven afectadas por el efecto de la conductividad superficial. En consecuencia el valor medido del coeficiente L_{22} es mayor que el que cabría esperar de la estructura interna de la membrana, y esto provoca el que r_3 sea, en general, más pequeño que r_1 . Esta hipótesis, queda confirmada por el hecho de que la membrana con mayor proporción de Teflon, que es la que posee una menor conductividad superficial, no muestra prácticamente diferencia entre r_1 y r_3 .

Teniendo en consideración las razones dadas, en este trabajo utilizaremos como radio de poro de las membranas el valor estimado por la ecuación (III.32), que solo emplea medidas de tipo hidrodinámico.

Una confirmación de las últimas conclusiones se puede encontrar en los datos sobre estimación del radio equivalente de poro de las membranas IR112, IR120 e IR122, en las que se han utilizado distintas concentraciones de electrolito. El radio de poro de cada una de estas membranas ha sido estimado para todas las concentraciones mediante las ecuaciones (III.32) y (III.35). Los valores numéricos obtenidos se presentan en la Tabla III.17.

Puede observarse que, nuevamente, los valores suministrados por la ecuación (III.32) resultan más altos que los de la ecuación (III.35). Además, se ve que los valores estimados por esta última muestran una tendencia a incrementarse conforme se eleva la concentración de electrolito. Esto se puede explicar, teniendo en cuenta que el fenómeno de la conductividad superficial es tanto menos significativo cuanto mayor es la concentración de la disolución externa. Esto supone un descenso en la sobreestimación del coeficiente L_{22} , que se traduce en un acercamiento entre los valores de r_1 y r_3 .

Otro hecho que se puede destacar de los resultados de la Tabla III.17, es la casi constancia del radio de poro para las tres membranas, cuando éste se calcula mediante la ecuación (III.32). En este caso los valores de r siguen una tendencia que concuerda con los datos de permeabilidad hidrodinámica y porosidad de la membrana.

TABLA III.17

C(M)	IR112		IR120		IR122	
	$r_1 \cdot 10^4$	$r_3 \cdot 10^4$	$r_1 \cdot 10^4$	$r_3 \cdot 10^4$	$r_1 \cdot 10^4$	$r_3 \cdot 10^4$
	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)	(cm)
10^{-6}	6.8	2.0	6.0	2.6	4.9	2.9
10^{-5}	7.1	2.1	6.1	2.7	4.8	2.8
$5 \cdot 10^{-5}$	7.0	2.2	5.8	2.7	4.6	2.7
10^{-4}	7.3	2.8	6.1	3.0	4.8	2.9
$5 \cdot 10^{-4}$	6.7	3.2	6.1	3.6	4.9	3.2
10^{-3}	6.8	3.5	5.9	3.7	4.6	3.1

También puede comprobarse que las diferencias entre r_1 y r_3 se hacen menores para la membrana IR122. Esta es justamente la membrana que presenta una menor conductividad superficial y por eso, la tendencia de aumento de r_3 con la concentración es más ligera que para las otras dos membranas.

Por contra, la membrana IR112 que es la que tiene una mayor conductividad superficial presenta una más alta diferencia entre r_1 y r_3 , mostrando una tendencia más fuerte en el incremento de r_3 con la concentración y llegando el valor final a ser un 75% mayor que el valor inicial.

En consecuencia, hemos vuelto a encontrar unos resultados que confirman que los valores más fiables de r son los estimados a partir de medidas hidrodinámicas, ya que, a la vista de los datos de porosidad respecto de la concentración resulta lógico esperar un radio de poro constante. También, la alta variación observado en L_{11} y ϵ cuando se refiere a una u otra membrana, parecen indicar que resulta más coherente la variación de r mostrada por r_1 , que la casi constancia de r_3 para las tres membranas.

En general, y teniendo en cuenta que las membranas utilizadas por otros autores (Tombalakian 1968, Kobatake y col. 1968, Demisch y Pusch 1976, Kumamoto y Kimizuka 1981) son menos permeables que las nuestras, el radio de poro estimado en membranas compactas es bastante más pequeño que el obtenido con membranas heteroporosas. Como ejemplo, citaremos los valores encontrados por Lakshminarayanaiah (1967) ($8\text{\AA} < r < 33\text{\AA}$) con membranas compactas y Kumar (1979)

($1.75\mu\text{m} < r < 3.0\mu\text{m}$) con membranas heteroporosas.

Los valores presentados en las Tablas III.16 y III.17 son de un orden similar a los obtenidos con membranas heterogéneas. Es también interesante resaltar el hecho de que, los autores que han encontrado disminuciones en el valor del coeficiente de permeabilidad hidráulica, cuando aumentaba la concentración de electrolito, empleaban membranas compactas (acetado de celulosa, collodion, PSA, etc.) que tienen un radio de poro apreciablemente más bajo que las membranas heterogéneas; preparadas para realizar este trabajo.

Como veremos a continuación, el radio de poro y el volumen molecular de la sustancia permeante juegan un papel decisivo en el carácter del flujo que atraviesa la membrana; es posible que, cuando el radio del poro sea menor o igual que el radio iónico, el aumento en el número de iones del permeante disminuye por oclusión el número de canales disponibles para el paso de líquido, descendiendo por tanto el valor de L_{11} . Si esto último no ocurre, es muy posible que sea porque el radio capilar es mayor que el radio iónico.

Una vez estimado el radio de poro, parece lógico determinar cual sería el número de capilares que formarían la estructura de la membrana.

Si tenemos en cuenta la ecuación (III.31), conocidos ϵ y r , podremos expresar el número de capilares que forman la membrana según la ecuación:

$$n = \epsilon S / \pi r^2 \quad (\text{III.38})$$

Si consideramos los valores de r estimados mediante la ecuación (III.32), los resultados numéricos que se pueden obtener para n se muestran en la Tabla III.18.

Dada la constancia encontrada para ϵ y r respecto de la concentración de NaOH, el número de capilares de las membranas IR112, IR120 e IR122, será prácticamente constante. Por esta razón, los valores que a continuación presentamos son valores medios para cada membrana. Así, para la IR112, $n=1.13 \cdot 10^6$; para la IR120, $n=1.22 \cdot 10^6$; y para la IR122, $n=1.41 \cdot 10^6$. Recuérdese, que como ocurría para las membranas de diferentes características (membranas 9, 3 y 10) en iguales condiciones de composición, compacidad y espesor, las membranas de mayor porcentaje de divinilbenceno presentan un más elevado número de capilares.

La disminución que experimenta la permeabilidad hidrodinámica cuando varía el grado de D.V.B., y que está en contradicción con el aumento de n , se debe al fuerte descenso que experimenta el radio de poro al elevarse el grado de D.V.B. Es decir, este resultado parece indicar que al aumentar el grado de entrecruzamiento se eleva el número de capilares con radio menor, lo que globalmente supondría un descenso de la fracción de volumen vacío y por consiguiente un descenso de L_{11} .

Por otro lado, en la Tabla III.18 aparece un descenso del número de capilares al aumentar el contenido de resina de la membrana. En principio era de esperar que al ser mayor el contenido de resina, dado el carácter poroso de ésta y sus propiedades de hinchado, aumentarían a la vez el

TABLA III.18

Membrana	$D_c \cdot 10^{-3}$ (cm^2/s)	$f_{am} \cdot 10^{-6}$ (g/mol s)	$n \cdot 10^{-6}$
1	1.3	19.4	3.4
2	3.5	7.1	1.7
3	5.7	4.3	1.4
4	13.4	1.8	0.69
5	7.4	3.3	1.0
6	3.6	6.8	2.1
7	12.0	2.0	0.72
8	4.0	6.0	1.6
9	2.6	9.2	2.7
10	11.0	2.2	1.0

número de capilares y el radio de éstos. Según los resultados obtenidos, el aumento de ϵ y de L_{11} es debido a un incremento del radio de los poros aunque haya disminuido el número de éstos.

También resulta en principio llamativo, la elevación del número de capilares cuando la membrana formada es más compacta y más gruesa. Nuevamente los datos obtenidos para n , nos hacen pensar en un descenso de ϵ y L_{11} , justamente lo contrario de lo observado experimentalmente. En estos casos, las variaciones de r justifican el descenso de la porosidad y la permeabilidad de las membranas de mayor compacidad, y el descenso de L_{11} y constancia de ϵ para las membranas de diferente espesor (ver Tabla III.16).

Otros autores han estimado el número de capilares que formarían la estructura de la membrana, supuesto un modelo capilar de poros cilíndricos. Así, Hidalgo-Alvarez y col. (1982) estimaron n para diafragmas porosos de vidrio Pyrex y cuarzo, con mezclas binarias y ternarias de acetona-2 propanol-agua. En este caso el número de capilares era siempre del orden de 10^5 , aunque los radios de poro estimados (entre 18 y 22 μm) hacían que la permeabilidad hidrodinámica de estos diafragmas fuera mayor que la de nuestras membranas ($L_{11} \sim 10^{-10} \text{ m}^5/\text{Ns}$).

Empleando membranas cambiadoras de iones heterogéneas tipo Zeokarb 225 (forma Na^+) y mezclas metanol-agua, Rastogi y col. (1981) determinaron el número de capilares obteniendo un valor del orden de 10^7 , cuando el permeante era solo agua. Este número es diez veces mayor que el observado por nosotros, sin embargo, la permeabilidad hidrodinámica era del orden de

$10^{-12} \text{ m}^5/\text{Ns}$, es decir, bastante menor que la que nosotros hemos observado. La causa de ello es que estos autores encuentran unos radios de poro del orden de $7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$, que son sensiblemente más bajos que los encontrados en este trabajo.

En consecuencia, los valores estimados de r y n están de acuerdo con los encontrados en la biliografía, y se corresponden con los valores de permeabilidad obtenidos.

En este apartado, los parámetros característicos de la membrana, n y r , se han determinado por medidas de permeabilidad hidráulica y de porosidad. Sin embargo, otros autores (Ginzburg y Katchalsky 1963, Kaufmann y Leonard 1968, Lakshminarayanaiah 1969) determinan el radio de poro mediante medidas de difusión o de permeabilidad osmótica. Recientemente, Ibañez y col. (1980) determinaron el radio de poro, r , y la densidad de poro, N , de membranas tipo Nuclepore, por medidas de permeabilidad osmótica con disoluciones de ClNa . Estos autores obtuvieron un buen acuerdo entre los valores de r determinados experimentalmente y los indicados por el fabricante.

En este trabajo no hemos realizado medidas de permeabilidad osmótica, por lo que no es posible confrontar los datos que se pueden obtener con esta técnica y los que se obtienen con otro tipo de medidas experimentales como las empleadas por nosotros.

III.6.- NATURALEZA DEL FLUJO HIDRODINAMICO.

Una de las primeras cuestiones que hay que plantearse a la hora de caracterizar una membrana, es la de cómo conocer la naturaleza del flujo hidrodinámico que la atraviesa. Este puede ser de tipo viscoso, difusivo o parcialmente viscoso y difusivo. La diferencia, a nivel microscópico entre los dos tipos de flujo, estriba en que las moléculas del permeante se muevan en grupos o individualmente siguiendo un camino al azar. En el flujo de tipo viscoso las moléculas se mueven en grupos obedeciendo la ley de Poiseuille.

Para distinguir cual de los dos flujos tiene lugar en la membrana bajo estudio, los pasos a seguir son los siguientes (Fernandez-Pineda y Mengual 1977): primero, se supone que el mecanismo de flujo es uno de los mencionados; después, a partir de los resultados experimentales (permeabilidad, porosidad, etc.) se obtienen diferentes parámetros como radio de poro, coeficiente de difusión o coeficiente de fricción, y éstos se comparan con las constantes físicas pertinentes, lo que nos permite decidir si la suposición sobre la naturaleza del flujo era o no correcta.

Este ha sido el camino seguido por Ticknor (1958) y Mauro (1957), Fernandez-Pineda y Mengual (1977), y Mengual y col. (1980). En el modelo difusivo se compara la velocidad de permeación con la que resultaría si solo la difusión fuera el proceso que tiene lugar. Para hacer esta comparación se obtiene un "coeficiente de difusión calculado", D_c , que se compara con el coeficiente de autodifusión del

permeante utilizado.

El cálculo de ese coeficiente de difusión está basado en tres hipótesis fundamentales: 1º) en la superficie de la membrana existe equilibrio local heterogéneo en relación con la transferencia de la sustancia permeante de la fase pura a la fase disolución; 2º) la densidad de la membrana es mucho mayor que la densidad del permeante; y 3º) se puede considerar a la membrana más el permeante como una disolución ideal.

Si seguimos el procedimiento empleado por Mauro, llegamos a la ecuación:

$$J_v = (D_c \epsilon v / RTl) \Delta P \quad (\text{III.39})$$

donde J_v es el flujo de volumen por unidad de superficie de la membrana, v es el volumen molar del permeante y D_c es el "coeficiente de difusión calculado". Si tenemos en cuenta que $L_{11} = (J_v / \Delta P)_{\Delta \phi = 0}$, y que la membrana tiene una superficie S , el coeficiente D_c es igual a:

$$D_c = (RTL_{11}l / \epsilon Sv) \quad (\text{III.40})$$

Una vez calculado este coeficiente, se compara con el coeficiente de autodifusión del agua, D_a , y según sea $D_c \gg D_a$, $D_c \cong D_a$ ó $D_c < D_a$, el flujo será viscoso, difusivo-viscoso o difusivo.

En el modelo de flujo viscoso se comparan los radios de poro de la membrana con el radio molecular del permeante. En este modelo la hipótesis básica es que la membrana está

formada por capilares cilíndricos a través de los cuales fluye el permeante. En el apartado anterior se estimaron, para un modelo de este tipo, los radios de poro de las membranas. La ecuación allí utilizada para calcular r fue:

$$r_1 = (8L_{11}n_1 / \epsilon S)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.32})$$

El radio de poro obtenido se compara con el diámetro molecular del permeante, en este caso el agua. Si el radio de poro es un orden de magnitud mayor que el diámetro molecular, el flujo es viscoso, si son del mismo orden de valor coexistirán ambos tipos de flujo, y si el diámetro molecular del permeante fuese mayor, el flujo será predominantemente difusivo.

Fernández-Pineda y Mengual (1977) desarrollaron un modelo de flujo combinado viscoso-difusivo. Se trata de considerar un modelo de membrana porosa, con poros cilíndricos e iguales, pero en la cual haya una contribución difusiva al flujo no despreciable a priori. En este caso el flujo de fluido tiene dos componentes, una viscosa y otra difusiva:

$$J_T = J_V + J_D \quad (\text{III.41})$$

En este modelo se supone que todos los poros son perpendiculares a la superficie de la membrana y de igual longitud, llegándose así a una relación entre el radio medio de poro y el coeficiente de permeabilidad:

$$L_{11} = (\epsilon S/1) |DK + (r^2/8\eta)| \quad (\text{III.42})$$

donde D y K son, respectivamente, el coeficiente de difusión y el de compresibilidad isotérmica del agua. Se puede considerar que el coeficiente D es igual al coeficiente de autodifusión del agua, puesto que, el flujo tiene lugar exclusivamente por los poros, y la difusión es de agua en agua dentro de los poros.

De la ecuación (III.42) se obtiene un nuevo radio de poro, r' , que se puede comparar con el diámetro molecular del agua. Como ya hemos indicado anteriormente, el valor de r así calculado tiene en cuenta la doble contribución viscosa-difusiva del flujo total de volumen.

Finalmente, y más recientemente, Mengual y col. (1980) basandose en la estimación del coeficiente friccional entre el permeante y la membrana, desarrollaron un criterio para diferenciar si la membrana era porosa o difusiva, es decir, si el flujo que tenía lugar a su través era de tipo viscoso o difusivo. Basandose en el modelo propuesto por Spiegler (1958), Kedem y Katchalsky (1961) dedujeron una ecuación para el coeficiente de fricción membrana-permeante, para disoluciones de no-electrolitos:

$$f_{am} = (\epsilon v_a / l) \left| (S / L_{11}) - \{ (1 - \sigma) (\sigma + (\omega_s v_s S / L_{11})) C_s / \omega_s \} \right| \quad (\text{III.43})$$

donde σ y ω_s son el coeficiente de reflexión y la permeabilidad del soluto, a flujo de volumen cero. Si consideramos, que el permeante es agua que no contiene ningún soluto, $C_s = 0$, y entonces la ecuación se reduce a:

$$f_{am} = \epsilon v_a S / L_{11} l \quad (\text{III.44})$$

Teniendo en cuenta esta última ecuación y las ecuaciones (III.40), (III.32) y (III.42) podemos establecer una relación entre f_{am} y D_c , entre f_{am} y r_1 , y entre f_{am} y r' . Si sustituimos D_c por el coeficiente de autodifusión del agua y, r_1 y r' por el radio molecular del agua podemos obtener unos coeficientes de fricción f_D , f_{r_1} y $f_{r'}$. La media de estos tres valores se puede comparar con f_{am} , y si este último es mayor que \bar{f} el flujo sería difusivo, si f_{am} es menor que \bar{f} el flujo sería viscoso, y si son similares el flujo sería viscoso-difusivo.

En este trabajo, se han calculado los coeficientes de difusión que suministra la ecuación (III.40). Los valores así obtenidos se muestran en la Tabla III.18. Para todas las membranas con diferentes características estructurales se observa que D_c es del orden de $10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$, resultando mucho mayor que el valor del coeficiente de autodifusión de agua que es igual a $2.44 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $3.04 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Por tanto, en nuestras membranas el flujo es esencialmente viscoso.

Si ahora comparamos los radios de poro de las membranas, que suministra la ecuación (III.32) y que fueron mostrados en la Tabla III.16, con el valor del diámetro molecular del agua, $3.9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, observamos que el radio del poro es mucho mayor, y se puede concluir de nuevo que el flujo hidrodinámico es claramente viscoso.

A la vista de estos resultados, parece superfluo estimar r' según la ecuación (III.42), en la que se presupone un modelo de flujo combinado, ya que, uno y otro modelo por separado nos dicen que el flujo es viscoso.

Si calculamos los coeficientes de fricción membrana-permeante para cada una de las membranas de distintas características, podemos observar (ver Tabla III.18) que en todos los casos, f_{am} es del orden de 10^6 g/mol s, mientras que el \bar{F} resulta ser del orden de 10^{10} g/mol s. Este nuevo criterio nos confirma como los anteriores que el flujo es claramente de tipo viscoso y que la membrana tiene un comportamiento exclusivamente poroso, queriendo decir con ello que no distingue entre las moléculas del disolvente y del soluto que forman la disolución que, impulsada por una diferencia de presión hidrodinámica atraviesa a la membrana.

Como conclusión final, puede decirse que en las membranas presentadas en este trabajo, el transporte de masa va a ser de tipo viscoso, y que la ley de Poiseuille utilizada en el apartado III.4 para describir la permeación de agua es válida para todas nuestras membranas.

Por otro lado, Meares (1977) comprobó que el modelo friccional que permite obtener la ecuación (III.43), no es aplicable en el caso de membranas porosas y, que solamente tiene sentido en el caso de membranas difusivas. Esto se debe a que, solo en el caso de estas membranas existe una verdadera interacción directa entre las moléculas del fluido permeante y las que forman la matriz de la membrana. Por tanto, en el caso de las membranas presentadas aquí, al ser el mecanismo de transporte claramente viscoso, el modelo friccional no es adecuado para describir el transporte de agua a través de estas membranas.

IV.POTENCIAL DE FLUJO Y ELECTROOSMOSIS EN MEMBRANAS

CAMBIADORAS DE IONES HETEROGENEAS.

IV. POTENCIAL DE FLUJO Y ELECTROOSMOSIS EN MEMBRANAS CAMBIADORAS DE IONES HETEROGENEAS.

INTRODUCCION.-

La importancia intrínseca que poseen los fenómenos electrocinéticos y la, siempre necesaria comparación entre los resultados experimentales y los teóricos, obtenidos éstos mediante teorías desarrolladas muy recientemente, y que pretenden explicar la variación del transporte electrocinético en capilares finos y en interfases sólido-líquido de alto potencial zeta, es lo que nos ha llevado a la realización de medidas de potencial de flujo y electroósmosis en sistemas heteroporosos con diferentes características estructurales y geométricas. Con estas características fijas se han realizado, también, medidas de potencial de flujo y electroósmosis a diferentes concentraciones de NaOH.

En este capítulo nos proponemos presentar y discutir los resultados experimentales obtenidos. Con vistas a una sistematización que permita una mejor comprensión de los datos que se presentan, dividiremos este capítulo en dos grandes apartados; en el primero de los cuales se incluyen los resultados de potencial de flujo, mientras que en el segundo se estudiará más exhaustivamente la permeabilidad electroosmótica. Dentro de estos dos apartados, se distinguirán dos subapartados, que atenderan a la sistemática experimental seguida, es decir, en el primero se estudiarán los resultado experimentales obtenidos para

distintas características estructurales y geométricas, y en el segundo, se hará lo mismo con las distintas concentraciones de NaOH.

La discusión de los resultados experimentales de potencial de flujo se hará, dada las características de las membranas presentadas, en base inicialmente a la teoría de carga fija desarrollada por Schmid, para a continuación, utilizar la teoría clásica de los fenómenos electrocinéticos basada en el modelo de doble capa eléctrica.

Una vez analizados los resultados según las teorías clásicas, introduciremos las teorías más recientes, en especial la de Levine y col. (1975), y que en esencia lo que hace es introducir factores correctivos a la ecuación clásica de Smoluchowski, con el fin, de explicar mejor la dependencia del potencial de flujo o de la electroósmosis con el radio electrocinético. Esta teoría, que ya ha proporcionado resultados muy satisfactorios con membranas no cargadas de policarbonato y capilares de borosilicato (Broz y Epstein 1976), todavía no se ha aplicado a membranas cambiadoras de iones heterogéneas como las empleadas en este trabajo.

Al comienzo de cada apartado se expondrá brevemente el mecanismo que da lugar a los correspondientes fenómenos y, se estudiarán las linealidades o no-linealidades que aparecen entre los flujos y las fuerzas termodinámicas.

Por otro lado, en el apartado correspondiente a la electroósmosis se comprobará experimentalmente que la relación de Saxén se verifica. Asimismo, al final de cada

apartado se calcularán los coeficientes fenomenológicos L_{21} y L_{12} , y como ya hicimos con la relación de Saxén, se podrá observar que, igualmente se verifica la relación de reciprocidad de Onsager.

Dentro del apartado dedicado a la permeabilidad electroosmótica, se dedicará una especial atención a su variación con la intensidad de corriente aplicada, dado que a la vista de las contradicciones que aparecen en la bibliografía, ésta es una cuestión que todavía no está suficientemente explicada (Kherd y col. 1978) y que por tanto, necesita de un mayor aporte experimental de datos. Así, será posible comparar las distintas tendencias encontradas por diferentes autores con m.c.i. homogéneas y heterogéneas.

IV.1. POTENCIAL DE FLUJO.

En la bibliografía existente, se puede observar que de todos los fenómenos electrocinéticos que existen, la electroósmosis es el que más se ha utilizado. En cambio, las investigaciones sobre potencial de flujo, en particular con membranas cambiadoras de iones, son por lo general, más escasas (Lakshminarayanaiah 1969, Rastogi y col. 1977). Por otro lado, dependiendo de las condiciones experimentales, es decir, dependiendo de las concentraciones de electrolito usadas y de las intensidades de corriente aplicadas, puede ocurrir que las medidas de potencial de flujo sean más fiables en la determinación de los coeficientes fenomenológicos de acoplamiento que las experiencias de electroósmosis



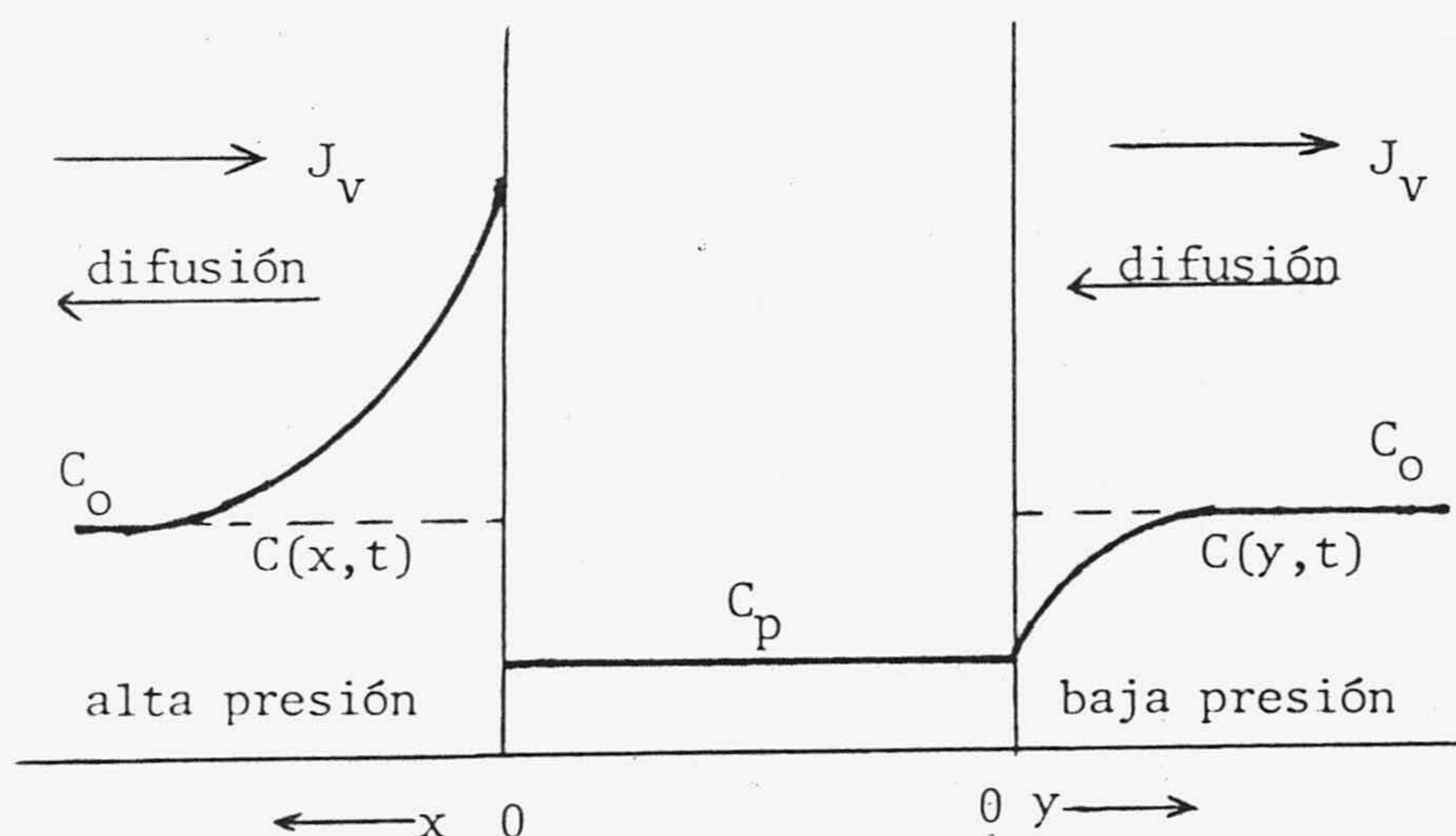
(Brun y Vaala 1967, Trivijitkasem y Ostvold 1980, González-Caballero y de las Nieves 1983).

En este apartado, nos proponemos estudiar el potencial de flujo que se genera en todas las membranas cuando pasa a su través agua o una disolución acuosa de NaOH. Lógicamente y, como un primer paso, es necesario analizar el mecanismo que da lugar a la aparición del fenómeno electrocinético en cuestión. Este se origina como a continuación indicamos:

Cuando a través de una membrana cargada, que separa dos disoluciones de electrolito de igual concentración, se establece una diferencia de presión hidrostática, se produce un flujo de permeante que la atraviesa. Conforme el agua se mueve dentro de la membrana, interacciona con los iones móviles desplazando a éstos en su misma dirección como consecuencia de las fuerzas de arrastre. Si la membrana posee iones fijos de signo negativo y dado que la condición de electroneutralidad debe mantenerse, una cantidad mayor de cargas positivas que de negativas cruzarán la membrana con lo que, el arrastre de iones producirá un potencial más positivo en el lado de baja que en el de alta presión. A esta diferencia de potencial, que se genera entre ambos lados de la membrana, se la conoce con el nombre de Potencial de Flujo, $\Delta\phi_s$ (Spiegler y Macleish 1981). Evidentemente, si cambia el signo de los grupos iónicos fijos en el interior de la membrana, se invertirá la polaridad del potencial de flujo.

Por otro lado, 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):



En consecuencia, e inherente a esta distribución de concentración, aparecerá un potencial de difusión a través de la membrana que debe añadirse al potencial de flujo y, provocará que, dada la dependencia con el tiempo de los perfiles de concentración, entre los electrodos sumergidos a cada lado de la membrana se detecte una diferencia de potencial, $\Delta\phi$, que será dependiente del tiempo. El potencial observado, $\Delta\phi$, será por tanto suma de varias contribuciones:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_s + \Delta\phi_e + \Delta\phi_m(t) + \Delta\phi_c(t) \quad (\text{IV.1})$$

donde, además del potencial de flujo hemos añadido un potencial de electrodo, $\Delta\phi_e$, que corresponde a la diferencia de potencial que aparece entre los electrodos cuando cesa el flujo de permeante y la diferencia de presión hidrostática es nula. Estos dos potenciales serían independientes del tiempo, mientras que las otras contribuciones serán dependientes, como se ha señalado en la ecuación (IV.1), ya que están directamente relacionadas con los perfiles de concentración que aparecen en cada una de las superficies de la membrana. Así $\Delta\phi_m$, representa el potencial de membrana y, teniendo en cuenta el transporte electrosmótico de agua, puede escribirse (Staverman 1952):

$$\Delta\phi_m(t) = 2(\bar{t}_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2(t)}{a_1(t)} \quad (IV.2)$$

donde \bar{t}_+ es el número de transporte del contraión dentro de la membrana; R, T y F tienen los significados habituales, y $a_2(t)$ y $a_1(t)$ representan las actividades a cada lado de la membrana, que serán en función del tiempo y en consecuencia $\Delta\phi_m$ también lo será.

La otra contribución que aparece en la ecuación (IV.1), $\Delta\phi_c(t)$, representa la diferencia de potencial de Nernst entre los electrodos en contacto con la membrana:

$$\Delta\phi_c(t) = (RT / F) \ln \frac{a_2(t)}{a_1(t)} \quad (IV.3)$$

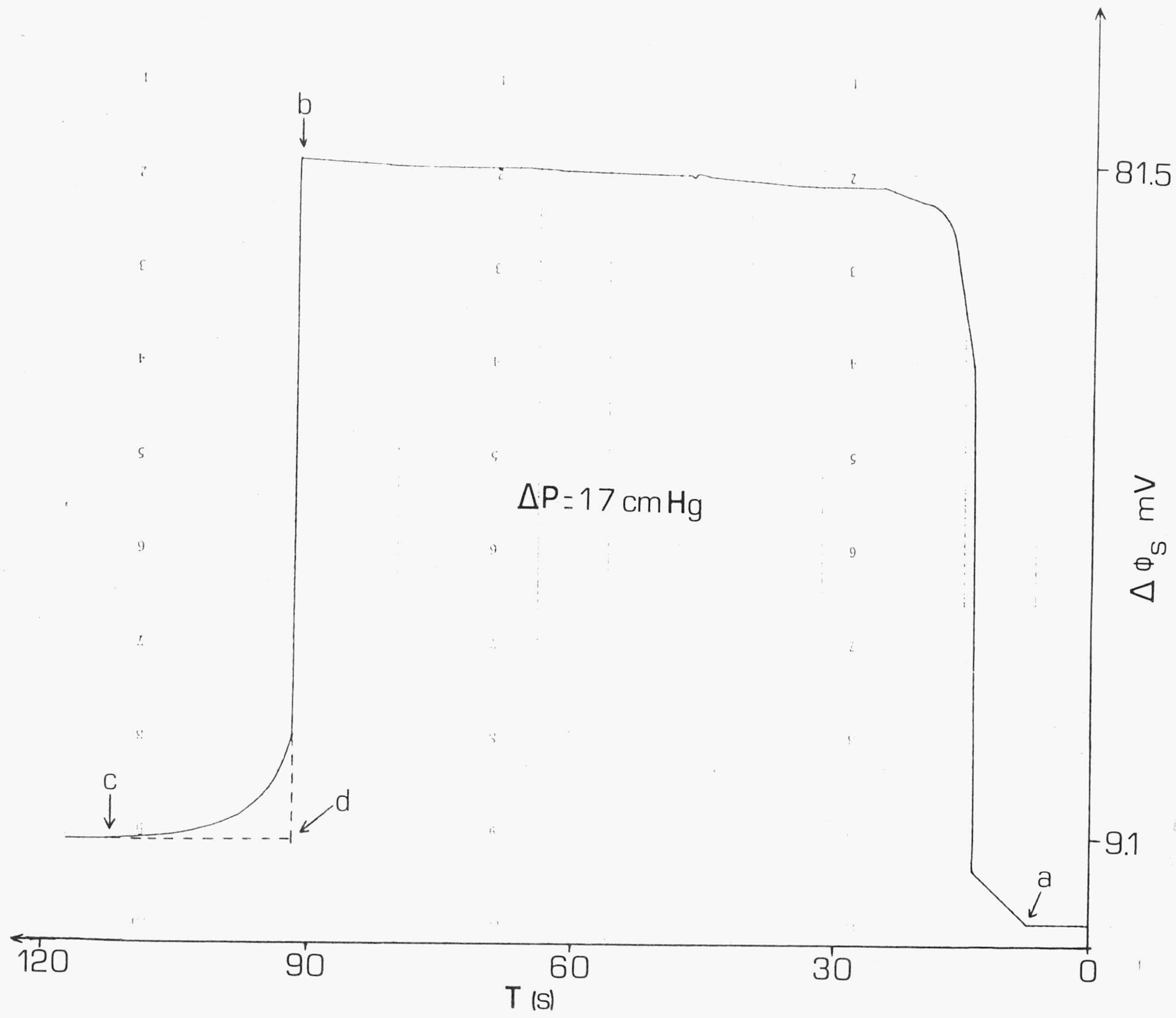
considerando las ecuaciones (IV.2) y (IV.3), el potencial observado puede escribirse en la forma:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_s + \Delta\phi_e + 2\bar{t}_+(RT/F) \ln \frac{a_2(t)}{a_1(t)} \quad (IV.4)$$

Resulta así, una expresión que tiene en cuenta la polarización de concentración en el fenómeno del potencial de flujo.

Para determinar la forma que tiene $\Delta\phi$ con respecto al tiempo, los electrodos se conectan a un registrador gráfico. Una muestra típica de los resultados que se obtienen en este trabajo se muestra en la hoja adjunta. Así, el punto a representa el instante en el que se aplica la diferencia de presión, mientras que, en el punto b se interrumpe. La diferencia de potencial decrece bruscamente para después estabilizarse gradualmente sobre un punto c que correspondería al potencial $\Delta\phi_e$. Extrapolando a partir del último tramo constante, obtenemos un punto d, que resulta del corte de esta recta con la vertical que pasa por b. La diferencia de potencial que hay entre b y d sería el potencial de flujo más la contribución debida al perfil de concentración, es decir, correspondería a la diferencia, $\Delta\phi - \Delta\phi_e$.

Otros autores (Tasaka y col. 1982) han examinado para membranas cambiadoras de iones, la variación del potencial $\Delta\phi$ con el tiempo. Estos autores encontraron que la relación entre $\Delta\phi - \Delta\phi_e$, y ΔP era lineal en las tres situaciones de medida siguientes: en estado estacionario, $\Delta C = \Delta C_{\text{flujo}}$ (hiperfiltración), en estado casi estacionario con $\Delta C = 0$, y en estado estacionario con la razón de concentraciones entre las dos disoluciones que separa la membrana, $C_1/C_2 = 2$. A la vista de estos resultados, dichos autores consideraron que las contribuciones a $\Delta\phi_m$ y $\Delta\phi_c$ eran despreciables frente a $\Delta\phi_s$ y, realizaron todas las medidas de potencial de flujo en condiciones casi estacionarias, $\Delta C = 0$, por lo



que el potencial de flujo es igual a, $\Delta\phi_s \cong \Delta\phi - \Delta\phi_e$. Las concentraciones de las disoluciones de electrolito variaban entre 10^{-4} y 1 M. Dado que, las condiciones experimentales en que se han realizado nuestras medidas de potencial de flujo son muy parecidas a las empleadas por Tasaka y col., y la semejanza existente en la dependencia de $\Delta\phi$ con el tiempo, podemos suponer que el tercer sumando de la ecuación (IV.4) es despreciable, y por tanto, el potencial de flujo será aproximadamente igual a $(\Delta\phi - \Delta\phi_e)$. Esta aproximación está aún más justificada en este trabajo puesto que, los potenciales de flujo son mayores que los obtenidos por Tasaka y col. y, porque las disoluciones utilizadas por nosotros son más diluidas, lo que supone una menor contribución de los perfiles de concentración en el potencial observado. Por otra parte, y como se indica más adelante, se ha comprobado que los \bar{t}_+ , medidos en nuestras condiciones experimentales son muy próximos a 1, por lo que la contribución del término $\Delta\phi_m$ es prácticamente 0.

En ausencia de cargas fijas en la membrana, el potencial de flujo también se puede originar por las diferencias entre las movilidades de cationes y de aniones a iguales concentraciones (Spiegler y Macleish 1981). La existencia de estos potenciales de flujo implica una fuerte interacción entre los flujos de agua y de iones. Este arrastre mutuo entre iones móviles y agua, que provoca un potencial de flujo cuando se aplica una diferencia de presión, producirá un flujo de agua en la misma dirección en que se desplazan los iones cuando se aplique una diferencia de potencial eléctrico a través de la membrana. De hecho, mediante medidas de potencial de flujo puede calcularse el número

de moléculas de agua que arrastrará cada contraión, haciendo uso de la relación de Saxén.

Las medidas del flujo de agua provocado por un gradiente de potencial o por el paso de una corriente eléctrica (flujo electroosmótico) a través de la membrana, se mostrarán en el apartado segundo. Podrá comprobarse entonces, que se verifican las relaciones de Saxén para todas las membranas y, en todas las condiciones experimentales empleadas.

Una vez conocido el mecanismo por el que se produce el potencial de flujo de una membrana y, establecida la forma de medida y la cantidad que se identificará como $\Delta\phi_s$, vamos a mostrar los resultados experimentales encontrados.

A) Influencia de las diferentes características estructurales de las membranas sobre el potencial de flujo.

Para analizar los resultados del potencial de flujo consideraremos la influencia que cada una de las características de la membrana ejerce sobre dicho potencial. Así, por un lado, agruparemos las membranas de diferente composición, o diferente proporción resina-Teflon que corresponden a los números 1, 2, 3 y 4; por otro lado, incluiremos a las membranas que son de diferente espesor, aunque tengan igual proporción resina-Teflon, cuyos números son 5, 3 y 6; a continuación consideraremos las membranas que se formaron con diferente presión de compactación y numeradas por 7, 3 y 8; y por último,

presentaremos las membranas de diferente grado de D.V.B., o sea, membranas que han sido formadas con partículas de resina que poseen distinto grado de entrecruzamiento, y que numeraremos por 9, 3 y 10. Puede observarse que en todas las series aparece la membrana número 3 que fue considerada como punto de partida para cada una de las características. Este agrupamiento sistemático en cuatro conjuntos perfectamente diferenciados se mantendrá a lo largo de este apartado.

Siguiendo este camino, en la Figura IV.1 se muestran los valores obtenidos para $\Delta\phi_s$ en función de ΔP , para cada una de las membranas que fueron formadas con distinto porcentaje de Teflon. En la Figura IV.2 se muestran los resultados experimentales obtenidos para membranas que teniendo igual composición, poseen diferente espesor. En la Figura IV.3 los puntos experimentales de $\Delta\phi_s$ respecto a ΔP , corresponden a membranas que mantienen igual composición pero que en su formación se utilizaron diferentes presiones de compactación. Finalmente, en la Figura IV.4 los resultados se refieren a membranas que poseen diferente grado de divinilbenceno ya que, las resinas que las componen tienen distinto porcentaje del citado compuesto.

Para cada una de las membranas los puntos experimentales de $\Delta\phi_s$ respecto ΔP , fueron ajustados por un modelo de regresión lineal. En todos los casos el coeficiente de correlación del ajuste fue mayor que 0.99, para todo el rango de presiones aplicadas (hasta 30 cmHg), lo que nos confirma la existencia de una dependencia de tipo lineal entre la diferencia de presión aplicada y la diferencia de potencial generado. Las pendientes obtenidas de las rectas

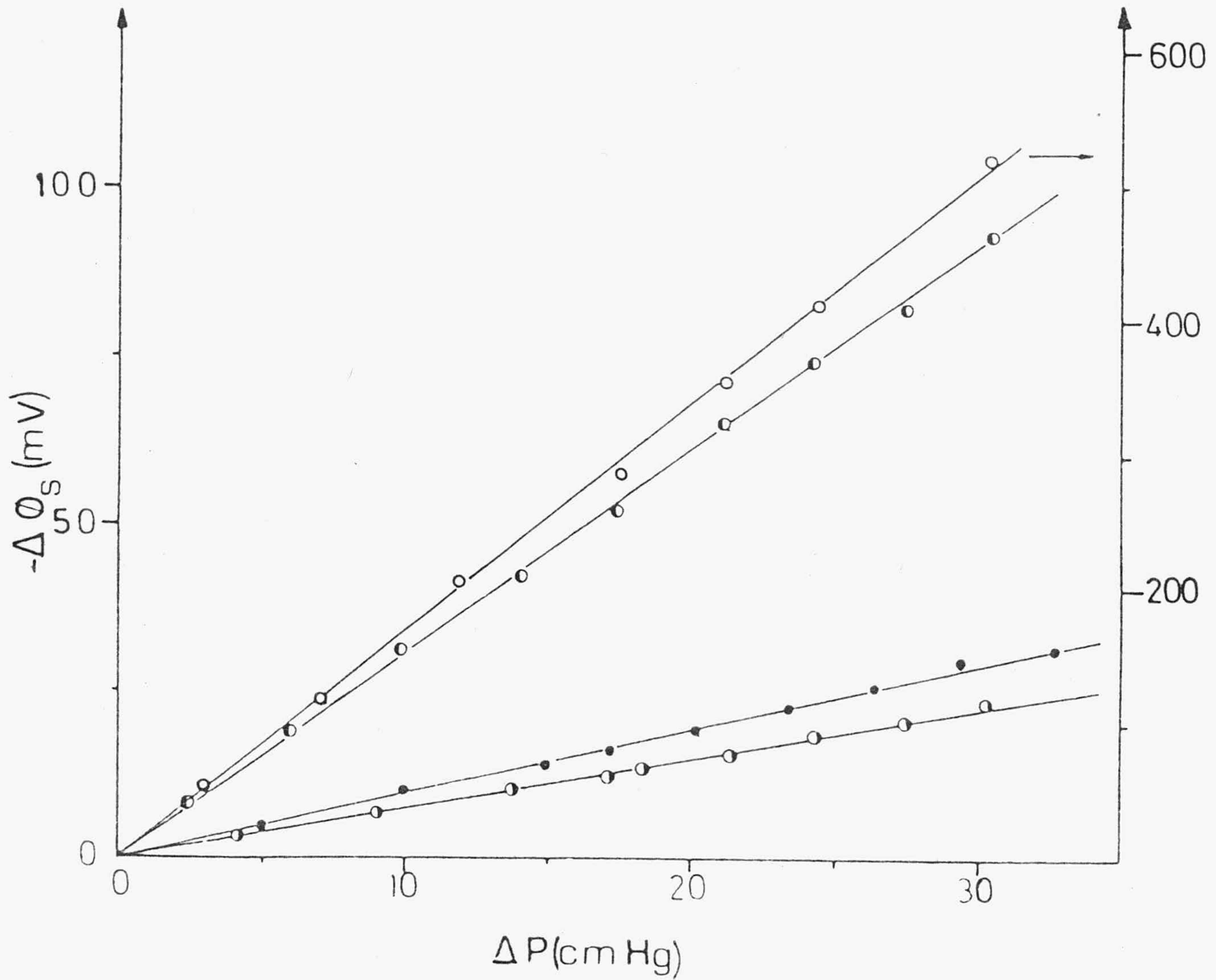


FIGURA IV.1.- Potencial de flujo respecto de la presión para membranas de diferente composición de Teflon: 75%, o; 62.5%, ◐; 50%, ●; 37.5%, ◑.

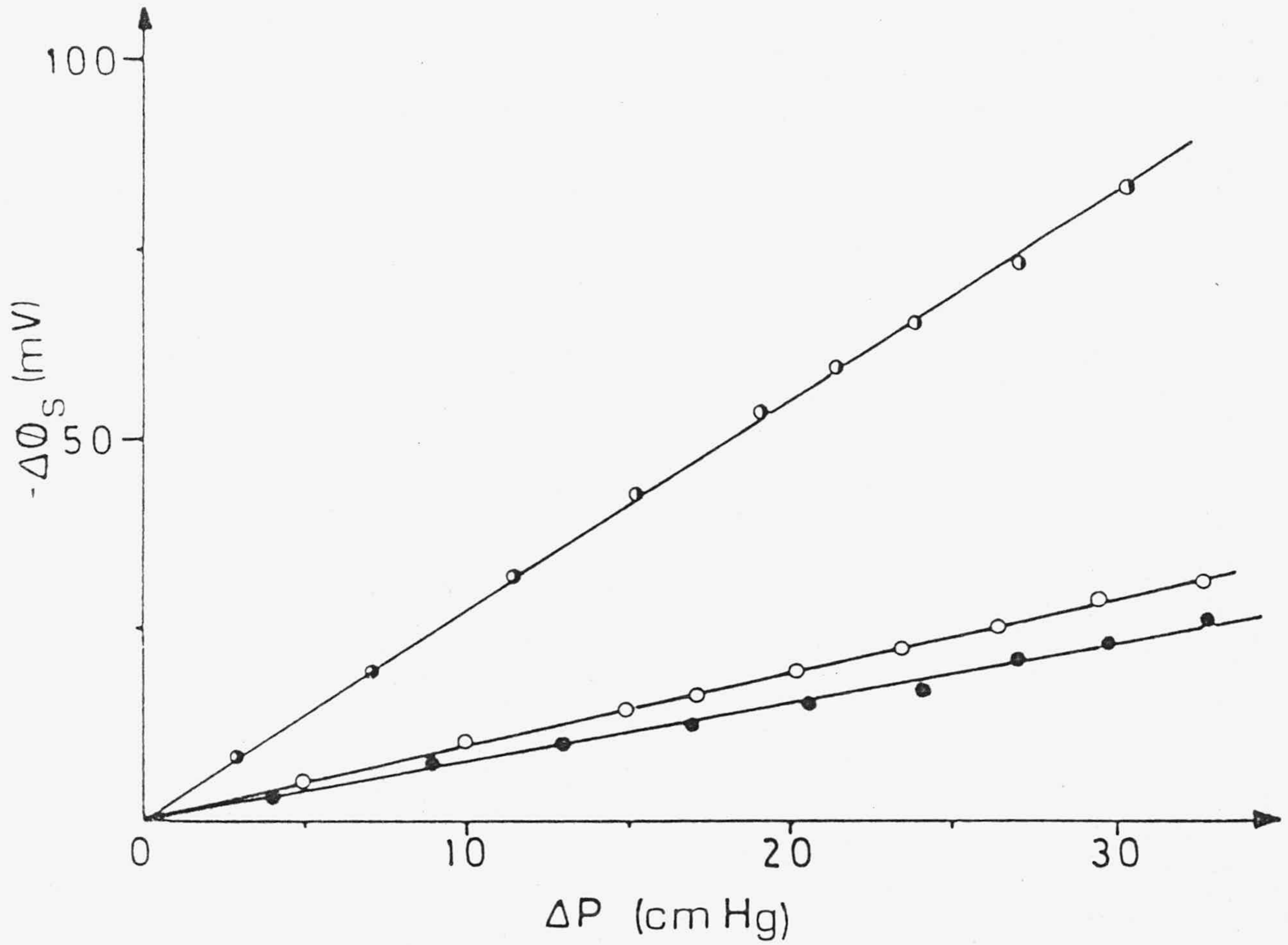


FIGURA IV.2.- Potencial de flujo respecto de la presión, para membranas de diferente espesor: 0.510 cm, ●; 0.985 cm, ○; 1.500 cm, ●.

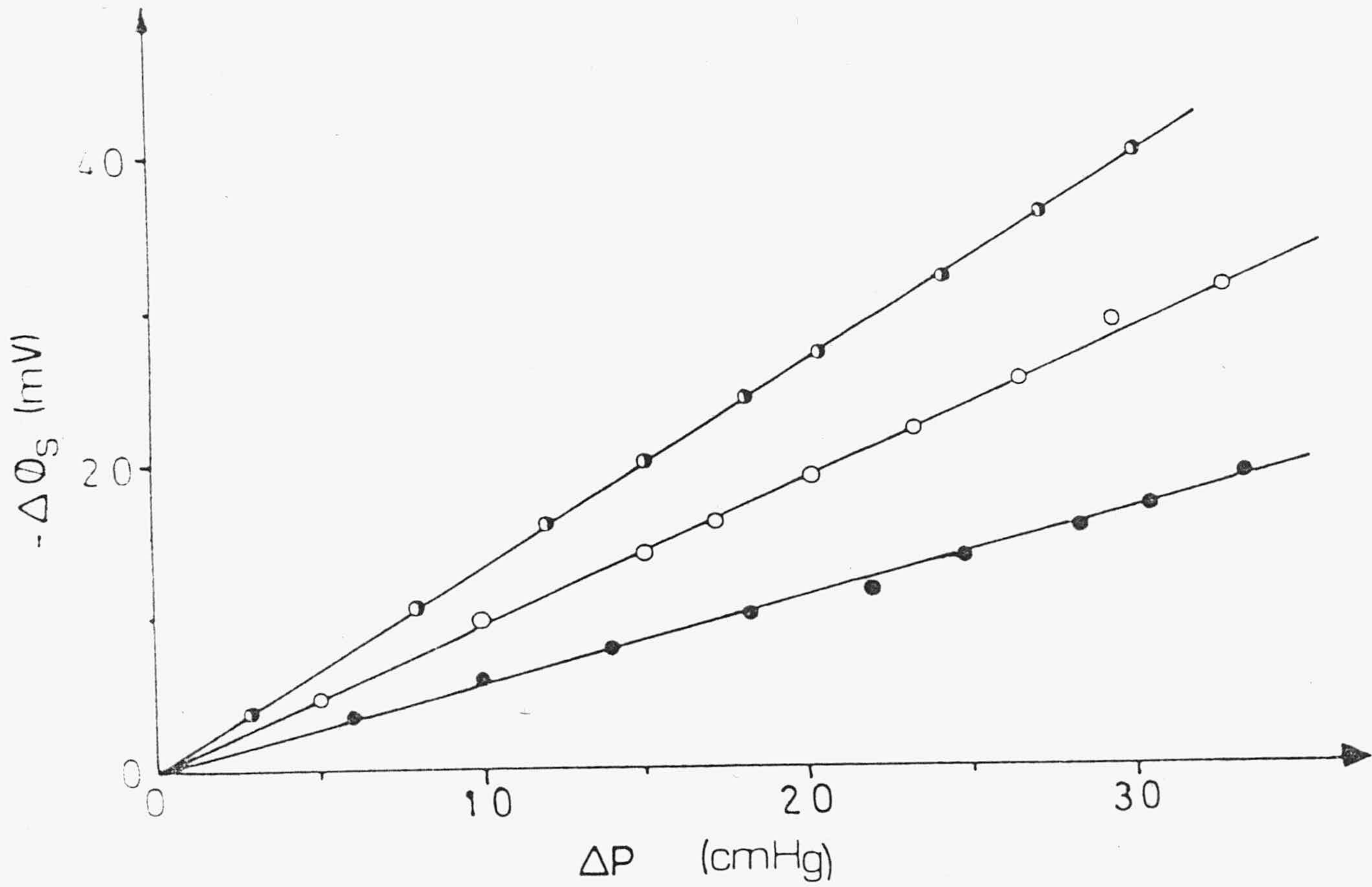


FIGURA IV.3.- Potencial de flujo respecto a la presión, para membranas de diferente compacidad: 75.8 kp/cm², ●; 176.9 kp/cm², ○; 252.7 kp/cm², ●.

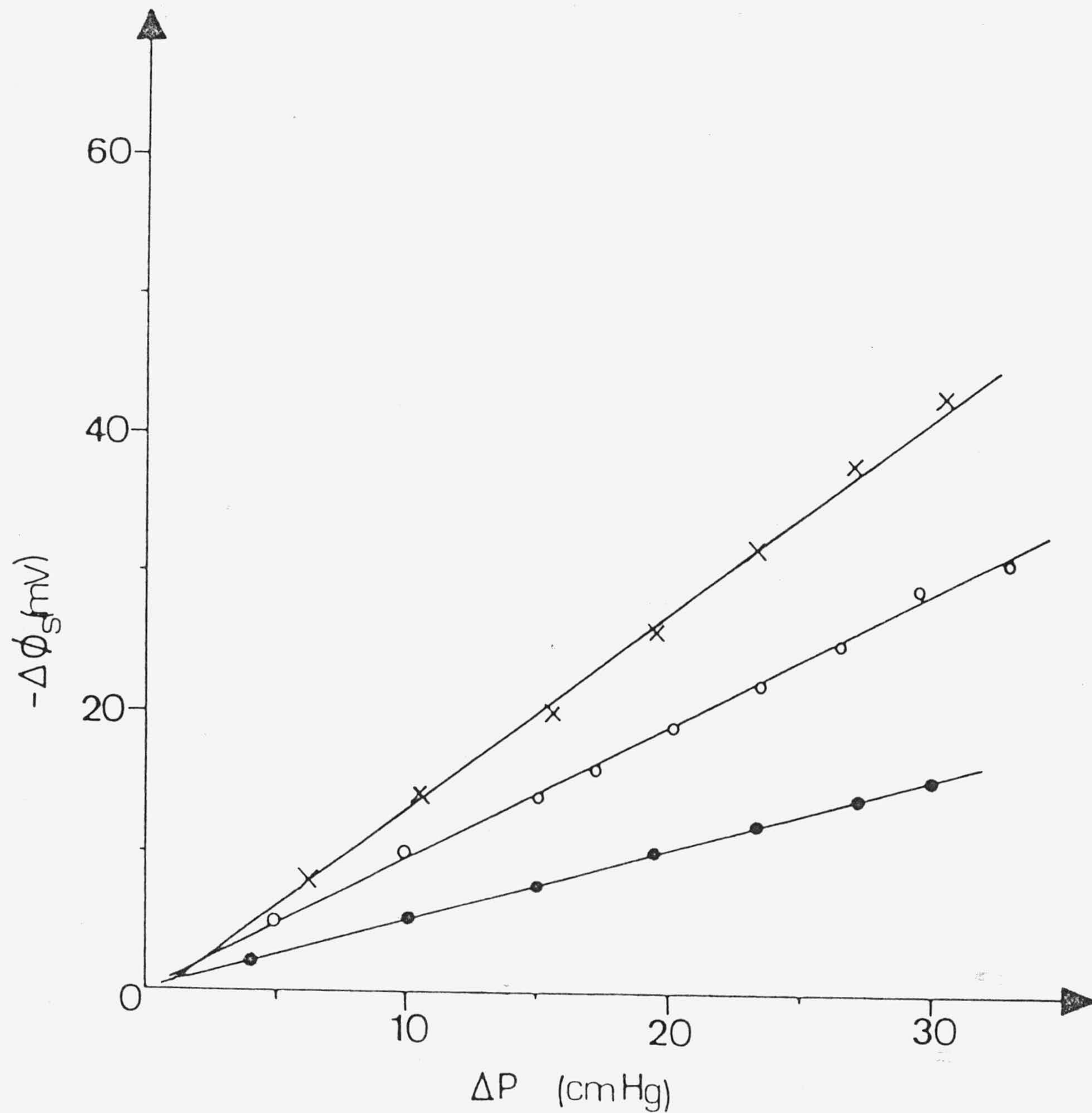


FIGURA IV.4.- Potencial de flujo respecto de la presión, para membranas de diferente grado de D.V.B.: 4%, x; 8%, o; 10%, •.

ajustadas se presentan en la Tabla IV.1.

Puede observarse en dicha Tabla, que el cociente $\Delta\phi_s/\Delta P$ disminuye al aumentar el contenido de resina de la membrana. Igualmente se puede observar (membranas 5, 3 y 6) que este cociente disminuye al elevarse el espesor de la membrana. En cambio $\Delta\phi_s/\Delta P$ disminuye conforme aumenta la compacidad de las membranas, o su grado de divinilbenceno.

El potencial de flujo de m.c.i. suele alcanzar valores pequeños. Así, Brun y Vaula (1967) encontraron valores de 0.38 mV/atm, para membranas de fenolsulfonato en una disolución 0.01 N de ClK, Toyoshima y Nozaki (1969) obtuvieron 2.1 mV/atm para membranas de collodion con concentraciones de aproximadamente $2 \cdot 10^{-3}$ N de ClK, Tanny y Hoffer (1973) obtuvieron 0.46 mV/atm en experiencias de hiperfiltración con membranas de polielectrolito y una concentración de 10^{-3} N de ClH, Demisch y Pusch (1976) encontraron 1.85 mV/atm en membranas de acetato de celulosa asimétricas con concentraciones de $2 \cdot 10^{-2}$ M de ClNa, y Trivijitkasem y Ostvold (1980) para diferentes membranas y electrolitos obtuvieron como máximo un valor de aproximadamente 0.47 mV/atm, para una concentración de 10^{-3} N de diferentes disoluciones de cloruros bivalentes.

En nuestro trabajo el cociente $\Delta\phi_s/\Delta P$, es muy diferente según las concentraciones o membranas utilizadas, pero por ejemplo para la membrana IR120 toma un valor de 346.4 mV/atm para una concentración de 10^{-6} M, mientras que para 10^{-3} M de NaOH es de 17.22 mV/atm. Claramente, las membranas presentadas aquí poseen un potencial de flujo relativamente alto comparado con los que se suelen obtener con otro tipo

TABLA IV.1

<u>Número membrana</u>	<u>$(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ $10^6 (m^3/C)$</u>	<u>$L_{21} \cdot 10^{11}$ $(m^3/V.S)$</u>	<u>$X_t \cdot 10^8$ $(equiv/l memb.h.)$</u>	<u>$X_{exp} \cdot 10^2$ $(equiv/l memb.h.)$</u>	<u>$X'_{exp} \cdot 10^1$ $(equiv/l vol.poro)$</u>
1	14.5±0.4	1.89±0.05	2.4	4.76	1.90
2	2.33±0.06	6.7±0.2	2.5	5.27	1.52
3	0.74±0.02	8.4±0.2	1.4	7.26	1.60
4	0.60±0.02	22.1±0.6	1.3	9.31	2.13
5	1.98±0.02	11.7±0.1	0.80	9.62	2.15
6	0.64±0.02	4.0±0.1	1.7	5.39	1.23
7	0.99±0.01	7.06±0.06	0.54	6.89	1.37
8	0.459±0.006	10.2±0.1	2.7	8.01	2.14
9	0.386±0.003	2.97±0.02	1.1	7.94	2.20
10	1.00±0.03	26.2±0.9	1.8	8.07	1.44

de m.c.i.

Antes de analizar las causas que puedan explicar estas dependencias entre $\Delta\phi_s / \Delta P$ y las distintas características de las membranas, vamos a estudiar la linealidad observada en la dependencia del potencial con la diferencia de presión aplicada, y las consecuencias que de ello se derivan. Debe destacarse también que, en todos los casos, el potencial de flujo de cada membrana era siempre independiente de la dirección de flujo, lo que nos indica desde un punto de vista macroscópico el carácter simétrico de todas las membranas utilizadas, pese a su carácter heterogéneo. Esta simetría de la membrana supone además que el coeficiente fenomenológico de acoplamiento L_{21} tiene carácter escalar, ya que es independiente de la dirección del flujo.

Una dependencia lineal entre $\Delta\phi_s$ y ΔP , con m.c.i. ha sido también obtenida por otros autores. Así, Trivijitkasem y Ostvold (1980) encontraron tal dependencia con membranas cambiadoras de iones homogéneas y heterogéneas, para diferentes electrolitos uni, di y trivalentes, y presiones de hasta 60 cmHg, al igual que Demisch y Pusch (1976) con membranas de acetato de celulosa asimétricas y disoluciones de $2 \cdot 10^{-3}$ y $5 \cdot 10^{-3}$ M de ClNa, con presiones aplicadas de hasta 1.6 atmósferas.

Sin embargo, Rastogi y col. (1977) han encontrado relaciones no lineales e incluso inversiones del signo para el sistema Zeokarb 225-agua, con la membrana en la forma H^+ , y aplicando diferencias de presión relativamente pequeñas (hasta 90 cm de permeante). En cambio, estos mismos autores

con el mismo sistema, pero con la membrana en la forma iónica Na^+ , obtuvieron que el potencial de flujo era siempre negativo. Estos resultados, aparentemente contradictorios, fueron explicados como debidos a una alteración de las características de la doble capa eléctrica al cambiar la presión.

Relaciones no lineales entre el potencial generado y la presión aplicada, han sido también encontradas por Hidalgo-Alvarez y col. (1981) para membranas no-cargadas. En este caso, no aparecían inversiones de signo y, la pérdida de la linealidad se producía cuando se aplicaban altas presiones. Estos resultados fueron consecuencia de la transición del flujo laminar al turbulento. De manera similar, Van Wageningen y col. (1976) representaron gráficamente $\Delta\phi_s$ frente ΔP para capilares de borosilicato con sustancias biológicas adheridas a su superficie (células tumorigénicas) y observaron una zona lineal cuando el flujo era laminar y después, una pérdida gradual de la linealidad conforme se alcanzaba la zona de transición del flujo laminar al turbulento. Más recientemente, Van Wageningen y col. (1980) obtuvieron resultados similares para el potencial de flujo con capilares rectangulares, es decir, volvieron a encontrar una transición de laminar a turbulento cuando se perdía la linealidad entre el potencial y la presión aplicada.

Recientemente, Rastogi y col. (1981) con membranas cambiadoras de iones heterogéneas, Zeokarb 225 (forma Na^+) y mezclas metanol-agua, encontraron relaciones no lineales para la corriente y el potencial de flujo frente a ΔP , sin que se observe una zona de transición entre una u otra forma de dependencia.

Los primeros trabajos en los que se estudia la no-linealidad del potencial y corriente de flujo, provocada por una transición del régimen laminar al turbulento, se deben a Rutgers y col. (1957, 1959). Estos autores utilizando capilares de vidrio de diferentes geometrías analizaron el efecto de la turbulencia sobre los fenómenos electrocinéticos. Así, además de agua, utilizaron como permeantes disoluciones de salicilato di-isopropil-Zn (Zn-dips) en benceno.

Para el agua encontraron una estricta proporcionalidad entre $\Delta\phi_s$ y ΔP para todo el rango de presiones. Esto se interpretó, como debido a que el espesor de la parte difusa de la doble capa es tan pequeño que no se veía afectado por las presiones aplicadas. Para el resto de los permeantes, la turbulencia apareció siempre a partir de una determinada presión que dependía de las condiciones experimentales de medida. Este efecto fue interpretado teóricamente mediante un factor f que viene dado por la expresión:

$$f = \frac{I_{\text{turb}} / \bar{v}}{I_{\text{lam}} / \bar{v}} = r / 2\delta \quad (\text{IV.5})$$

donde I_{turb} es la corriente de flujo en la zona turbulenta, I_{lam} lo es en la zona laminar, \bar{v} es la velocidad del seno del líquido, r es el radio del capilar y δ es el espesor de la parte difusa de la doble capa. Determinando f y conocido r , es posible determinar el espesor de la parte difusa de la doble capa. Cuanto mayor sea δ , más alto será el efecto de la turbulencia sobre el potencial de flujo. Esto se explica porque la carga eléctrica del líquido está en la capa difusa cerca de la pared del capilar; así, en

flujo laminar. la velocidad del líquido cerca de la pared es proporcional a la distancia a ésta, por lo que las cargas eléctricas en el líquido se mueven con velocidades muy bajas. En cambio, en flujo turbulento parte del líquido cercano a las paredes puede ser llevado a la zona central del capilar, y entonces se desplazarán a la velocidad con que se mueve el seno del líquido. Por tanto, cuanto mayor sea la parte difusa de la doble capa más fácilmente ocurrirá este desplazamiento hacia el centro del capilar.

La expresión IV.5 nos permite determinar f cuando se conocen I_{turb} e I_{lam} , pero es necesario conocer cuando se produce la transición entre uno y otro.

Para distinguir el punto de transición de flujo laminar a turbulento, Hidalgo-Alvarez y col. (1981) calcularon el número de Reynolds a altas y bajas presiones. Estos autores observaron que mientras a bajas presiones este número era menor o igual a 10, a altas presiones (20 cmHg) llegaba a alcanzar valores de hasta 80, según el permeante utilizado (en el caso de agua el número de Reynolds llegaba a alcanzar un valor de 70).

Horn y Onoda (1977) determinaron el número de Reynolds de lechos porosos de partículas de sílice fundida, mediante la expresión:

$$N = \frac{D_p v \rho}{\eta} \left(\frac{1}{1-\epsilon} \right) \quad (\text{IV.6})$$

donde D_p es el diámetro medio de las partículas, v es la velocidad superficial (cm/s), obtenida del cociente entre

el flujo de volumen y el área transversal del lecho poroso, y ϵ es la porosidad. η y ρ serán la viscosidad y la densidad del permeante.

Para determinar el número de Reynolds de nuestros sistemas, como sabemos que el tamaño de las partículas de resina está comprendido entre 400 y 1000 μm y las de Teflon entre 250-400 μm , podemos considerar un diámetro medio de 500 μm . Para una presión de 30 cmHg y la membrana IR120, con agua como permeante, el número de Reynolds resultó igual a 5.2. Sin embargo, y dado que las partículas de Teflon al comprimirlas forman una pasta, resulta más lógico considerar el diámetro del capilar. Utilizando los radios de poro estimados en el apartado III.5, para esta membrana resultaría que $N=0.06$, y para el resto de las membranas el número de Reynolds es menor que 1.

Números de Reynolds por debajo de 0.1 fueron también encontrados por Kitahara y col. (1972) con lechos porosos y capilares de vidrio. Para nuestros sistemas porosos y permeantes (agua), se ha encontrado que el número de Reynolds es inferior siempre a 1 y permanece constante cuando varía la concentración de la disolución. Por lo tanto, en estas circunstancias no parece posible que se produzca una transición del flujo laminar al turbulento. Téngase en cuenta que es frecuente considerar el valor de $N=10$ como valor límite para la existencia de flujo laminar (Bird y col. 1966).

En consecuencia, la relación lineal observada entre el potencial de flujo y la diferencia de presión aplicada, para todo el rango de presiones ensayadas, implica que las propiedades de la doble capa eléctrica no se ven afectadas

por las variaciones de presión que tienen lugar en los experimentos de potencial de flujo.

Una vez analizada la linealidad encontrada entre $\Delta\phi_s$ y ΔP , vamos a hacer lo mismo con la variación observada para el cociente $\Delta\phi_s/\Delta P$ cuando se modifican las características geométricas y estructurales de la membrana.

Según las ecuaciones fenomenológicas lineales de la T.P.I., el cociente entre el potencial generado y la presión aplicada puede expresarse en función de coeficientes fenomenológicos mediante la relación:

$$\Delta\phi_s/\Delta P = (\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} = -(L_{21}/L_{22}) \quad (\text{IV.7})$$

donde L_{22} es la conductancia de la membrana, que se puede obtener de los datos de conductividad del apartado III.2 mediante la expresión:

$$L_{22} = \bar{K}S / l \quad (\text{IV.8})$$

donde S y l son la superficie y el espesor de la membrana, respectivamente.

En consecuencia, de la expresión (IV.7) será posible determinar el coeficiente fenomenológico de acoplamiento. Los valores numéricos obtenidos para L_{21} se muestran en la Tabla IV.1. Puede observarse que el orden de magnitud de este coeficiente es de 10^{-10} ó 10^{-11} m^3/Vs , dependiendo de la membrana. Otros autores han calculado los coeficientes fenomenológicos de acoplamiento, bien por el método de potencial de flujo o bien por medidas de flujo electroosmó-

tico. En la mayoría de los casos los coeficientes resultan iguales o menores que los aquí encontrados. Por ejemplo, Rastogi y col. (1977) encontraron valores de $4.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{Vs}$ para la membrana Zeokarb 225 (forma H^+) con agua como permeante; Tombalakian (1968) de medidas electroosmóticas, obtuvo para el coeficiente de acoplamiento valores del orden de $10^{-13} \text{ m}^3/\text{Vs}$ con membranas homogéneas de ácido poliestireno sulfónico; Singh y col. (1979) con membranas heterogéneas tipo Dowex 1 (forma Cl^-) obtuvieron mediante electroósmosis, valores de $10^{-12} \text{ m}^3/\text{Vs}$; Srivastava y Lal (1980) con membranas de óxido de torio encontraron que el coeficiente L_{21} era del orden de $10^{-12} \text{ m}^3/\text{Vs}$; y, Singh y Shabd (1979) con membranas Amberlite IRC-50 obtuvieron valores de $10^{-12} \text{ m}^3/\text{Vs}$.

En la Tabla IV.1 se puede observar que el coeficiente fenomenológico L_{21} aumenta al incrementarse el contenido de resina de la membrana, al contrario que lo observado para el potencial de flujo. Esto es debido a que la conductancia de la membrana aumenta al elevarse el número de partículas del cambiador iónico, que serán más conductoras que el Teflon, compensando así el descenso observado en $\Delta\phi_s/\Delta P$. Por tanto, las membranas heterogéneas con más alto porcentaje de resina muestran unas propiedades electrocinéticas más intensas (González-Caballero y de las Nieves 1983), es decir, el acoplamiento entre flujos y fuerzas de distinta naturaleza (masa y carga) será mayor en las membranas de más alto contenido de resina.

Para membranas de diferente espesor y distinto grado de D.V.B., el coeficiente de acoplamiento resulta más elevado para las membranas más delgadas y de menor entrecruzamiento.

Esta tendencia de variación es semejante a la encontrada para el potencial de flujo. En cambio, para las membranas de mayor compacidad el coeficiente L_{21} aumenta, mientras que $\Delta\phi_s/\Delta P$ tiende a disminuir. En este caso, el aumento de la conductancia de la membrana al elevarse la compacidad—provoca el incremento del coeficiente de acoplamiento.

A la vista de esta discusión, es claro que la interpretación de los resultados desde un punto de vista físico, es decir, mediante la interpretación física de los procesos de transporte que tienen lugar en el interior de la membrana no es posible llevarla a cabo con el conocimiento exclusivo de los coeficientes fenomenológicos. Estos nos caracterizan la membrana desde un punto de vista macroscópico y de hecho, la determinación de los coeficientes se considera como el principal paso en el estudio cinético de medios porosos altamente cargados, ya que una vez conocidas las fuerzas, mediante estos coeficientes pueden calcularse los flujos en todos los procesos de transporte (Spiegler 1958); pero, para obtener una visión interna de los factores físico-químicos que determinan los procesos de transporte es necesario utilizar un modelo específico que nos permita visualizar el interior de la membrana.

Por consiguiente, las membranas pueden caracterizarse mediante los parámetros de transporte siguiendo dos procedimientos (Demisch y Pusch 1980): utilizando las relaciones fenomenológicas lineales de la T.P.I. o mediante modelos representativos de la membrana. A menudo conviene utilizar simultáneamente los dos procedimientos.

Esta última alternativa ha sido la más comúnmente utilizada

y, en ella se basan las dos teorías fundamentales que describen el transporte a través de la membrana. Así, en una de estas teorías se supone que los efectos electrocinéticos se deben a la existencia de una doble capa eléctrica en la interfase membrana-permeante; mientras que en la otra se supone que son debidos a la existencia de una concentración de carga fija distribuida homogéneamente en las paredes del poro.

Mientras en la primera teoría el parámetro fundamental del sistema es el potencial zeta, ζ , que corresponde a la diferencia de potencial que hay entre la superficie sólida cargada y el plano deslizante que delimita la capa de líquido fija al sólido, en la segunda es la concentración de carga fija, X . El modelo de doble capa eléctrica se utiliza normalmente para membranas porosas débilmente cargadas, en las que el radio de poro es mayor que el espesor de la doble capa, mientras el modelo de carga fija se utiliza normalmente con membranas cambiadoras de iones finamente porosas, en las que no se cumple la condición anterior ya que el radio de poro suele ser pequeño.

En el capítulo anterior se pudo comprobar que las membranas cambiadoras de iones presentadas en este trabajo poseen radios de poro del orden de 10^{-4} cm. Si calculamos el espesor de la doble capa eléctrica, κ^{-1} , mediante la expresión (Dukhin y Derjaguin 1974):

$$\kappa^{-1} = 3.06 C^{-\frac{1}{2}} 10^{-8} \text{ cm} \quad (\text{IV.9})$$

su valor máximo es de $3 \cdot 10^{-5}$ cm, resultando que para todos los casos $\kappa r > 1$. Por tanto el espesor de la doble capa

eléctrica es menor que el radio de poro y puede utilizarse dicho modelo para nuestras membranas.

Teoría de la carga fija.-

El hecho de que las membranas presentadas en este trabajo sean cambiadoras de iones, y posean grupos iónicos fijos (en este caso SO_3^-), parece indicarnos que se podría elegir un modelo de membrana en el cual la concentración de carga fija fuera el parámetro fundamental. Además, Despic y Hills (1956) encontraron que el modelo desarrollado por Schmid basado en la hipótesis de la carga fija no es válido para membranas altamente cargadas y entrecruzadas, cabe pensar por lo tanto, que con membranas que no poseen esas características la teoría será válida y podrá explicar satisfactoriamente los resultados obtenidos.

A la vista de lo dicho hasta aquí, se desprende la posibilidad de aplicar las dos teorías citadas, ya que nuestras membranas parecen encontrarse en una situación intermedia, pues poseen un radio de poro grande y son cambiadoras de iones, sin estar altamente cargadas ni entrecruzadas. Por tanto, a continuación nos proponemos aplicar ambas teorías a los resultados de potencial de flujo que se han obtenido. En primer lugar utilizaremos la teoría de carga fija, e intentaremos explicar las variaciones de $\Delta\phi_s/\Delta P$ en base a las relaciones que se pueden establecer entre el potencial de flujo y la concentración de carga fija.

La teoría de carga fija se debe esencialmente a Schmid

(1950, 1952). En ella se supone que las membranas son idealmente selectivas y que los coiones (iones de igual signo que los grupos iónicos fijos en la membrana), se encuentran excluidos de la fase membrana. Además, en este modelo es necesario que no existan gradientes de concentración en la fase membrana ni interacciones entre los iones móviles y fijos. La obtención de la expresión para el potencial de flujo, se describe a continuación de una forma breve.

Debido a un gradiente de presión el líquido contenido en el líquido de poro se mueve a través de la membrana causando una corriente eléctrica. Si la concentración de iones fijos es X y la densidad de corriente es I , entonces

$$I dt = FX dV \quad (IV.10)$$

donde dV es el elemento de volumen de líquido que se mueve en un tiempo dt . Como consecuencia del movimiento de iones aparece en la membrana una diferencia de potencial que tiende a contrarrestar el efecto del gradiente de presión anulando a la corriente I . Es decir, aparece un $\Delta\phi$ tal que:

$$I = \Delta\phi \bar{K} \quad (IV.11)$$

donde \bar{K} es la conductividad de la membrana. Por tanto, igualando (IV.10) y (IV.11) obtenemos:

$$\bar{K} \Delta\phi = FX (dV / dt) \quad (IV.12)$$

Puesto que, el flujo de volumen que tiene lugar a través de la membrana cuando se aplica un gradiente de presión es

proporcional a éste,

$$dV / dt = D_h \Delta P \quad (\text{IV.13})$$

sustituyendo en (IV.12) se puede obtener la siguiente expresión para el potencial de flujo:

$$\Delta\phi_s = D_h (FX / \bar{K}) \Delta P \quad (\text{IV.14})$$

donde D_h es la permeabilidad hidrodinámica definida como el volumen de disolución transferido a través de una superficie unidad de la membrana en la unidad de tiempo cuando se aplica una diferencia de presión unidad, es decir, $D_h = L_{11} l/S$, siendo S la superficie total de la membrana expuesta al flujo, y l su espesor.

Utilizando la ecuación (IV.14), y conocidos D_h y \bar{K} es posible mediante medidas de potencial de flujo calcular la concentración de carga fija X . En este sentido, Demisch y Pusch (1976) utilizaron las medidas de potencial de flujo para estimar el valor de la carga fija X que poseían las membranas de acetato de celulosa asimétricas, utilizadas por ellos. Los resultados obtenidos de esta forma, fueron comparados con los obtenidos por valoración de los cambios de concentración producidos cuando la membrana, previamente tratada de una forma conveniente, se introducía en una disolución 0.1 M de acetato de calcio. El acuerdo encontrado entre uno y otro método es relativamente bueno, pues de las medidas de potencial de flujo se obtuvo que X era $2.3 \cdot 10^{-3}$ equivalentes por litro de volumen de poro, mientras que por valoraciones era $5.0 \cdot 10^{-3}$ equiv/l.

De igual forma, en este trabajo se han estimado las concentraciones de carga fija, X, mediante medidas de potencial de flujo para las membranas de diferentes características estructurales, así como para las membranas IR112, IR120 e IR122 a las distintas concentraciones de NaOH utilizadas.

Para estos cálculos la ecuación (IV.14) puede escribirse en la forma:

$$X = \frac{S}{L_{11}} \frac{\bar{K}}{F} \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta P} \right)_{I=0} \quad (\text{IV.15})$$

Por otra parte, teniendo en cuenta que $\bar{K} = L_{22} / S$, y considerando las ecuaciones fenomenológicas lineales de los procesos electrocinéticos, se obtiene que:

$$X = \frac{1}{F} (L_{21} / L_{11}) \quad (\text{IV.16})$$

donde, las unidades de los coeficientes fenomenológicos son m^3/Vs para L_{21} y m^5/Ns para L_{11} , y X vendría expresado en equivalentes por m^3 de volumen de membrana húmeda.

Los valores numéricos de X para membranas de distintas características estructurales se muestran en la Tabla IV.1, mientras que, para las membranas IR112, IR120 e IR122 a distintas concentraciones de NaOH, los resultados obtenidos se muestran en las Tablas IV.4, IV.5 y IV.6 respectivamente. En todos los casos X es del orde de 10^{-8} equiv/l, que para una membrana cambiadora de iones es muy bajo. Así, lo más frecuente (Akshminarayanaiah 1969), es que la concentración de carga fija sea del orden de 1 equiv/l, y en el caso de membranas de acetato de celulosa asimétricas y de collodion

oxidado, que se consideran como membranas poco cargadas, X es del orden de 10^{-3} y 10^{-2} equiv/l de volumen de poro, respectivamente.

En consecuencia, es necesario comparar los resultados de X obtenidos de medidas de potencial de flujo con una determinación directa de este parámetro. Para ello, todas las membranas fueron puestas en la forma Na^+ , manteniéndolas durante 24 horas en una disolución 0.1 N de NaOH. A continuación, fueron lavadas con agua desionizada para asegurarnos de que no habría disolución básica en los poros de la membrana. Este lavado se repitió hasta que el agua resultante tenía un pH por debajo de 7.5. Seguidamente, se dejaron otras 24 horas en contacto con un volumen determinado (40 ó 50 cm^3 según la membrana) de disolución 10^{-2} N de ClH.

Los cambios de concentración fueron detectados por medidas de la variación de pH, y se tradujeron en datos de concentración de carga fija mediante la relación:

$$X = \frac{\Delta C V_{\text{disolución}}}{V_{\text{memb. húmeda}}} \quad (\text{IV.17})$$

Así, los valores obtenidos de X se expresan en equivalentes por unidad de volumen de membrana húmeda. Los resultados de X se muestran en la quinta columna de la Tabla IV.1 como X_{exp} . Dado que generalmente en la bibliografía la concentración de carga fija se expresa como equivalentes por unidad de volumen de poro, dividiendo X_{exp} por la densidad de la membrana húmeda y por el contenido de agua de ésta se obtiene la concentración de carga fija por unidad de volumen de poro. En estas unidades los resultados

se muestran en la sexta columna de la misma Tabla como X'_{exp} .

Por tanto, los resultados obtenidos mediante la medida directa de la capacidad de cambio iónico nos confirman claramente el carácter de cambiador iónico de nuestras membranas. En la Tabla IV.1, puede observarse un aumento en X al aumentar el contenido de resina. Al expresar X por volumen de líquido de poro resulta que la tendencia de variación de X con la composición no es tan clara. Esto se debe a que al aumentar el contenido de resina la membrana se hace más porosa y el volumen de poro es mayor. Así, aunque ha aumentado el número de grupos iónicos fijos se ha elevado también el volumen vacío (ver apartado III.1), y esto hace que X'_{exp} para la membrana 1 resulte mayor que para la membrana 2 y 3. En general, excepto para la membrana 1, se puede observar que X'_{exp} aumenta al incrementarse el contenido de resina de la membrana.

En la Tabla IV.1 es de destacar también que la capacidad de cambio es mayor para las membranas más delgadas. Puesto que la composición de la membrana es igual, este resultado puede deberse a que en las membranas más delgadas el contacto entre las partículas de resina y la disolución es más fácil, pues en la membrana más gruesa la resina tiene más posibilidades de quedar encapsulada entre el Teflon.

Para membranas de diferente compacidad se obtiene un aumento de X_{exp} al aumentar la presión de compactación, ya que con el mismo número de cargas, es menor el volumen de membrana. Este aumento es aún más pronunciado en el caso de X'_{exp} , porque se produce un fuerte descenso de volumen vacío, lo que produce un aumento en la concentración de

carga fija.

Para membranas de diferente grado de D.V.B., X_{exp} no presenta una tendencia clara de variación y, se podría decir que prácticamente es constante. En cambio, si referimos la concentración de carga fija al volumen de líquido de poro, se puede observar una nítida diferenciación de X'_{exp} para cada una de las membranas. Así, la concentración de carga fija es bastante más alta en membranas de más elevado grado de D.V.B., ya que, estas membranas son las menos porosas y presentan un volumen vacío menor, como ya se indicó en el apartado III.2.

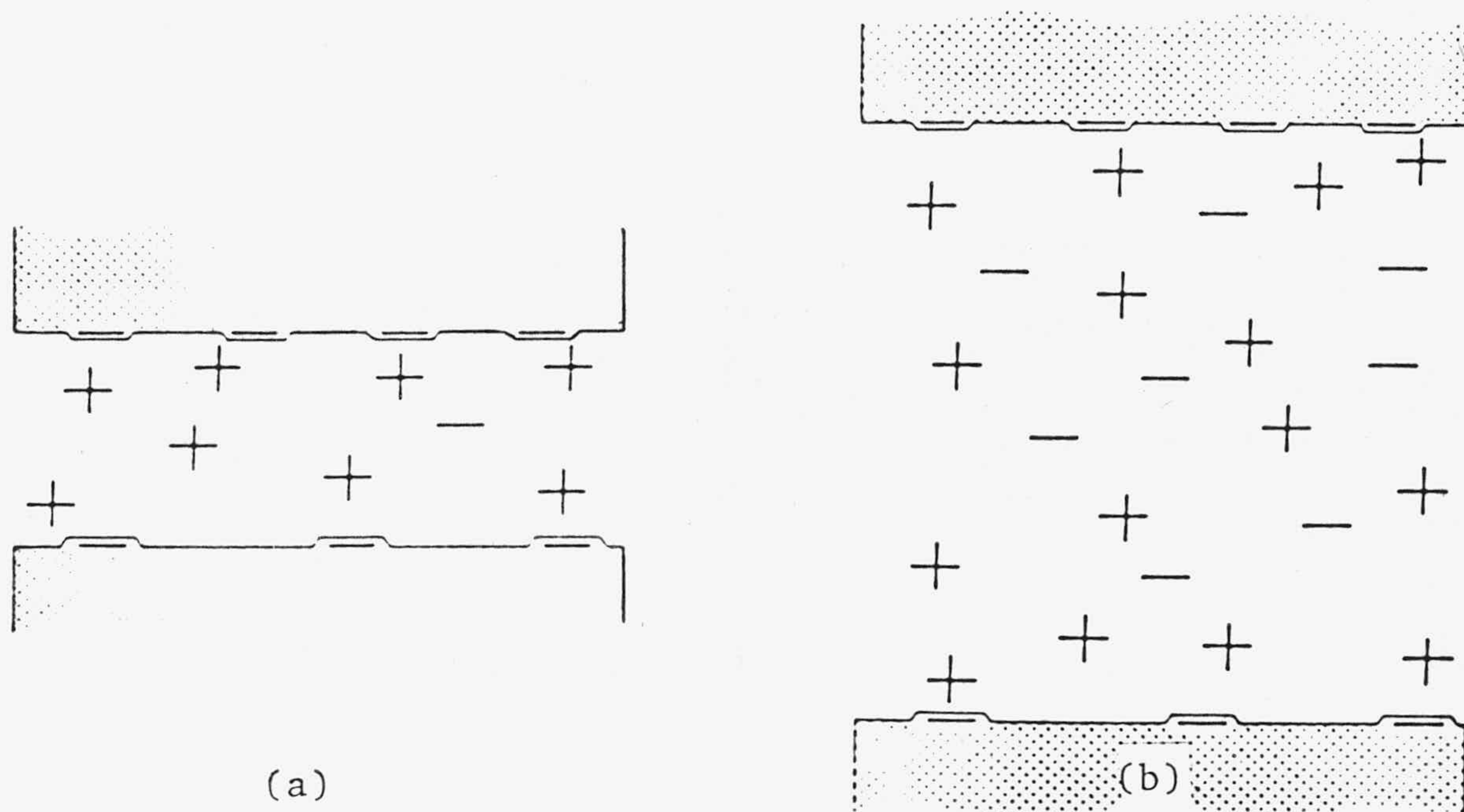
También se han determinado las capacidades de cambio de las membranas IR112, IR120 e IR122 que se han utilizado con disoluciones de NaOH. En estos casos, las tendencias son similares a las discutidas anteriormente para membranas de distinto grado de divinilbenceno. Como ya se ha concluido para membranas de diferente espesor, los resultados numéricos son mayores que para sus iguales de aproximadamente 1 cm de espesor. Los resultados obtenidos para X_{exp} son: para la membrana IR112, $10.07 \cdot 10^{-2}$; para la IR120, $9.62 \cdot 10^{-2}$; y para la IR122, $10.0 \cdot 10^{-2}$, todas en unidades de equiv/l memb. húmeda. Si estos valores los convertimos en unidades de volumen de líquido de poro resulta: $2.22 \cdot 10^{-1}$, $2.55 \cdot 10^{-1}$, y $3.11 \cdot 10^{-1}$ equiv/l volumen poro, respectivamente.

Si tenemos en cuenta que las capacidades de cambio suministradas por el fabricante para las resinas IR112, IR120 e IR122 son respectivamente, de 1.5, 1.9 y 2.1 equivalentes por volumen de lecho poroso de partículas de resina, se puede apreciar que al formarse la membrana las

capacidades de cambio disminuyen entre 20 y 40 veces con respecto a lo que sería una membrana de idéntica geometría pero formada solo con partículas de resina. En consecuencia, se podría decir que el efecto del Teflon sobre la membrana cambiadora de iones resulta decisivo en las propiedades de ésta.

En general, en las medidas de capacidad de cambio se puede comprobar que existe una gran diferencia entre el X determinado directamente y el X determinado de una forma indirecta mediante medidas de potencial de flujo. Si ahora nos fijamos en la ecuación (IV.16) que relaciona a X con L_{21} y L_{11} , y comprobamos que los valores del coeficiente de acoplamiento L_{21} que se encuentran en la literatura son del mismo orden o menores que los obtenidos en este trabajo, no se entiende el valor tan bajo de X que se obtiene mediante esta técnica electrocinética. Sin embargo, si tenemos en cuenta que X depende también de L_{11} , y que como ya se indicó la permeabilidad hidrodinámica en nuestro caso es bastante más alta, llegando a ser incluso 10^6 veces mayor que la de las m.c.i. homogéneas, con las que habitualmente se puede utilizar la teoría de carga fija, se comprende que el valor de X calculado mediante la ecuación (IV.16) sea ahora mucho más pequeño.

Justamente, ese es el orden de magnitud en que se diferencian X_t y X_{exp} , lo que nos hace pensar que la subestimación de la concentración de carga fija se debe a cuestiones de tipo hidrodinámico. Un esquema que podría explicar la situación particular que tiene lugar en nuestras membranas fue suministrado por Sollner (1969). El esquema sería como sigue:



Así pues, la membranas (a) de bajo radio de poro y como consecuencia baja permeabilidad hidrodinámica es muy selectiva y su carga fija resulta efectiva. Mientras que la membrana (b), que tiene un radio de poro mucho mayor y como consecuencia una permeabilidad hidrodinámica más alta, es muy poco selectiva y su carga fija, que es igual a la del caso (a) no es prácticamente efectiva.

Los resultado que hemos obtenido en este trabajo, nos indican que nuestras membranas muestran un comportamiento similar a la membrana (b) esquematizada por Sollner. Así dada la alta permeabilidad hidrodinámica de nuestras membranas, el flujo que tiene lugar a su través cuando se aplica una diferencia de presión es claramente viscoso (ver apartado III.6) y, como resultado los grupos iónicos fijos de las partículas de resina no tienen un comportamiento efectivo, de manera que su papel en el potencial de flujo medido es poco significativo. En consecuencia, resulta que no se pueden utilizar las medidas de potencial de flujo para estimar el parámetro X.

En resumen, la gran discrepancia entre los valores de X obtenidos mediante medidas de potencial de flujo y valoración directa de la densidad de carga fija, parece indicarnos que en estas membranas no toda la carga fija que posee la resina se pone de manifiesto en el proceso de transporte electrocinético, mientras que sí se manifiesta en el proceso de intercambio iónico y en el consiguiente cambio de forma iónica de la membrana. Los canales de baja carga fija que se forman entre las partículas de Teflon, parece que juegan en el proceso electrocinético un papel más decisivo que los existentes en el interior de las partículas de resina formadas por polímeros entrecruzados. Es interesante observar que también Demisch y Pusch (1976) encontraron que la X estimada mediante potencial de flujo era más baja, aunque del mismo orden, que la obtenida de forma directa.

A la vista de los resultados obtenidos y de la discusión realizada, es lógico cuestionarse cual es la selectividad de nuestras membranas. Se ve claro que será necesario medir el número de transporte de contraiones, es decir, qué porcentaje de la corriente eléctrica que atraviesa a la membrana es transportado por los iones de signo opuesto a los grupos iónicos fijos de la matriz. Evidentemente, cuanto más próximo a 1 sea este número de transporte mayor será la selectividad de la membrana.

Las medidas de números de transporte se realizaron por el método de Hittorf y se presentarán en el apartado correspondiente a electroósmosis. Sin embargo, ya se puede adelantar que en la inmensa mayoría de los casos, el t_+ es próximo a la unidad, demostrándose de esta forma

que la membrana es iónicamente selectiva.

En consecuencia, los resultados obtenidos por el modelo de Schmid nos indican que éste no es válido para membranas muy porosas en las que la permeabilidad hidrodinámica es elevada, ya que aparece una gran subestimación de la concentración de carga fija que posee la membrana.

De esta forma se evidencia que para estas membranas el parámetro fundamental que permite explicar los procesos de transporte que tienen lugar a su través, no es la densidad de carga fija. Es claro que realizando una compactación bastante mayor o utilizando un adhesivo más rígido, se formaría una membrana en la que este modelo podría resultar útil para estimar X mediante medidas de potencial de flujo.

Teoría clásica de los fenómenos electrocinéticos.-

Una vez utilizada la teoría de Schmid para explicar los resultados obtenidos de potencial de flujo con las diferentes membranas, vamos a utilizar la teoría electrocinética basada en el modelo de doble capa eléctrica. En cada una de las situaciones experimentales hemos calculado el potencial zeta.

Inicialmente haremos uso de la teoría clásica de los fenómenos electrocinéticos, según la cual el potencial de flujo depende de las características del líquido permeante y de la interfase sólido-líquido, que viene caracterizada por ζ , pero que es independiente de la geometría del poro.

Posteriormente, aplicaremos las últimas correcciones que Levine y col. (1975) para membranas de radio electrocinético arbitrario y altos potenciales zeta, han hecho a esta teoría clásica. En general, se considera (Olivares y col. 1980) que la teoría de Levine y col. es la que tiene, hoy por hoy, una validez y generalidad mayor de cuantas teorías han tratado de abordar este problema.

Las correcciones que desarrollaron estos autores, tienen en cuenta la influencia de la geometría del poro y el hecho de que en su interior puede existir una distribución de potencial que puede influir de una manera decisiva en los fenómenos electrocinéticos que ocurren en la membrana en cuestión.

Dado que el potencial zeta es un parámetro inaccesible de una manera directa y experimental, las distintas teorías sobre fenómenos electrocinéticos relacionan a esta magnitud con parámetros determinables experimentalmente. Así, la teoría clásica de los fenómenos electrocinéticos relaciona el potencial de flujo y el potencial zeta mediante la expresión de Smoluchowski:

$$\zeta_{sm} = (4\pi\eta K/D) (\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} \quad \text{(IV.18)}$$

Para sistemas en los cuales el fenómeno de la conductividad superficial tiene una contribución importante, la medida del potencial de flujo se ve afectada por este efecto y entonces es necesario corregir la ecuación (IV.18) para calcular el potencial zeta del sistema (Dukhin y Derjaguin 1974). La ecuación que resulta es:

$$\zeta_c = (4\pi\eta/D) (C_d/R) (\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} \quad (\text{IV.19})$$

donde C_d es la constante de la célula del sistema, que ya fue estimada y sus valores se incluyen en la Tabla III.5, y R es la resistencia eléctrica de la membrana en equilibrio con el permeante de conductividad eléctrica K .

Por consiguiente, los resultados experimentales de $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ pueden utilizarse para hacer una estimación del potencial ζ de los sistemas estudiados. Dado que nuestros sistemas presentan una alta conductividad superficial (apartado III.2), el potencial zeta se ha estimado utilizando las dos ecuaciones anteriores. Los resultados obtenidos para cada una de las membranas utilizadas, se muestran en la Tabla IV.2, siendo siempre el permeante agua desionizada.

Se puede observar la gran disparidad entre los valores de ζ calculados según la ecuación (IV.18) y los calculados por (IV.19). Dentro de que siempre el valor de ζ_c es mayor que ζ_{sm} , cabe destacar la fuerte discrepancia encontrada para la membrana de mayor compacidad y de menor grado de D.V.B. En ambos casos las conductividades superficiales eran las más altas (ver Tabla III.5), y esto provoca una mayor subestimación de los potenciales zeta. En general, consideraremos que los potenciales zeta de nuestros sistemas serán los estimados mediante la ecuación (IV.19).

Otros autores han estimado los potenciales zeta de m.c.i. heterogéneas formadas por compresión de una mezcla de partículas de resina y adhesivo (Araldite). Por ejemplo, Singh y Shabd (1979) utilizando membranas tipo Amberlite IRC-50, en las formas iónicas H^+ , Na^+ , Ba^{2+} y Al^{3+} ,

TABLA IV.2

<u>Número membrana</u>	<u>$-\zeta_{sm}$ (mV)</u>	<u>$-\zeta_c$ (mV)</u>	<u>$-\zeta_0$ (mV)</u>	<u>$R_{exp} \cdot 10^{-3}$ Ω</u>	<u>$R_{teor} \cdot 10^{-4}$ Ω</u>
1	6.2	16.4	26.1	769	247
2	1.7	15.3	21.0	35.0	37.0
3	0.78	14.9	19.5	8.8	19.6
4	0.81	13.7	16.7	2.7	5.2
5	1.1	9.0	10.5	17.0	14.8
6	0.78	8.3	10.1	16.0	17.7
7	0.84	8.8	10.0	14.0	15.5
8	0.42	28.4	53.5	4.5	50.0
9	0.46	2.9	3.5	13.0	8.2
10	0.65	23.4	38.3	3.8	19.6

encontraron que el potencial zeta era del orden de 10 mV, haciéndose negativo para la forma Na^+ ; Singh y Kumar (1979) con membranas similares pero tipo Dowex 1 (forma Cl^-), encontraron que el potencial zeta variaba entre 12 y 19 mV, mientras que Shabd y col. (1982) con el mismo tipo de membranas obtuvieron potenciales comprendidos entre 6 y 57 mV; y por último, Singh y col. (1980) con m.c.i. heterogéneas tipo Zeokarb 225 (forma H^+) encontraron que para una mezcla metanol-agua, ζ variaba entre 1.6 y 3.2 mV.

En consecuencia, los valores que se observan en la literatura son del orden de los obtenidos por nosotros después de realizar la corrección superficial, lo que parece confirmar que son estos valores de ζ los que más se aproximan al ζ verdadero.

A continuación, vamos a analizar la variación de los potenciales zeta con las membranas de distintas características.

En la Tabla IV.2 se puede observar que las membranas de diferente composición (1, 2, 3, 4), el potencial zeta, ζ_c , disminuye al aumentar el contenido de resina de la membrana. En principio, según el modelo de Gouy-Chapman de la doble capa, que relaciona la densidad de carga superficial, σ , con el potencial superficial ψ_0 mediante la ecuación

$$\sigma = (2DkTC/\pi)^{\frac{1}{2}} \sinh (ze\psi_0/2kT) \quad (\text{IV.20})$$

que ya fue mostrada en el apartado I.4, cabía esperar que al aumentar el número de cargas aumentara σ y por tanto, se elevara el potencial superficial ψ_0 , y a igual

concentración y con igual líquido, el potencial zeta también debía aumentar. En cambio se obtiene que el potencial zeta disminuye, siendo esta disminución más pronunciada incluso en el ζ_{sm} , que no está corregido del efecto de la conductividad superficial. Este descenso muy suave para ζ_c , puede ser debido a que el previsible aumento de σ cuando se incrementa el contenido de resina no se produce, ya que, aunque aumenta el número de cargas fijas, también se refuerza el carácter poroso de la membrana, siendo mayor la superficie específica interior de ésta y puede suceder que este último incremento sea lo suficientemente grande como para que la densidad de carga superficial descienda ligeramente.

De hecho, en la Tabla IV.1 se puede observar que mientras la capacidad de cambio X_{exp} aumenta al doble de la membrana 1 a la 4, la fracción de volumen vacío ϵ se encontró en el apartado III.1 que aumenta más del doble. Además, en el apartado III.5 se encontró que el radio de poro de las membranas pasaba de 2.7 hasta $8 \cdot 10^{-4}$ cm, esto nos confirma el gran aumento de la superficie porosa interior de la membrana, lo que puede provocar el descenso de la densidad de carga superficial.

Una situación similar a ésta es la que se produce cuando la capacidad de cambio se refiere a unidad de volumen de poro, pues entonces la tendencia clara de aumento de X_{exp} se pierde, y mientras X'_{exp} para las membranas 2 y 3 es prácticamente igual, para las membranas 1 y 4 es más alto.

Para las membranas de diferente espesor (5, 3, 6), se puede observar que la tendencia de variación no es clara y, que

para las membranas 5 y 6 el potencial zeta resulta prácticamente constante. Esta oscilación podría ser debida al propio carácter heterogéneo de las membranas, ya que en principio era de esperar que el potencial zeta fuera el mismo para las tres.

Para membranas formadas con partículas de resina de diferente grado de D.V.B. (9, 3,10), el potencial zeta ζ_c aumenta al disminuir el grado de entrecruzamiento de éstas. Esta tendencia, que no se produce con el ζ_{sm} , es producto de la corrección de la conductividad superficial, y ζ_c para la membrana 10 resulta casi un orden de magnitud mayor que el ζ_c de la membrana 9, cuyo grado de divinilbenceno es 10.

Esta tendencia de variación del potencial zeta coincide con la observada para el potencial de flujo, que a su vez es similar a los resultado de permeabilidad electroosmótica que obtuvieron Hale y McCauley (1961) con membranas formadas de una manera similar a las nuestras, y por Lakshminarayanaiah (1965) y Tombalakian y col. (1962) con m.c.i. homogéneas. Es decir, estos autores encontraron que la permeabilidad electroosmótica $(J_v/I)_{\Delta P=0}$ aumenta al disminuir el grado de divinilbenceno, igual que hemos obtenido aquí para el potencial de flujo y para el potencial zeta ζ_c .

En la Tabla IV.1 se ve que la capacidad de cambio por unidad de volumen de poro es mayor para la membrana 9, lo que en principio debería suponer un aumento de la densidad de carga superficial, y según el modelo de Gouy-Chapman, un mayor potencial zeta. Es evidente de la Tabla IV.2 que esto no ocurre para ζ_c , mientras que ζ_{sm} no presenta ninguna

tendencia definida. En consecuencia, parece que los potenciales zeta corregidos superficialmente se contradicen en su tendencia de variación con el modelo de Gouy-Chapman. A continuación podremos comprobar que a las membranas de distinta compacidad les ocurre algo similar a lo que hemos encontrado con las membranas de distinto porcentaje de D.V.B.

Para membranas de diferente compacidad (7, 3, 8), puede observarse que el potencial zeta, ζ_c , aumenta fuertemente al elevarse la presión de compactación con la que se formó la membrana. Esto implica que al disminuir el radio de poro el potencial zeta aumenta. En general, en la literatura se ha observado que el potencial zeta aumenta al incrementarse el radio (Rutgers y col. 1957, Oldham y col. 1963, Kitahara y col. 1971). De hecho, esto es lo que se ha obtenido aquí para el potencial zeta sin corregir superficialmente (segunda columna de la Tabla IV.2), pero ello es debido a que al ser la membrana más compacta y el radio de poro menor la conductividad superficial aumenta, produciendo una fuerte subestimación del potencial zeta.

Aún con la corrección superficial, los autores antes citados siguieron observando que el potencial zeta era mayor cuanto más grande era el radio de poro, llegando a una especie de constancia de ζ a partir de un determinado valor del radio capilar. En nuestro caso la corrección superficial justamente invierte la tendencia de variación de ζ , provocando un fuerte aumento al disminuir el radio.

Resultados igualmente contradictorios con los generalmente observados en la literatura, fueron obtenidos por Hidalgo-

Alvarez y col. (1981). Estos autores encontraron que el coeficiente de acoplamiento L_{21} disminuía al aumentar el radio de poro del diafragma poroso. Esto supone que el potencial zeta disminuye al aumentar el radio capilar, como ya comprobaron anteriormente (Hidalgo-Alvarez 1979).

Sus resultados fueron explicados - teniendo en cuenta que, aunque un diafragma poroso de radio electrocinético grande puede ser tratado como un capilar simple (Mazur y Overbeek 1951), más recientemente se ha demostrado (Kobayashi y col. 1979) que la ecuación de Smoluchowski no es válida para flujos reales a través de lechos porosos que poseen una distribución de porosidad.

En nuestro caso particular, la disminución de ζ_c al aumentar la presión de compactación se contradice radicalmente con la ecuación (IV.20) del modelo de Gouy-Chapman, ya que en principio al tener la misma cantidad de resina y una menor fracción de volumen vacío y de radio de poro, debe ocurrir que la densidad de carga superficial sea mayor y que los potenciales ζ y superficial sean también mayores.

Desde este punto de vista, una posibilidad que explicaría el descenso de ζ_c sería el posible aumento del encapsulamiento de partículas de resina que provocaría un descenso en el número de cargas fijas efectivas; pero este argumento no se ve confirmado por los datos de capacidad de cambio de la membrana, lo que nos indica que tal encapsulamiento no ocurre, o por lo menos, no en la medida que haría que disminuyera la densidad de carga efectiva.

Recientemente, se han desarrollado diferentes teorías sobre la influencia del radio electrocinético, κr , sobre los fenómenos electrocinéticos, y se han introducido correcciones a la ecuación de Smoluchowski. Dadas las contradicciones encontradas entre las determinaciones de ζ de medidas experimentales de potencial de flujo y los valores que cabrían esperar según la teoría clásica de los fenómenos electrocinéticos, parece conveniente aplicar dichas teorías a los resultados obtenidos en este trabajo. Así, inicialmente analizaremos las teorías existentes, optando por la que se considera que tiene una validez y aplicabilidad más general.

Correcciones a la teoría clásica de los fenómenos electrocinéticos.-

Las formulaciones de los fenómenos electrocinéticos, tanto para el modelo de poro tortuoso como para el de poro recto o directo, se basan en la ecuación de Smoluchowski. Cuando se pretende estimar el potencial zeta de una interfase sólido-líquido mediante medidas de potencial de flujo es muy frecuente que la conductividad superficial sea significativa, en estos casos es necesario corregir la ecuación de Smoluchowski. Esta ecuación es válida siempre y cuando $\kappa r \gg 1$, es decir, debe cumplirse que el radio de los capilares sea mucho mayor que el espesor de la doble capa.

Esto restringe bastante su rango de aplicabilidad, pues hay numerosos sistemas en los que no se cumple esta condición.

En la teoría de fenómenos electrocinéticos para capilares delgados aparecen dos problemas (Dukhin y Derjaguin 1974). El primero se refiere a la necesidad de extender la teoría a la estructura de la parte difusa de la doble capa, puesto que la aproximación de una doble capa delgada localmente plana ya no es aplicable. El segundo problema en el estudio de los fenómenos electrocinéticos, está en la necesidad de deducir fórmulas que suministren la relación entre las magnitudes medibles experimentalmente y el potencial zeta.

En el caso de capilares delgados el principio básico de la teoría de Smoluchowski de que los fenómenos electrocinéticos son independientes de la forma y dimensiones de la superficie cargada no es válido, pues para obtener resultados teóricos de forma completa, es necesario considerar de una forma simple y bien definida la sección transversal del capilar.

Generalmente se han considerado dos tipos de geometrías, el capilar cuya sección transversal es circular y el capilar en forma de ranura (slit), que sería el hueco existente entre dos planos paralelos y cargados idénticamente. Más recientemente Anderson y Koh (1977) han estudiado también un capilar cuya sección transversal es elíptica.

En todas las geometrías el proceso seguido para determinar la forma del potencial en el interior del capilar es el mismo. Se considera que la distribución espacial de la concentración de iones en el interior de la doble capa del capilar viene expresada por la fórmula de Boltzmann:

$$n_{\pm}(r) = n_0 \exp (\mp e_0 \psi(r)/kT) \quad (\text{IV.21})$$

siendo $n_{\pm}(r)$ la densidad de cationes o aniones a una distancia r del eje del capilar, n_0 es la concentración de cationes o aniones en el electrolito neutro, o sea, lejos de las superficies cargadas, $\psi(r)$ sería el potencial a una distancia r , y, k y T serían la constante de Boltzmann y la temperatura absoluta. Para un capilar en forma de ranura rectangular la coordenada radial, r , se sustituye por y , que sería la distancia medida desde la pared del capilar.

Lo mismo que se utiliza la ecuación de Boltzmann para cualquier geometría, la relación entre la densidad de carga y el potencial se hace mediante la ecuación de Poisson, que para un capilar circular se expresa en coordenadas cilíndricas en la forma:

$$\rho(r) = - \frac{D}{4\pi} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\psi(r)}{dr} \right) \quad (\text{IV.22})$$

mientras que, para un capilar en forma rectangular sería:

$$\rho = - (D/4\pi) \frac{d^2\psi}{dy^2} \quad (\text{IV.23})$$

Relacionando las ecuaciones de Boltzmann y de Poisson conseguimos la ecuación que gobierna la distribución de potencial dentro del capilar, es decir, la conocida ecuación de Poisson-Boltzmann. Esta ecuación para un capilar cilíndrico toma la forma (Levine y col. 1975):

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d\Psi(R)}{dR} \right) = \sinh\Psi(R) \quad (\text{IV.24})$$

donde R es la coordenada radial normalizada, y $\Psi(R)$ es

$$\Psi(R) = (e_0 \psi(R) / kT) \quad (\text{IV.25})$$

Para un capilar rectangular la ecuación de Poisson-Boltzmann sería igual a (Burgreen y Nakache 1964):

$$\frac{d^2(\alpha\psi/\psi_0)}{d(\omega y)^2} = \sinh(\alpha\psi/\psi_0) \quad (\text{IV.26})$$

donde

$$\alpha = e\psi_0 / kT \quad (\text{IV.27})$$

siendo ψ_0 el potencial superficial y ω la inversa de la longitud de Debye.

El problema ahora es obtener las soluciones de esas ecuaciones. Existe un gran número de trabajos dirigidos en este sentido, tanto para una como para otra geometría. En este trabajo consideraremos que el modelo más aproximado a nuestro sistema es un capilar de forma circular, ya que hasta ahora todas las relaciones y parámetros estimados en nuestras membranas se han hecho considerandolas como un haz de capilares cilíndricos. La aplicación del modelo de capilar no-cilíndrico, propuesto por Burgreen y Nakache y ampliado por Hildreth (1970), será motivo de un trabajo de investigación posterior que se llevará a cabo en este Departamento.

Considerando un capilar de sección transversal circular, Rice y Whitehead (1965) resolvieron la ecuación de Poisson-Boltzmann en su forma lineal, aproximado



$\sinh\Psi(R) \cong \Psi(R)$ para cualquier valor del radio electrocinético, $0 < \kappa r < \infty$. Este tratamiento teórico tiene la limitación de que el potencial zeta debe ser lo suficientemente pequeño, como para que se pueda utilizar la aproximación de Debye-Hückel. Rice y Whitehead combinaron la teoría de Debye-Hückel de disoluciones de electrolito y la ecuación hidrodinámica de Navier-Stokes y, aunque su tratamiento se ve restringido a potenciales zeta pequeños, su interés reside en que permite calcular de forma analítica los factores de corrección que deben aplicarse a la ecuación de Smoluchowski cuando se utilizan capilares estrechos de valores arbitrarios de κr .

Anteriormente a esta aproximación lineal, Verwey y Overbeek (1948) para potenciales superficiales pequeños y electrolitos simétricos obtuvieron una solución exacta de la ecuación no-lineal de Poisson-Boltzmann, pero al estar expresada en forma de integrales elípticas es difícil de aplicar cuando se trata de fenómenos electrocinéticos.

Posteriormente Oldham, Young y Osterle (1963) obtuvieron una solución analítica aproximada a la ecuación no-lineal de Poisson-Boltzmann. Estos autores sustituyeron la función $\psi(r)$ por una serie de la forma:

$$\psi(r) = \sum a_n r^n \quad (\text{IV.28})$$

Estos autores obtuvieron a_n para n menor o igual que 7. En este caso, la serie converge rápidamente y los primeros siete términos son suficientes si κr y ψ_0 no son demasiado grandes. Esta solución es bastante aproximada si $\kappa r \leq 1$.

Más recientemente, Levine y col. (1975) y Anderson y Koh (1977) ampliaron la teoría de Rice y Whitehead para altos potenciales zeta sin ninguna restricción para el radio electrocinético. Estas teorías suponen que en las disoluciones únicamente hay iones monovalentes y, no consideran ninguna contribución anómala a la conductividad.

La teoría desarrollada por Anderson y Koh considera una densidad de carga superficial constante, lo que resulta útil para un cómputo numérico de los parámetros electrocinéticos. En cambio, Levine y col. suponen un potencial superficial constante que es más útil para una presentación analítica de los resultados. Evidentemente ambos caminos son análogos, puesto que la densidad de carga superficial y el potencial superficial pueden siempre convertirse de uno a otro por medio de la teoría de Gouy-Chapman de la doble capa eléctrica; pero en nuestro caso elegiremos por comodidad de cálculo el formalismo seguido por Levine y col. Además, en este trabajo los potenciales zeta son lo bastante pequeños como para ser útil la aproximación de Debye-Hückel ($\zeta \leq 25$ mV) y en esta situación la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann linealizada, es una excelente aproximación para las geometrías de poro circular, elíptico o rectangular (Anderson y Koh 1977).

Sin embargo, utilizaremos el modelo más genérico de Levine y col. que no establece restricciones sobre ζ ni sobre κr , aunque en la mayoría de los casos que presentaremos aquí este modelo se reduce al de Rice y Whitehead.

Recientemente, Olivares y col. (1980) han extendido la teoría de Rice y Whitehead a potenciales superficiales más altos,

aunque manteniendo la simplicidad algebraica que, según estos autores, se pierde en la teoría de Levine y col. El método seguido consiste en aplicar principios variacionales a la ecuación de Poisson-Boltzmann y, se propone una solución de la forma:

$$\psi(x) = \psi_0 \frac{I_0(px)}{I_1(p\kappa r)} \quad (\text{IV.29})$$

Evidentemente para $p=1$, esa solución coincide con la propuesta por Rice y Whitehead, pero para ψ_0 altos el valor numérico de p va aumentando gradualmente conforme lo hace ψ_0 . Así, cuando $1 \leq \kappa r \leq 1000$ y $0 \leq \psi_0 \leq 6$, lo que significa que $\zeta \approx 150$ mV, el parámetro p estaría definido por la expresión:

$$p \approx \left| \exp(0.0412 \psi_0^2) + 0.698 \{ \psi_0^2 / (\kappa r)^2 \} \right|^{1/2} \quad (\text{IV.30})$$

Los resultados obtenidos aplicando este tipo de solución concuerdan sustancialmente, para la misma zona de potencial, con los resultados numéricos que suministra la teoría de Levine y col. En principio, estos autores consideran que en ausencia de una solución numérica exacta para la ecuación de Poisson-Boltzmann, la teoría desarrollada por Levine y col. es la de validez y aplicación más general de todas las desarrolladas hasta la fecha.

En el Apéndice, presentamos resumida la teoría desarrollada por Levine y col. (1975).

Las ecuaciones resultantes que relacionan el potencial de flujo y la permeabilidad electroosmótica con el potencial zeta, son las siguientes:

$$(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} = -(J_v/I)_{\Delta P=0} = (D\zeta/4\pi\eta K)F_c \quad (IV.31)$$

donde F_c es el factor de corrección. Por lo tanto, F_c tiene en cuenta la existencia de una distribución de potencial dentro del capilar. En consecuencia, su valor dependerá de lo ancho que sea el capilar, y en general del valor del radio electrocinético.

La expresión analítica de F_c es la siguiente:

$$F_c = \frac{\frac{1}{2} (\kappa r)^2 (1-G)}{\int_0^{\kappa r} R \cosh\Psi(R) dR + \beta^* \int_0^{\kappa r} R \left(\frac{d\Psi(R)}{dR}\right)^2 dR} \quad (IV.32)$$

donde los diferentes símbolos ya fueron explicados en el Apéndice y donde el factor G viene a su vez expresado por la ecuación:

$$G = \frac{2}{(\kappa r)^2 \Psi_s} \int_0^{\kappa r} R\Psi(R) dR \quad (IV.33)$$

El factor G representa la razón entre el potencial electrostático medio de la sección transversal de capilar y el potencial zeta, y como puede verse en el Apéndice $\Psi_s = e\zeta/kT$ y $\Psi(R) = e\psi(R)/kT$.

Para capilares anchos de radio electrocinético grande ($\kappa r \gg 1$), G será despreciable y el factor F_c tenderá a la unidad, con lo que la ecuación (IV.31) se reducirá a la ecuación de Smoluchowski. Este resultado era de esperar, ya que a altos valores de κr esta ecuación será válida.

Llegado este punto, es necesario conocer la expresión de la distribución de potencial dentro del capilar, $\Psi(R)$, para poder determinar el valor del factor F_c . En nuestra situación, puesto que $\Psi_s \leq 1$, nos encontramos en el primero de los casos estudiados en el Apéndice y por consiguiente adoptaremos la solución de la forma lineal de la ecuación de Poisson-Boltzmann:

$$\Psi(R) = \Psi_s \frac{I_0(R)}{I_0(\kappa r)} \quad (\text{IV.34})$$

Sustituyendo esta expresión en las ecuaciones correspondientes de G , I' e I'' , pueden calcularse los valores numéricos de F_c y de $(1-G)$. Los valores numéricos de las funciones de Bessel utilizadas en el cálculo de F_c , así como las correspondientes a las integrales I' e I'' se muestran en las Tablas A.1 y A.2 del Apéndice.

Los resultados obtenidos para los factores F_c y $(1-G)$ se muestran en la Tabla IV.3. En esta misma Tabla mostramos los valores numéricos del radio electrocinético de cada una de las membranas. En dicha Tabla, también presentamos los valores numéricos del parámetro adimensional β^* (ecuación 24 del Apéndice), que es un factor característico de la disolución utilizada en las medidas.

Una vez determinado el factor correctivo F_c para cada una de las membranas, podemos determinar mediante la ecuación (IV.31) el potencial zeta. Debido a la alta conductividad superficial de los sistemas empleados, introducimos la corrección superficial y la ecuación que resulta es:

TABLA IV.3

Número membrana	κa	$\beta^* \cdot 10^3$	1-G	F_C
1	8.9	11.5	0.761	0.628
2	14.8	6.76	0.860	0.729
3	18.9	4.60	0.891	0.763
4	29.1	3.63	0.930	0.818
5	21.6	8.84	0.905	0.854
6	15.0	4.06	0.862	0.819
7	27.5	5.75	0.926	0.877
8	15.9	5.30	0.870	0.530
9	12.9	4.06	0.839	0.833
10	16.4	7.50	0.874	0.610

$$\zeta_0 = \frac{4\pi\eta}{D} \frac{C_d}{R} \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta P}\right)_{I=0} \frac{1}{F_c} \quad (\text{IV.35})$$

Los valores del potencial- ζ_0 para cada una de las membranas de diferentes características estructurales se muestran en la cuarta columna de la Tabla IV.2. Para una mejor comparación de los resultados obtenidos mediante las ecuaciones (IV.19) y (IV.35), hemos representado en cada uno de los casos estudiados, los dos valores del potencial zeta. De esta forma, se puede observar el efecto de la composición (Figura IV.5), del espesor (Figura IV.6), de la presión de compactación (Figura IV.7), y del diferente grado de D.V.B. (Figura IV.8), sobre el valor de los potenciales ζ_0 y ζ_c .

Para membranas de diferente composición (Figura IV.5), resulta que al aumentar el contenido de resina los potenciales zeta ζ_c y ζ_0 tienden a confluir. Esto es debido a que al aumentar el contenido de resina en la membrana se eleva el valor del radio electrocinético, κr , con lo que paulatinamente el factor correctivo F_c se va haciendo cada vez menos influyente. En principio, esta convergencia seguiría hasta que llegáramos a un κr suficientemente grande, para el cual F_c sería la unidad y $\zeta_c = \zeta_0$ puesto que resultaría válida la ecuación de Smoluchowski.

El descenso que se observa en ζ_0 y ζ_c al aumentar el contenido de resina de la membrana ya fue analizado anteriormente. Es interesante notar que tanto ζ_0 como ζ_c dependen linealmente del % de resina que contiene la membrana. Así por ejemplo, $|\zeta_0| = -0.24 x_r + 31.2$ con un coeficiente de correlación lineal de -0.97 para una muestra

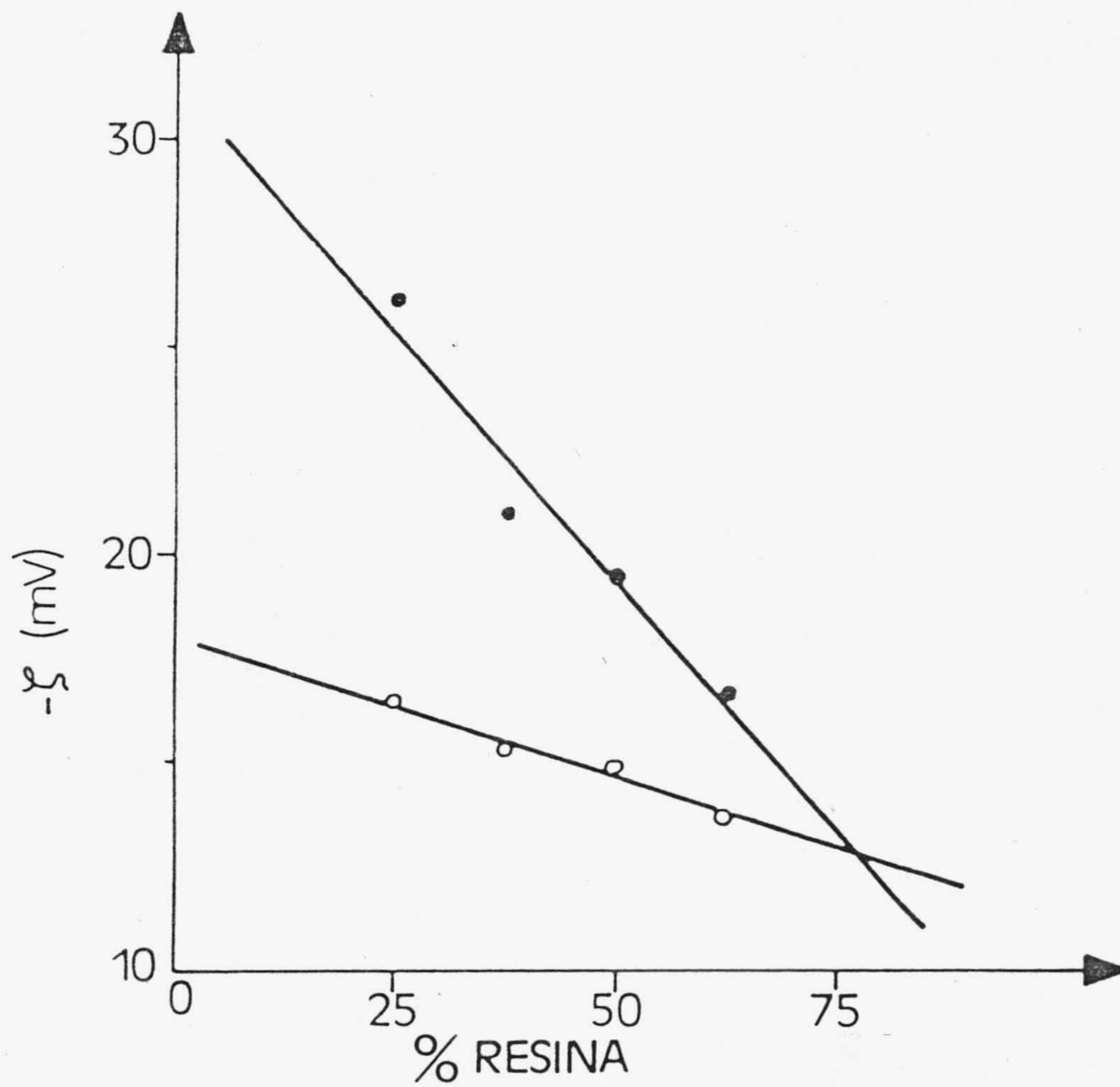


FIGURA IV.5.- Potenciales zeta, ζ_c (o) y ζ_o (●), respecto del contenido de resina de la membrana.

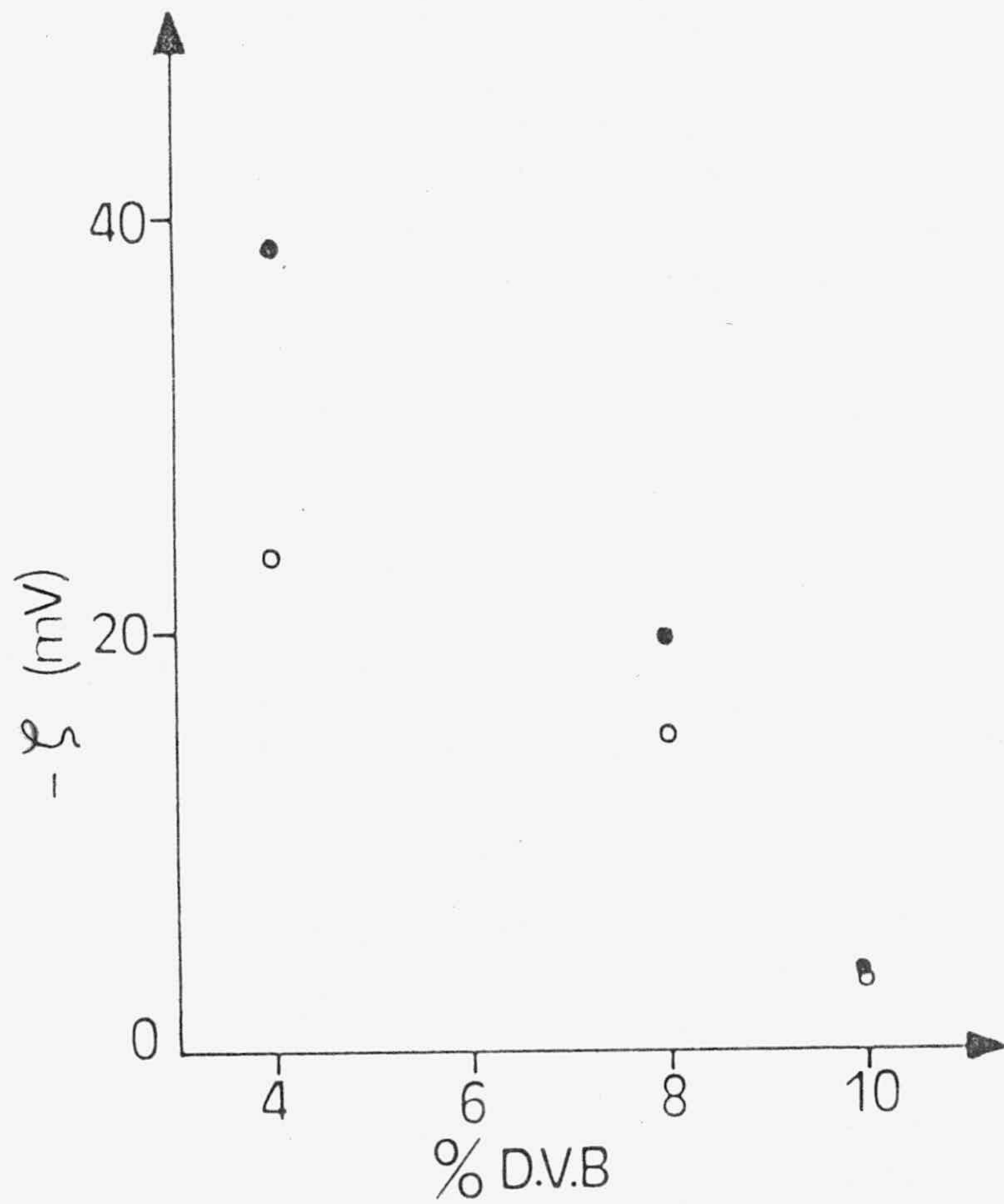


FIGURA IV.8.- Potenciales zeta, ζ_c (o) y ζ_o (●), respecto del grado de D.V.B. de la resina cambiadora de iones.

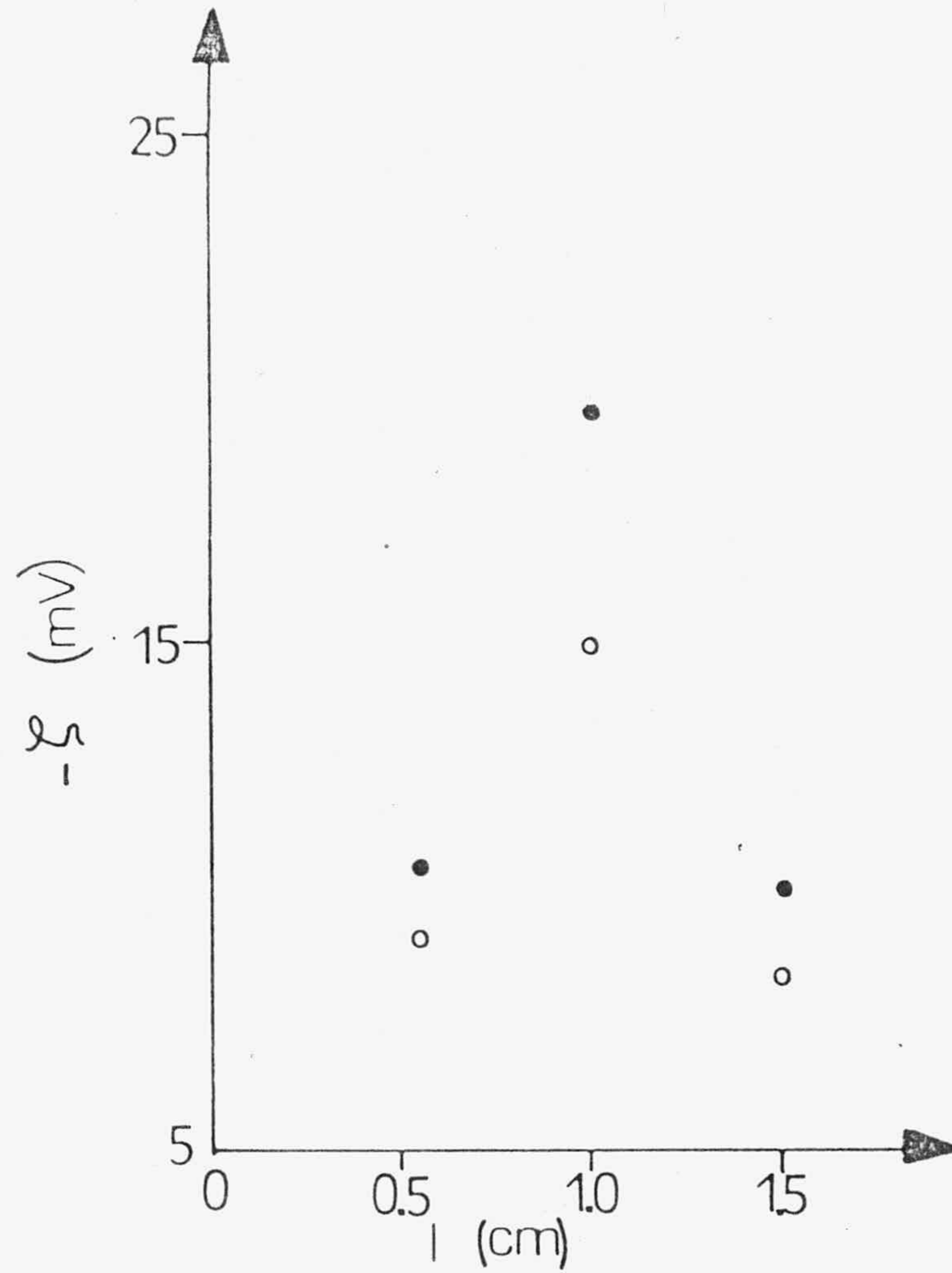


FIGURA IV.6.- Potenciales zeta, ζ_c (o) y ζ_o (●), respecto del espesor de la membrana.

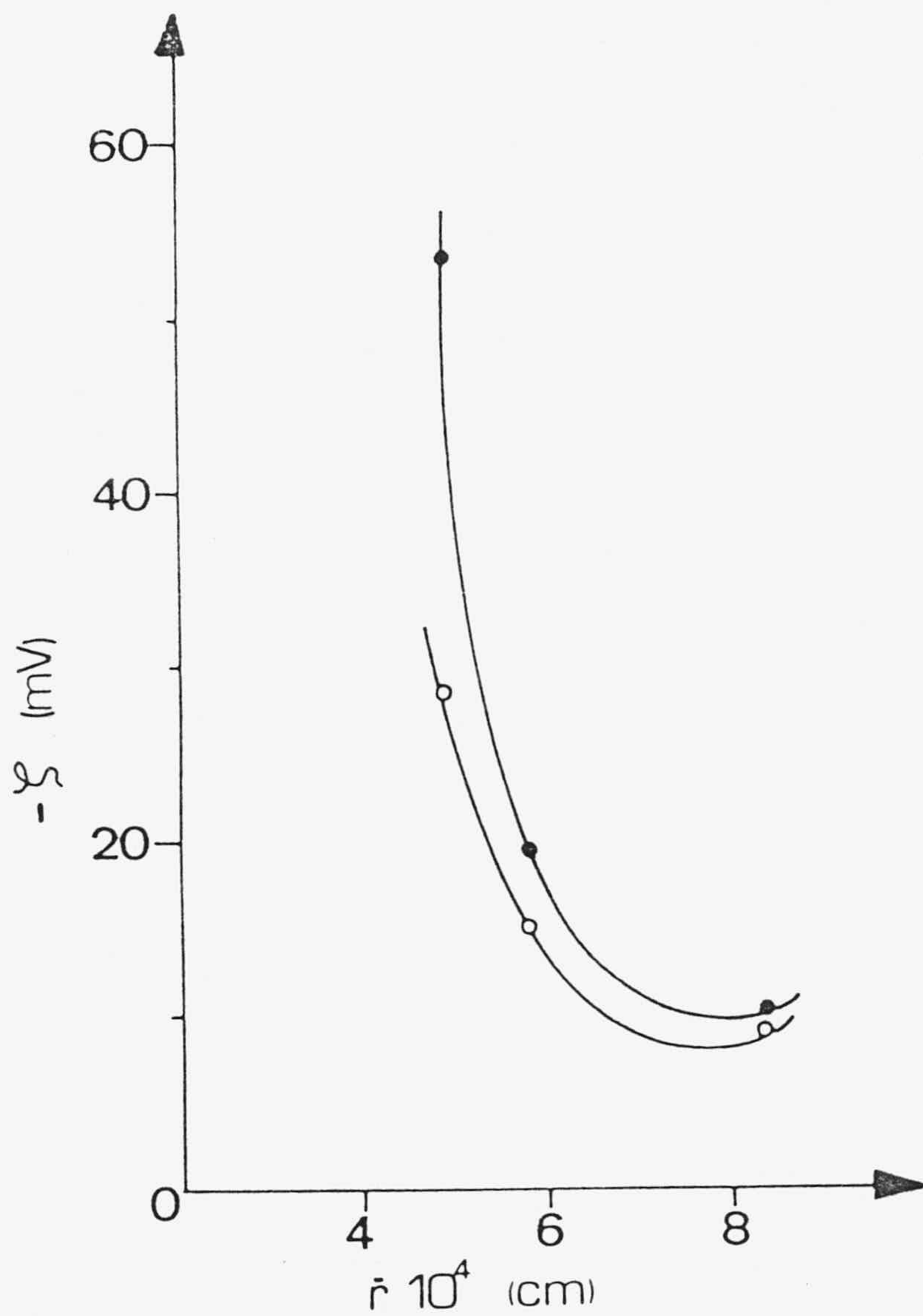


FIGURA IV.7.- Potenciales zeta, $\zeta_c(o)$ y $\zeta_o(\bullet)$, respecto del radio de poro de la membrana.

de tamaño $n=4$, y $|\zeta_c| = -0.07 x_r + 18.05$ con un coeficiente de correlación de -0.99 y $n=4$. De acuerdo con estas ecuaciones, para una membrana que tuviese un 75% de resina, ζ_o debería ser igual a ζ_c , mientras que si x_r (% de resina) fuese 0, los dos potenciales zeta serían muy diferentes ($\zeta_o = 31.2$ mV, y, $\zeta_c = 18.05$ mV).

Para membranas de diferente espesor no hay una tendencia clara, aunque el ligero aumento de κr al disminuir el grosor hace que para la membrana 5 la diferencia sea menor que para las membranas 3 y 6. En este caso la corrección debida a F_c no introduce ningún elemento nuevo sobre la variación del potencial zeta con el espesor.

Para membranas formadas con diferente presión de compactación, se ha encontrado que el potencial zeta (ζ_o y ζ_c) disminuye su valor absoluto conforme aumenta el radio de poro (esta variación de r se consiguió disminuyendo la presión de compactación). Las diferencias entre ζ_o y ζ_c tienden a disminuir conforme el radio de poro aumenta, es decir conforme aumenta κr , y aumentan fuertemente cuando disminuye el radio de poro. Este último hecho indica que, cuando se trabaja con medios porosos de radio relativamente pequeño ($< 1 \mu m$) es necesario introducir factores correctivos en la ecuación de Smoluchowski, y esto es así, incluso aunque el potencial zeta sea pequeño.

Resulta llamativo el descenso que se observa en el potencial zeta al aumentar el radio de poro. Generalmente, otros autores lo que han obtenido, incluso realizando la corrección para la conductividad superficial, es que el potencial zeta aumenta al hacerlo el radio de poro (Oldham y col.

1963, Kitahara y col. 1971, Rutgers y col. 1959). Oldham y col., comprobaron que para su sistema la corrección debida a la distribución de potencial en el interior del capilar frenaba el aumento del potencial zeta con el radio de poro, de manera que una vez introducida la corrección ζ_0 era prácticamente independiente del radio del capilar. Este resultado, independencia del potencial zeta con la geometría del capilar es coherente con la teoría clásica según la cual, el potencial zeta es un parámetro referido a una condición superficial que no debe verse afectado por la geometría del poro.

Posteriormente, Kholodnitsky (1968), y Grigorov y Fridrikhsberg (1970) compararon los resultados de potencial zeta obtenidos por corriente y potencial de flujo, cuando se aplicaba o no la corrección desarrollada por Rice y Whitehead. Las experiencias se hicieron para cuatro capilares de distinto radio (0.5, 0.2, 0.07 y 0.025 μm) y diferentes concentraciones de ClK (entre $5 \cdot 10^{-4}$ y 10^{-2} M), obteniéndose en general un descenso del potencial zeta al disminuir el radio del capilar. Esto sucedía incluso con el potencial zeta corregido de la conductividad superficial.

Cuando se aplicaba la corrección de Rice y Whitehead, ζ_0 se mantenía prácticamente constante frente a r , pero para bajas concentraciones ($5 \cdot 10^{-4}$ y 10^{-3} M) aparecía un fuerte aumento de ζ_0 para el capilar de menor radio y cuyo valor de κr era, para una y otra concentración, de 1.7 y 2.3 respectivamente. Posteriormente, Sigal (1973) dado que el valor del potencial superficial era mayor que 2, recalculó ζ_0 para una solución no-lineal de la ecuación de Poisson-Boltzmann, encontrando que los valores de ζ_0 se mantenían

prácticamente constantes, incluso cuando el radio de poro era pequeño, aunque se mantenía aún una suave elevación de ζ_0 . Dado que en capilares de diferente radio existe la posibilidad de que el potencial superficial no se mantenga constante, sino que sea la densidad de carga superficial el parámetro que resulte idéntico para todos los capilares (Dukhin y Derjaguin 1974), volvieron a calcular ζ_0 pero considerando esta modificación, resultando ahora potenciales que prácticamente eran constantes para todos los capilares.

En nuestro trabajo Ψ_s es menor que 1, excepto para la membrana 8, en la que $\Psi_s=1.1$; luego no puede justificarse el descenso observado en el potencial zeta por una mala utilización de la corrección de Rice y Whitehead. Por otro lado, en este trabajo no hemos determinado la carga superficial, pero dados los valores de κr obtenidos de 15.9 para la membrana 8, los valores del radio electrocinético no son tan pequeños como para que se pueda pensar en resultados diferentes según consideremos potencial o densidad de carga superficial.

En consecuencia, aunque para muchos sistemas se ha comprobado que el potencial zeta es una característica superficial independiente de la geometría de esa superficie, para otros sistemas (como cuarzo y corundun) se ha podido observar que, a pesar de las diferentes correcciones, el potencial zeta no es independiente del radio de poro. Incluso cuando el tamaño de las partículas en lechos porosos o el radio de poro en membranas disminuyen, el potencial zeta puede variar (Dukhin y Derjaguin 1974).

Así de acuerdo con esto, Douglas y Burden (1959) obtuvieron diferentes valores de potencial zeta antes y después de triturar las muestras de ThO_2 , mientras que Holmes y col. (1965), encontraron que los valores del potencial zeta coincidían cuando las medidas se hacían en diafragmas de ThO_2 , o cuando se hacía en capilares del mismo material. Por consiguiente, dependiendo de las propiedades específicas del sistema dado, ζ puede ser dependiente o independiente de las condiciones geométricas de la superficie. Más aún, son frecuentes los trabajos en que con un mismo sistema se obtienen diferentes valores para ζ según cual haya sido la técnica electrocinética utilizada.

Parece claro, que las membranas empleadas en este trabajo se pueden incluir dentro de estos sistemas particulares que muestran una variación anómala al variar el radio de poro. Esto puede deberse a la heterogeneidad misma de nuestras membranas, que podría provocar una disminución en el potencial superficial como consecuencia del aumento de la presión de compactación.

Para las membranas formadas con resinas de diferente grado de D.V.B. se puede observar (Figura IV.8) que los potenciales ζ_c y ζ_o tienden a coincidir conforme aumenta el porcentaje de divinilbenceno. En este caso aunque κr no varía demasiado, la forma en que cambia F_c con ψ_s nos permite comprobar que aunque κr no sea muy alto, el bajo potencial zeta de la membrana ψ_s cercano a 0, hace que F_c tienda rápidamente a la unidad. Como consecuencia, en este caso la influencia del factor correctivo es muy pequeña y ζ_c es aproximadamente igual a ζ_o .

Resistencia eléctrica de la membrana.-

Una vez calculados los potenciales zeta corregidos, podemos obtener de forma teórica la resistencia eléctrica de las membranas que tienen diferentes características estructurales. Para ello, si tenemos en cuenta la ecuación (17) del Apéndice, resulta que la corriente de flujo es igual a:

$$(I/\Delta P)_{\Delta\phi=0} = D\zeta(1-G)/4\pi\eta C_d \quad (\text{IV.36})$$

Teniendo en cuenta esta ecuación y la definida para el potencial de flujo, resulta que la resistencia de la membrana es (Van der Put y Bijsterbosch 1983):

$$R = C_d F_c / K(1-G) \quad (\text{IV.37})$$

De esta forma es posible comparar los resultados teóricos, R_t , obtenidos mediante la ecuación (IV.37) con los valores experimentales de la resistencia de cada membrana, R_e . La resistencia de cada membrana se puede obtener del apartado III.2, y puesto que ya conocíamos C_d y K de cada membrana y los factores F_c y $(1-G)$ que han sido calculados antes, podemos obtener los valores numéricos correspondientes, que se muestran en las columnas quinta y sexta de la Tabla IV.2.

En la Figura IV.9 hemos representado los valores de R_e y R_t para membranas de diferente composición. Puede observarse que en general, los valores teóricos son superiores a los valores experimentales de la resistencia. La causa que explica esta disparidad hay que buscarla en la ecuación (IV.37). La introducción de la constante C_d para cada

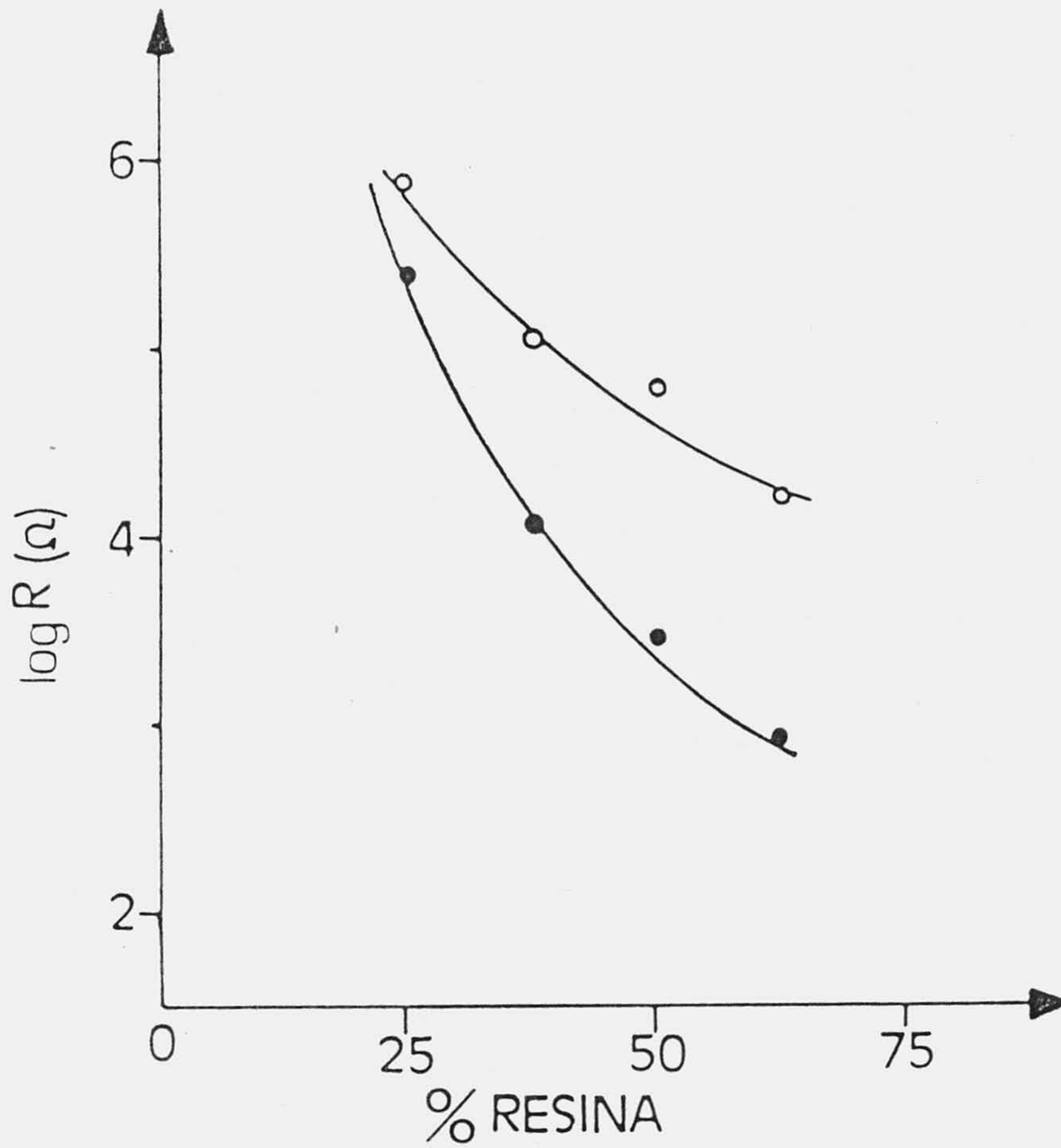


FIGURA IV.9.- Valores teóricos (o) y experimentales (●), de la resistencia eléctrica respecto del contenido de resina de la membrana.

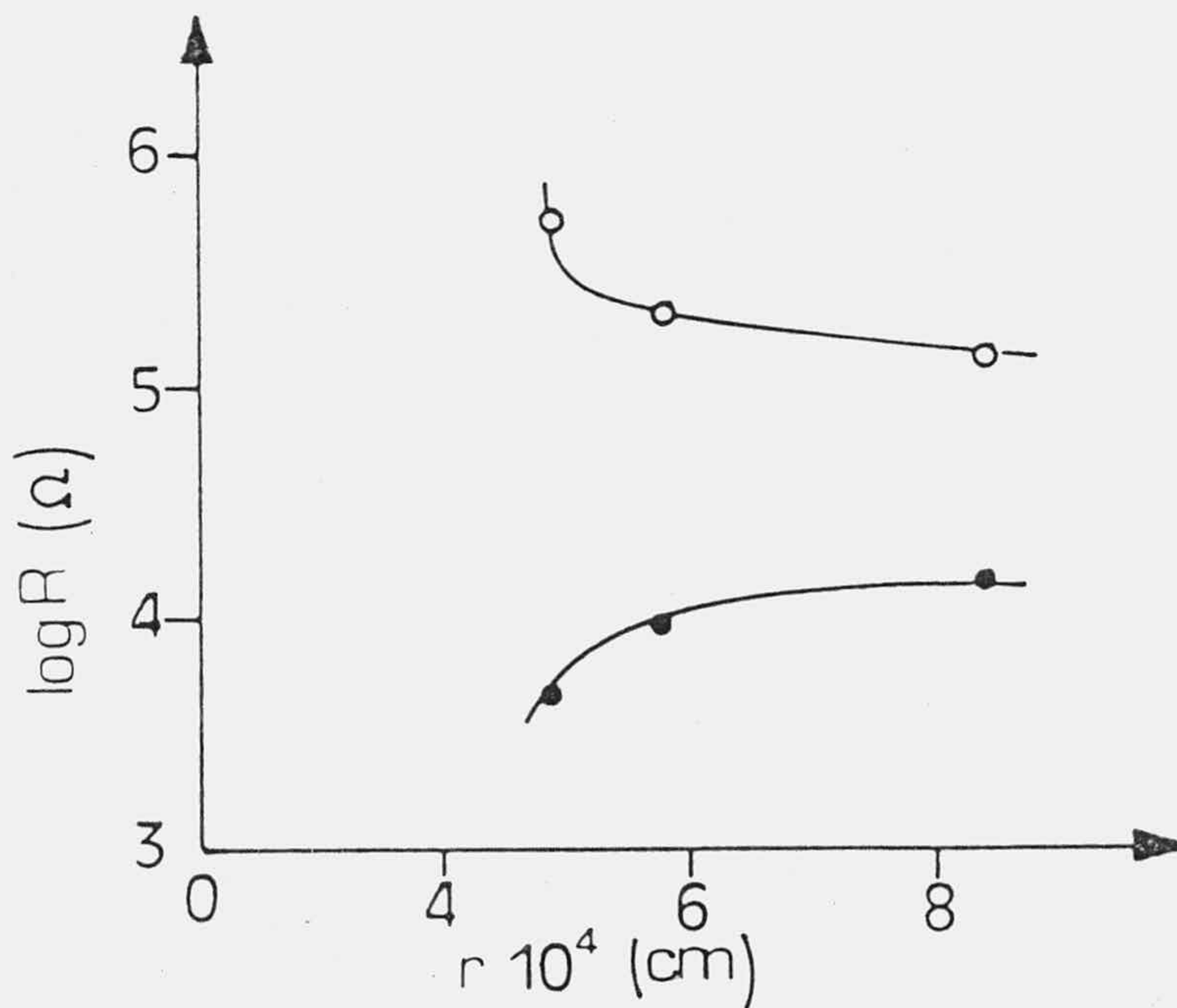


FIGURA IV.10.- Valores teóricos (o) y experimentales (●), de la resistencia eléctrica respecto del radio de poro de la membrana.

membrana supone el calcular numéricamente la resistencia eliminando el efecto de la conductividad superficial, ya que, C_d fue determinada a altas concentraciones (0.1 N de ClH). Debido a la contribución superficial, la membrana es más conductora de lo que teóricamente cabía esperar, lo que se manifiesta en el hecho de que siempre $R_t > R_e$.

Este efecto de la conductividad superficial explica la tendencia de R_e y R_t a converger cuando el contenido de Teflon de la membrana es mayor, pues para estas membranas la conductividad superficial disminuye. En cambio, al aumentar el contenido de resina R_t y R_e divergen ya que la conductividad superficial aumenta.

En la Figura IV.10 se muestran los valores de R_e y R_t para membranas de diferente compacidad y en consecuencia diferente radio de poro. A parte de las diferencias numéricas, R_e y R_t muestran tendencias de variación diferentes. Esto es debido a que el peso de la conductividad superficial, que es decisivo en todos los casos, resulta bastante mayor en las membranas de menor radio de poro, lo que hace que éstas resulten más conductoras y que por tanto, R_e sea menor al aumentar la presión de compactación. Cuando se incrementa el radio de poro de las membranas (porque disminuye la compacidad) la influencia de la conductividad superficial desciende gradualmente y, R_t y R_e tienden a coincidir.

Por lo tanto, en general, las diferencias entre los valores teóricos y experimentales de la resistencia se deben al efecto de la conductancia superficial que no fue

tenido en cuenta en el modelo de Levine y col., pues consideraban que no había ningún tipo de contribución anómala a la conductividad.

Coeficiente de acoplamiento electrocinético L_{21} .-

A continuación, vamos a estudiar el comportamiento del coeficiente de acoplamiento L_{21} . Para ello, vamos a relacionar a este coeficiente con los parámetros que caracterizan la membrana, a la interfase y al líquido permeante; utilizando para conseguir este fin un modelo particular de membrana. Supondremos que la membrana está formada por un haz de capilares cilíndricos rectos, o por un haz de capilares tortuosos.

Utilizando el modelo de poro directo, Gyarmati y Sandor (1966) relacionaron el coeficiente L_{21} con el potencial zeta y con las características de la membrana mediante la ecuación:

$$L_{21} = nDr^2\zeta/4\eta l \quad (\text{IV.38})$$

donde n sería el número de capilares que formarían la membrana y, r y l serían su radio y longitud. Mediante esta ecuación es posible explicar las variaciones observadas en el coeficiente L_{21} , por la variación, además de ζ , de las características particulares de la membrana.

El aumento que experimenta el coeficiente de acoplamiento L_{21} (ver Tabla IV.1) cuando se incrementa el contenido de resina de la membrana es debido a un fuerte aumento del radio de

poro, que en la ecuación (IV.38) influye de una manera cuadrática sobre L_{21} , y compensa el ligero descenso que se ha determinado para ζ y n . Con resinas formadas de forma similar, Hale y McCauley (1961) encontraron que la permeabilidad electroosmótica de sus membranas aumentaba al hacerlo el contenido de resina.

También se puede observar en la Tabla IV.1, que el coeficiente L_{21} disminuye al aumentar el espesor de la membrana. Al igual que para la permeabilidad hidrodinámica, se puede comprobar la validez de la relación $L_{21}=f(1/l)$ utilizando un ajuste lineal entre los valores de L_{21} y los de $1/l$. Esto se ha hecho y el coeficiente de correlación obtenido ha sido de 0.99. Este hecho reafirma la validez de la ecuación (IV.38) en lo referente a la dependencia del coeficiente de acoplamiento con el espesor de la membrana.

Para membranas de diferente compacidad, los resultados nos indican que el coeficiente de acoplamiento se hace mayor al aumentar la presión de compactación. En principio, dado el descenso que tiene lugar en r , a pesar del aumento en n (apartado III.5), cabría esperar que L_{21} disminuyera. Como se ha visto antes, el fuerte aumento que experimenta el potencial zeta contrarresta el descenso de r y provoca que globalmente el coeficiente aumente.

Yukawa y col. (1971), trabajando con tabiques porosos de calcita y sílice, han encontrado que el coeficiente de acoplamiento electrocinético depende de la porosidad del diafragma, siendo directamente proporcional para $\epsilon < 0.4$ ó 0.5 , y disminuyendo bruscamente cuando la porosidad

superaba ese valor límite. Este efecto fue explicado teniendo en cuenta que, como ha demostrado Ross y Long (1969), la interacción de las capas difusas de la doble capa eléctrica afecta el potencial zeta de las partículas, y además el grado en que se produce este efecto depende de la fracción de volumen ocupado por las partículas.

A la vista de nuestros resultados, parece deducirse que el aumento en la interacción de las capas difusas (mayor presión de compactación) conlleva un fuerte aumento del potencial zeta, que provoca indirectamente el aumento del coeficiente de acoplamiento cuando disminuye el radio de poro.

Yukawa y col., han propuesto una ecuación empírica que relaciona el coeficiente L_{21} ($=L_{12}$) con los parámetros usuales, ζ , D , η , A (área), ϵ (porosidad), l (espesor) y con una función indeterminada de la porosidad:

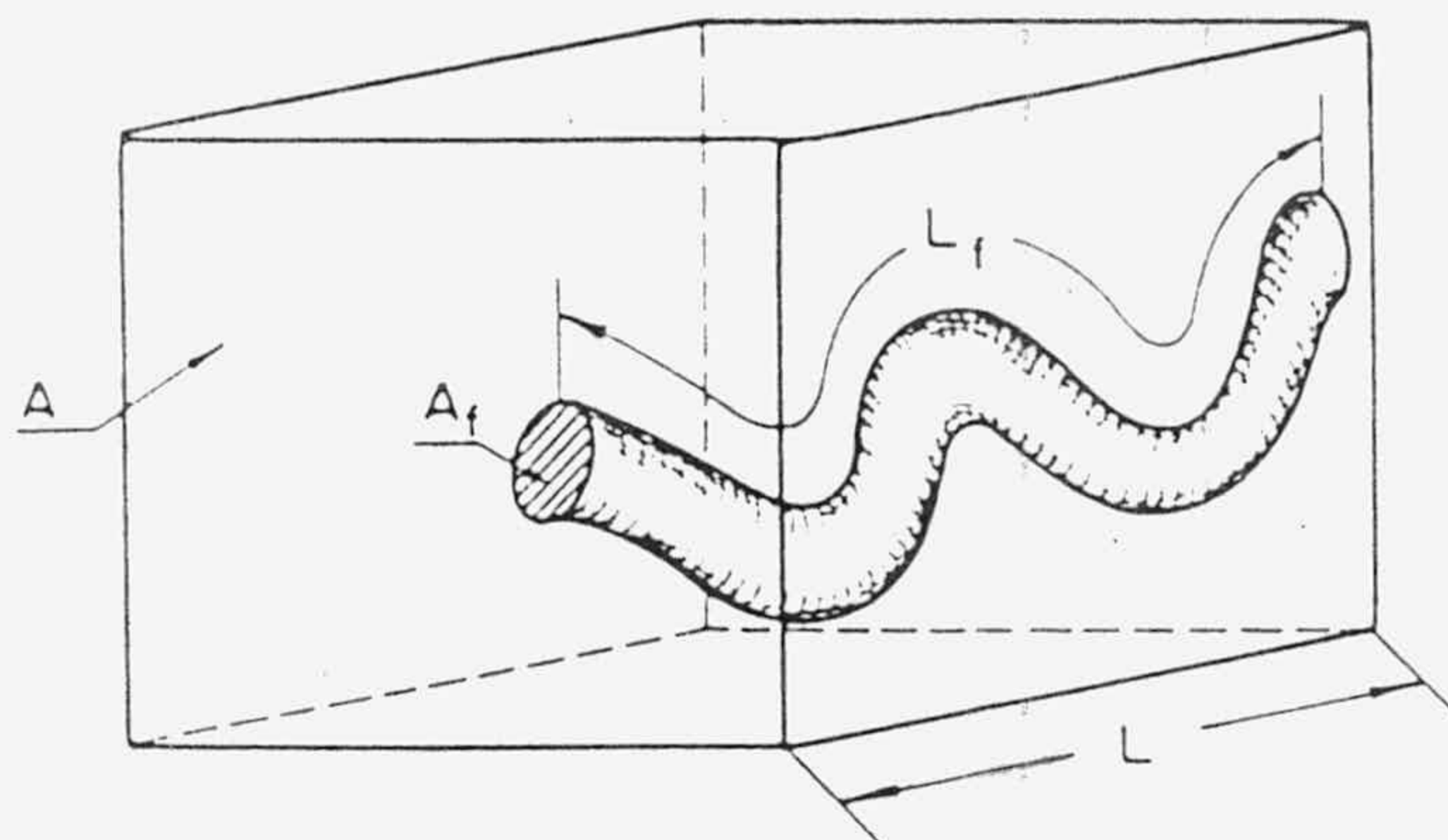
$$L_{21} = (\zeta D / \pi \eta) \{A \epsilon / l q \psi(\epsilon)\}$$

y donde q es un factor de forma de las partículas. De esta manera, el aumento de L_{21} con r queda explicado por la proporcionalidad con $A \epsilon$; mientras que el descenso en el valor de L_{21} sería debido al mayor peso de la función $\psi(\epsilon)$.

Para membranas formadas con resinas de diferente grado de D.V.B., el coeficiente de acoplamiento se incrementa al disminuir el porcentaje de divinilbenceno. Esta variación mostrada por L_{21} se puede explicar por un aumento del potencial zeta al disminuir el grado de D.V.B., además de por un aumento en el radio de poro de la membrana. El descenso en el número de capilares (apartado III.5), cuando

disminuye el grado de divinilbenceno quedaría compensado por los incrementos sufridos por ζ y r . Resultados similares a estos, es decir, aumento del coeficiente de acoplamiento o lo que es igual, aumento de la permeabilidad electroosmótica cuando disminuye el grado de divinilbenceno de la membrana, fueron obtenidos por Hale y McCauley (1961), Lakshminarayanaiah (1965) y Tombalakian y col. (1962). Los primeros autores utilizaron membranas heterogéneas en las que se modificaban las partículas de resina para conseguir cambiar el grado de D.V.B., de forma similar a como se ha hecho en este trabajo. En cambio los otros autores utilizaban membranas cambiadoras de iones homogéneas, en las que el grado de D.V.B. se modificaba en el proceso de formación del polímero que constituye la matriz de la membrana.

En la ecuación (IV.38), que relaciona el coeficiente de acoplamiento con el potencial zeta y las características de la membrana, se supone para ésta una estructura interior compuesta por un haz de capilares rectos. Recientemente, Ishido y Mizutani (1981) formularon los fenómenos electrocinéticos para medios porosos, basandose en un modelo capilar de poro tortuoso como el que se muestra en el siguiente esquema



En este caso A es el área transversal y l la longitud total en la dirección del flujo. La longitud del poro tortuoso es l_e , siendo $l_e > l$, y el área transversal útil para el flujo es A_e . Entonces, la porosidad y la tortuosidad vienen definidas por las ecuaciones:

$$\begin{aligned}\epsilon &= A_e l_e / A l \\ \theta &= l_e / l\end{aligned}\tag{IV.39}$$

Así, la conductividad eléctrica de la muestra vendría definida por (Pfannkuch 1972):

$$\bar{K} = \epsilon \theta^{-2} K + \theta^{-2} S K_s\tag{IV.40}$$

donde K es la conductividad del seno del líquido, K_s es la conductividad superficial y S es el área interna específica definida por:

$$S = S_e / A l\tag{IV.41}$$

En este caso S_e es el área interna total de superficie de poro.

El coeficiente de acoplamiento vendría dado por la expresión (Mizutani e Ishido 1976):

$$l_{21} = l_{12} = - \epsilon \theta^{-2} (D\zeta/\eta)\tag{IV.42}$$

Hay que notar que la diferencia entre las expresiones para capilares directos y tortuosos reside únicamente en θ^{-2} , pues la porosidad, si el capilar no fuera tortuoso,

coincidiría con la razón entre el volumen de poro ($n\pi r^2 l$) y el total de la membrana. Debe tenerse en cuenta que el coeficiente l_{21} es un coeficiente de acoplamiento específico, es decir:

$$l_{21} = L_{21} l/A \quad (\text{IV.43})$$

Para la permeabilidad hidrodinámica no habría ninguna diferencia entre el modelo de capilar tortuoso o recto, y así en esta nueva formulación se expresa como:

$$l_{11} = M / \eta \quad (\text{IV.44})$$

donde M es la permeabilidad (en cm^2).

Si sustituimos los coeficientes así obtenidos en las ecuaciones fenomenológicas lineales de la T.P.I., obtenemos las ecuaciones fundamentales para describir los efectos electrocinéticos en medios porosos (Ishido y Mizutani 1981):

$$i = -(\epsilon\theta^{-2}K + \theta^{-2}SK_s)\nabla\phi + \epsilon\theta^{-2} \frac{D\zeta}{\eta} \nabla P \quad (\text{IV.45})$$

$$j = \epsilon\theta^{-2} \frac{D\zeta}{\eta} \nabla\phi - \frac{M}{\eta} \nabla P \quad (\text{IV.46})$$

En estas ecuaciones i y j son densidades de flujo de carga y de masa y, $\nabla\phi$ y ∇P representan los gradientes de potencial eléctrico y presión aplicados a la membrana. El gradiente de presión o de potencial medio, puede obtenerse dividiendo el cambio de presión ΔP por la dimensión lineal (l) que caracteriza la muestra:

$$\bar{\nabla P} = \Delta P / l \quad (\text{IV.47})$$

Si tenemos en cuenta que $i=I/A$ y que $j=J_v/A$, podemos llegar a las mismas expresiones que con el modelo de capilar recto excepto por la tortuosidad.

Según las ecuaciones (IV.45) y (IV.46) el potencial zeta se podría calcular mediante medidas de potencial de flujo por la ecuación:

$$\zeta = \frac{\epsilon\theta^{-2}K + \theta^{-2}SK_s}{\epsilon\theta^{-2}} \frac{\eta}{D} \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta P}\right)_{I=0} \quad (\text{IV.48})$$

Como se puede observar, si K_s es despreciable, esa expresión coincide con la ecuación de Smoluchowski.

En base a la ecuación (IV.42), sería posible discutir la variación del coeficiente de acoplamiento L_{21} con respecto a la porosidad, tortuosidad y el potencial zeta de la membrana :

$$L_{21} = \epsilon\theta^{-2} (AD\zeta/l\eta) \quad (\text{IV.49})$$

A la vista de la ecuación (IV.49), el aumento observado en el valor del coeficiente L_{21} cuando aumenta el contenido de resina en la membrana, teniendo en cuenta que el potencial zeta disminuye, solo puede explicarse si admitimos que se produce un aumento de la porosidad y una disminución en la tortuosidad que supera en su conjunto la disminución de ζ y provoca que L_{21} aumente. Los resultados presentados en el capítulo III para la porosidad y la tortuosidad confirman las predicciones anteriores.

Para membranas de diferente compacidad, ϵ disminuye y θ

aumenta al incrementar la presión de compactación, pero en cambio el coeficiente L_{21} aumenta. Claramente las variaciones geométricas tienden a forzar un descenso de L_{21} , que quedaría contrarrestado por el fuerte aumento que experimenta el potencial zeta.

Para las membranas formadas con partículas de resina de distinto grado de divinilbenceno se ha obtenido en los apartados III.1 y III.3, que la porosidad aumenta y la tortuosidad disminuye cuando se eleva el grado de D.V.B. Esto tiende a provocar un aumento del coeficiente fenomenológico de acoplamiento, como efectivamente se observa en la Tabla IV.1. Este aumento se ve también potenciado por el incremento que presenta el potencial zeta.

En conclusión, los modelos de capilar recto y tortuoso nos suministran explicaciones similares sobre la variación del coeficiente fenomenológico de acoplamiento, aunque el segundo sería más general, pues no necesita de ninguna hipótesis previa sobre la geometría concreta que pudieran tener los capilares que forman la membrana.

B) Variación del potencial de flujo con la concentración.

A continuación, vamos a estudiar la dependencia del potencial de flujo con la concentración de electrolito y, el efecto que sobre esta dependencia ejerce el grado de divinilbenceno de la membrana.

En la Figura IV.11 se muestran los puntos experimentales de $\Delta\phi_s$ respecto a ΔP , para la membrana IR112 y las diferentes concentraciones de NaOH que se han empleado (de 10^{-6} hasta 10^{-3} M). En las Figuras IV.12 y IV.13 se muestra lo mismo que en la anterior, pero para las membranas IR120 e IR122 respectivamente.

Como ya obtuvimos para membranas de diferentes características estructurales, la dependencia resultante entre el potencial eléctrico generado y la presión aplicada es lineal para las tres membranas y para cada una de las concentraciones utilizadas. En las mismas Figuras se trazan las rectas correspondientes de ajuste, resultando en todos los casos que el coeficiente de correlación es mayor que 0.99.

Los potenciales de flujo resultaron también independientes de la dirección del flujo, lo que prueba la simetría de las membranas utilizadas y el carácter escalar del coeficiente fenomenológico de acoplamiento L_{21} . Dado que el coeficiente L_{21} es independiente de la presión aplicada, puede concluirse que para las membranas investigadas y, para las diferentes concentraciones de NaOH empleadas, las propiedades de la doble capa eléctrica no se ven afectadas por las variaciones de presión que tienen lugar

FIGURA IV.11.- Potencial de flujo respecto de la presión para la membrana IR112, a distintas concentraciones de NaOH: 10^{-6} , o; 10^{-5} , ■; $5 \cdot 10^{-5}$, x; 10^{-4} , ●; $5 \cdot 10^{-4}$, *; 10^{-3} , ★.

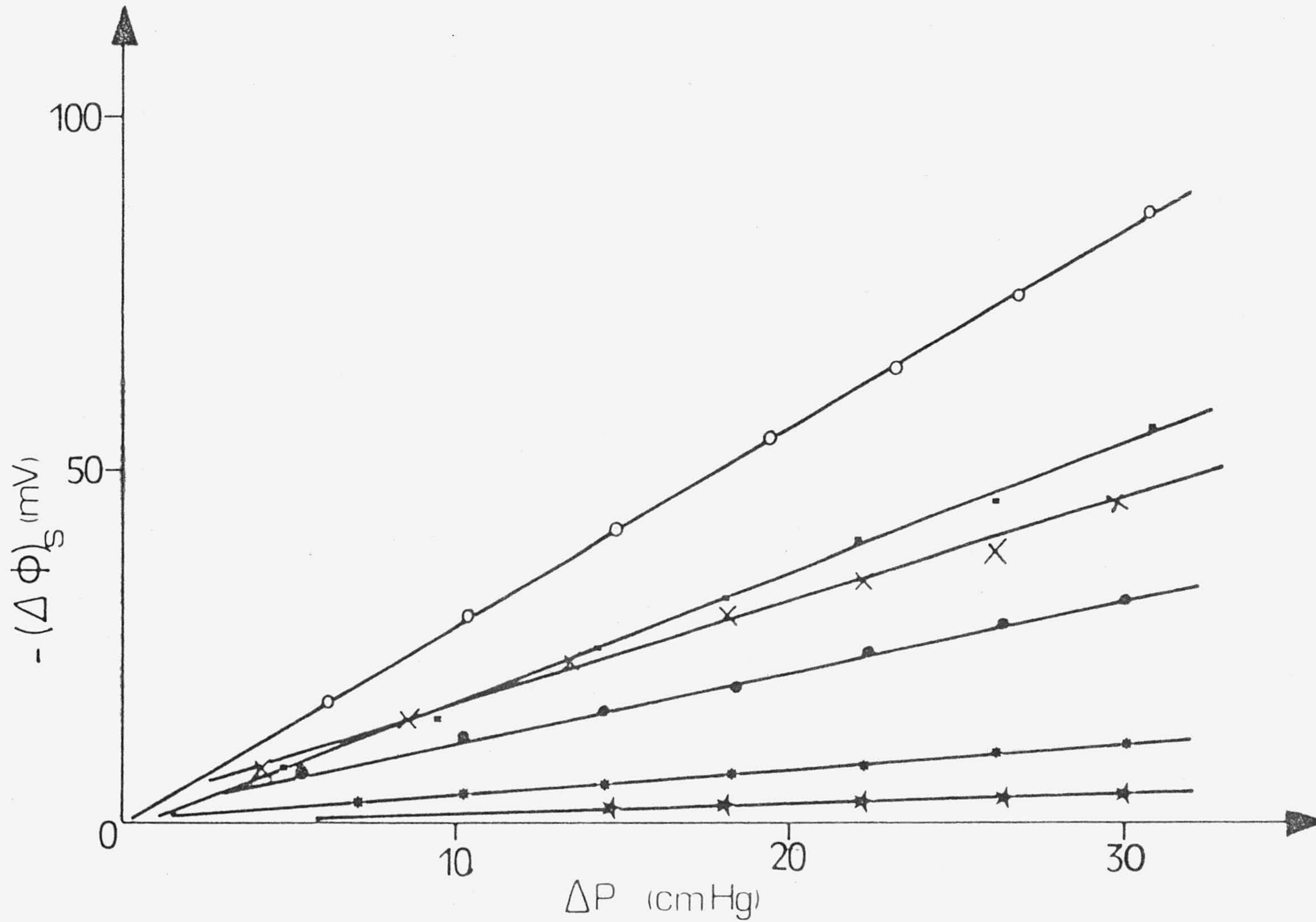


FIGURA IV.12.- Potencial de flujo respecto de la presión para la membrana IR120, a distintas concentraciones de NaOH: 10^{-6} , o; 10^{-5} , ●; $5 \cdot 10^{-5}$, x; 10^{-4} , ■; $5 \cdot 10^{-4}$, *; 10^{-3} , ★.

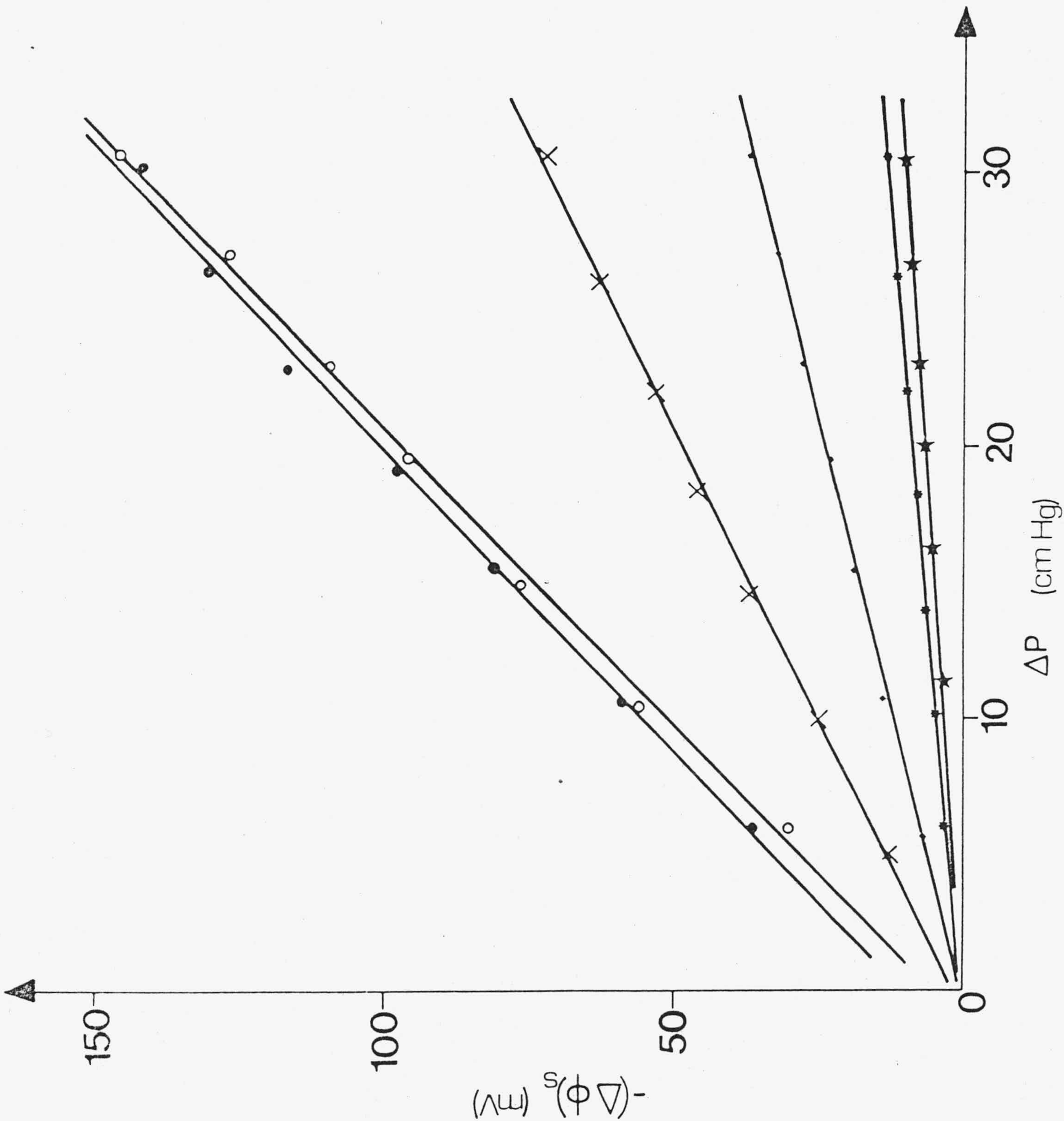
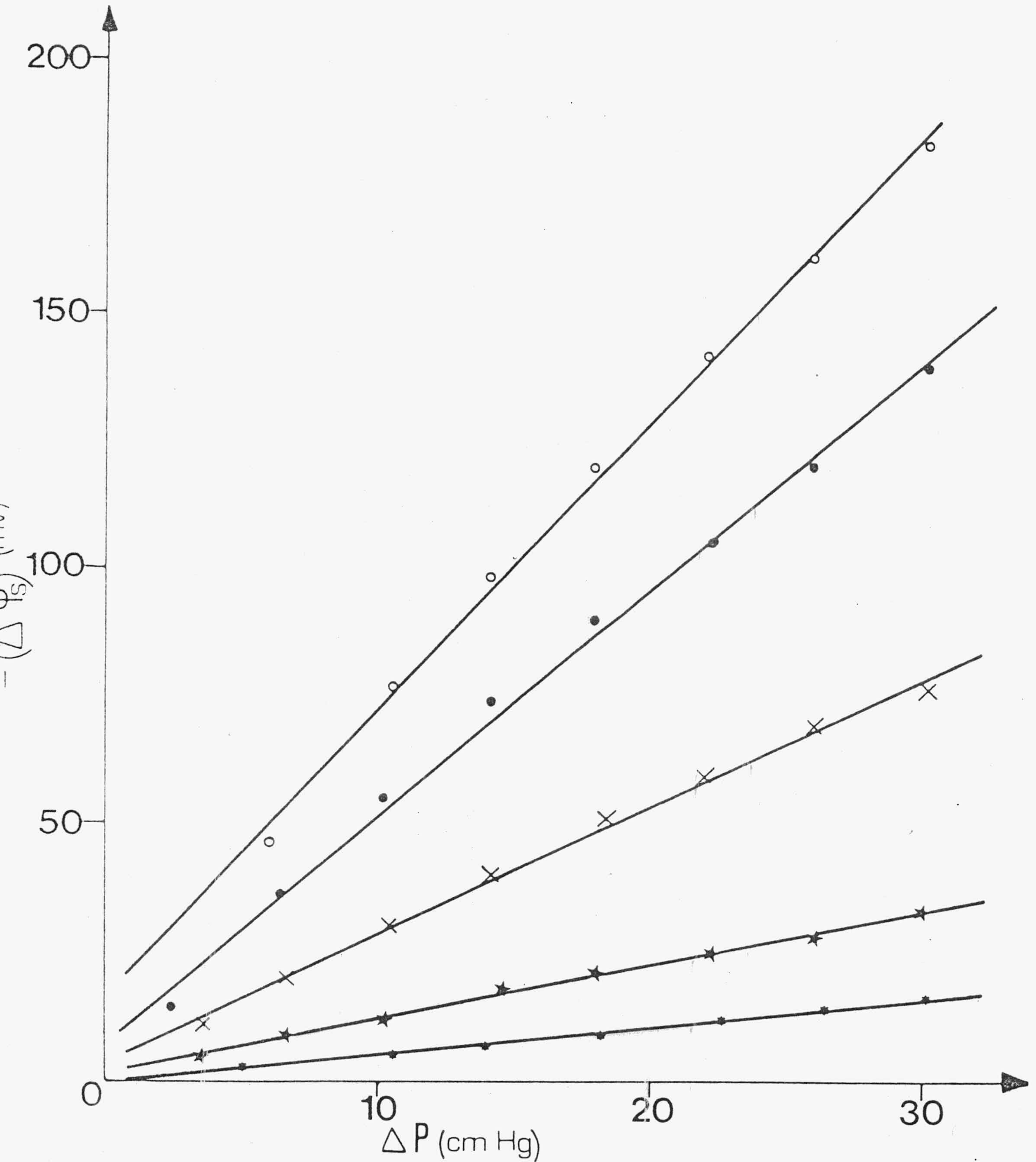


FIGURA IV.13.- Potencial de flujo respecto de la presión para la membrana IR122, a distintas concentraciones de NaOH: 10^{-5} , o; $5 \cdot 10^{-5}$, ●; 10^{-4} , x; $5 \cdot 10^{-4}$, ★; 10^{-3} , *.



en las experiencias de potencial de flujo.

Los valores numéricos de las pendientes de las rectas ajustadas se presentan en las Tablas IV.4, IV.5 y IV.6, para las membranas IR112, IR120 e IR122, respectivamente. Puede observarse que en las tres membranas el potencial de flujo disminuye al aumentar la concentración, diferenciándose netamente el cociente $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ para bajas concentraciones, mientras que a altas concentraciones los potenciales de flujo de las tres membranas tienden a coincidir.

Resultados similares a estos fueron encontrados por Toyoshima y col. (1969) con membranas de collodion oxidado de distinta concentración de carga fija y con diferentes concentraciones de ClNa, ClK y ClLi. Resultados también similares encontraron Kobatake y col. (1968) para el mismo tipo de membranas y electrolito, pero realizando experiencias de electroósmosis en vez de potencial de flujo. Más recientemente, Trivijitkasem y Ostvold (1980) han encontrado tendencias de variación semejantes con la concentración para el número de transporte de agua, t_w ($t_w = (F/18)(L_{21}/L_{22})$), calculado mediante medidas de potencial de flujo. Estos autores emplearon membranas cambiadoras de iones homogéneas y heterogéneas, además de ser catiónicas y aniónicas. Las tendencias de variación de t_w con la concentración fueron, tanto para las membranas aniónicas como para las catiónicas, de la misma forma. Es más, en este trabajo se utilizaron diferentes electrolitos mono, di y trivalentes, coincidiendo en todos los casos la forma de las curvas de número de transporte de agua frente a la concentración. Tasaka y col. (1982) encontraron resultados parecidos a los anteriores, pero utilizando dos

TABLA IV.4

C(M)	$(\Delta\phi_s/\Delta P) \cdot 10^6$ (m ³ /C)	$L_{21} \cdot 10^{11}$ (m ³ /Vs)	$X_t \cdot 10^8$ $\frac{\text{equiv}}{\text{l memb.h.}}$	$-\zeta_{sm}$ (mV)	$-\zeta_c$ (mV)
10^{-6}	2.09 ± 0.01	19.6 ± 0.1	1.05	0.744	12.0
10^{-5}	1.38 ± 0.03	20.8 ± 0.5	1.05	0.825	12.8
$5 \cdot 10^{-5}$	1.04 ± 0.03	20.6 ± 0.7	1.06	0.890	12.6
10^{-4}	0.74 ± 0.05	17.6 ± 1.1	0.921	1.26	10.8
$5 \cdot 10^{-4}$	0.130 ± 0.006	13.1 ± 0.6	0.752	1.30	8.1
10^{-3}	0.104 ± 0.004	12.4 ± 0.5	0.701	1.48	7.6

membranas porosas de collodion y poliestireno sulfonado con electrolitos mono y divalentes. En este caso se realizaron medidas de potencial de flujo y de permeabilidad electroosmótica, verificandose las relaciones de Saxén en todos los casos.

Las diferencias que surgen para $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$, para las diferentes membranas y electrolitos, a bajas concentraciones son debidas a las diferentes cargas superficiales que poseen cada una de ellas y que se ponen de manifiesto en esa zona. En cambio, a altas concentraciones las curvas tienden a coincidir, ya que en esta región la conductancia de la disolución predomina sobre las características particulares de cada membrana.

Conocido el cociente $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$, es posible determinar el coeficiente fenomenológico L_{21} para cada membrana y a las distintas concentraciones de NaOH. Para ello, multiplicaremos las pendientes de $\Delta\phi_s$ respecto a ΔP por la conductancia L_{22} de cada membrana (que se puede conocer de los datos de conductividad eléctrica del apartado III.2). Los valores del coeficiente fenomenológico de acoplamiento, L_{21} , se muestran en las Tablas IV.4, IV.5 y IV.6, para las tres membranas y las diferentes concentraciones empleadas.

En la Tabla IV.4 puede observarse que el coeficiente L_{21} disminuye al aumentar la concentración de electrolito de una forma análoga a como lo hace $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$, aunque su tendencia de variación es más suave que la de este cociente. Para la membrana IR120 (Tabla IV.5) se puede observar que mientras el potencial de flujo disminuye con la concentración de electrolito, el coeficiente fenomenológico

TABLA IV.5

$C(M)$	$(\Delta\phi_s/\Delta P) 10^6$ (m^3/C)	$L_{21} \cdot 10^{11}$ (m^3/Vs)	$\chi_t \cdot 10^8$ $\frac{\text{equiv}}{l \text{ memb.h.}}$	$-\zeta_{sm}$ (mV)	$-\zeta_c$ (mV)
10^{-6}	3.42 ± 0.05	13.2 ± 0.2	0.88	1.36	14.2
10^{-5}	3.36 ± 0.03	15.0 ± 0.1	1.17	1.48	16.2
$5 \cdot 10^{-5}$	1.74 ± 0.06	13.4 ± 0.5	1.17	1.49	14.4
10^{-4}	0.88 ± 0.01	14.7 ± 0.2	1.19	1.88	15.8
$5 \cdot 10^{-4}$	0.32 ± 0.01	14.4 ± 0.4	1.22	2.55	15.3
10^{-3}	0.170 ± 0.006	13.6 ± 0.5	1.17	2.79	14.6

es prácticamente constante. Parece por tanto, que la conductancia de la membrana no disminuye en la misma proporción en que lo hace $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ y esto provoca que el coeficiente L_{21} se mantenga casi constante. Para la membrana IR112 (Tabla IV.6) se ha encontrado que el coeficiente de acoplamiento L_{21} parece aumentar al incrementarse la concentración, a pesar de que el potencial de flujo disminuye.

Como ocurría con las membranas de diferentes características estructurales, la sola aplicación de las relaciones fenomenológicas lineales de la T.P.I. no nos permite una interpretación física de los procesos de transporte que tienen lugar en el interior de la membrana. Dadas las particulares características de las membranas empleadas en este trabajo, es posible utilizar alternativamente las teorías de la carga fija y de la doble capa eléctrica. La existencia en nuestras membranas de procesos de cambio iónico, aconseja utilizar la teoría de la carga fija de Schmid. Por otra parte, el hecho de que el radio capilar sea mayor que el espesor de la doble capa eléctrica posibilita el uso de la teoría clásica de los procesos electrocinéticos.

Inicialmente, emplearemos el modelo de carga fija que relaciona el potencial de flujo con la concentración de carga fija mediante la ecuación:

$$(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} = D_h F X / \bar{K} \quad (\text{IV.14})$$

En este modelo el parámetro fundamental, X , que caracteriza a la membrana se puede determinar mediante

TABLA IV.6

$C(M)$	$(\Delta\phi_s/\Delta P) \cdot 10^6$ (m^3/C)	$L_{21} \cdot 10^{11}$ (m^3/Vs)	$X_t \cdot 10^8$ $\frac{\text{equiv}}{l \text{ memb.h.}}$	$-\zeta_{sm}$ (mV)	$-\zeta_c$ (mV)
10^{-6}	4.89 ± 0.05	9.8 ± 0.1	1.54	2.16	13.1
10^{-5}	4.20 ± 0.07	9.3 ± 0.2	1.58	2.09	12.4
$5 \cdot 10^{-5}$	3.10 ± 0.05	11.5 ± 0.2	2.29	2.87	15.3
10^{-4}	1.65 ± 0.02	12.7 ± 0.2	2.31	3.31	16.9
$5 \cdot 10^{-4}$	0.407 ± 0.005	12.4 ± 0.2	1.98	3.51	16.6
10^{-3}	0.212 ± 0.004	12.3 ± 0.3	2.33	3.89	16.5

la siguiente ecuación:

$$X = (1/F) L_{21}/L_{11} \quad (IV.16)$$

El parámetro X fue calculado para cada una de las tres membranas y para las distintas concentraciones de NaOH utilizadas. Los valores numéricos de X se muestran en las Tablas IV.4, IV.5 y IV.6 para las membranas IR112, IR120 e IR122, respectivamente.

Nuevamente se obtiene que los valores de X determinados a partir de medidas de potencial de flujo, son del orden de 10^{-8} equivalentes por litro de volumen de membrana húmeda. Los valores determinados experimentalmente de una forma directa, que ya fue descrita en el apartado anterior, fueron de 10.07, 9.62 y 10.0 por 10^{-2} equivalentes por litro de membrana húmeda. Si la capacidad de cambio la referimos a unidades de volumen de líquido de poro, entonces los valores resultantes son 2.22, 2.55 y 3.11 por 10^{-1} equiv/l vol.poro, para las membranas IR112, IR120 e IR122. Existe una gran diferencia entre X_t y X_{exp} , pues mientras uno es del orden de 10^{-8} el otro es de 10^{-2} . Las posibles causas de esta subestimación de X mediante las determinaciones indirectas, ya fueron discutidas en el anterior apartado. Cuando se pasa a unidades de líquido de poro se observa claramente que $X_{112} < X_{120} < X_{122}$. Una tendencia similar se observa para la concentración de carga fija determinada indirectamente.

Por otro lado, se puede observar que X_t varía con la concentración de una manera distinta para cada membrana. En un principio, es de esperar que X para cada membrana sea

constante. Sin embargo, esto solo ocurre aproximadamente con la membrana IR120, mientras que para la IR112, X disminuye al aumentar la concentración y, para la IR122 aumenta al hacerlo ésta. La ecuación (IV.16) explica suficientemente bien la semejanza mostrada por las tendencias de variación de los parámetros X y L_{21} , cuando se modifica la concentración de electrolito. Al ser L_{11} constante, X y L_{21} deben variar de forma parecida.

A continuación vamos a utilizar el modelo de doble capa eléctrica y posteriormente las correcciones que las teorías más modernas han introducido en la teoría clásica. Como ocurría para membranas de diferentes características estructurales, el radio de poro de las membranas IR112 IR120 e IR122 es mayor que el espesor de la doble capa eléctrica por lo que este modelo es aplicable a nuestras membranas.

Por tanto, utilizando la ecuación de Smoluchowski es posible estimar el potencial zeta de las membranas y, dada la importancia de la conductividad superficial, corregiremos el potencial zeta de este efecto empleando la ecuación:

$$\zeta_c = (4\pi\eta/D)(C_d/R)(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} \quad (IV.19)$$

Los valores numéricos de ζ_{sm} y ζ_c fueron calculados para cada una de las membranas y para todas las concentraciones de NaOH. Los resultados se muestran en las Tablas IV.4, IV.5 y IV.6, para cada una de las membranas.

En estas Tablas se observa la gran diferencia que existe entre ζ_{sm} y ζ_c . Incluso, la corrección superficial modifica

las tendencias de variación del potencial zeta corregido (ζ_c) respecto del ζ_{sm} .

A la hora de analizar el efecto que ejercen los electrolitos sobre el potencial zeta de una interfase determinada, se les suele clasificar en indiferentes o determinantes del potencial, según que modifiquen o no el potencial ψ_0 de la superficie del sólido.

Los iones que modifican el potencial son aquellos que sin existir adsorción específica sobre la superficie del sólido, pueden modificar el potencial ψ_0 . Los llamados electrolitos indiferentes, son aquellos que no modifican el potencial ψ_0 pero que, al aumentar la concentración comprimen la doble capa provocando una disminución en el potencial zeta. Los iones determinantes del potencial son, en general, los iones que constituyen la red de la sustancia sólida considerada, y los iones H^+ y OH^- , que según su actividad, controlan el equilibrio de disociación de los ácidos o bases débiles que provienen de la hidratación de la superficie.

Los electrolitos indiferentes, que no modifican el signo del potencial cualquiera que sea su concentración, son en general, iones monovalentes tales como K^+ , Na^+ , Cl^- , etc. Así pues, en nuestro caso particular, el electrolito utilizado tendría iones que pueden ser determinantes del potencial, OH^- , e iones indiferentes, Na^+ . Dado el carácter cambiador de cationes de nuestras membranas, que tienen grupos iónicos fijos de tipo sulfónico, SO_3^- , el potencial ψ_0 está determinado por los grupos fijos y es por tanto negativo. En consecuencia, el potencial zeta debe

resultar también negativo (como así ocurre) y, el aumento en la concentración de NaOH origina un aumento de Na^+ en el interior de la membrana que provocará un potencial zeta menos negativo, como ocurre en los resultados de ζ_c obtenidos para la membrana IR112. En cambio, para esta membrana ζ_{sm} muestra una tendencia contraria, es decir, aumenta al incrementarse la concentración de NaOH. Igual variación se ha encontrado para el ζ_{sm} de las membranas IR120 e IR122. La tendencia de variación del ζ_{sm} de las tres membranas se puede atribuir al efecto de la conductividad superficial que provoca una subestimación de $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$. Como es bien sabido, esta perturbación es tanto mayor cuanto más baja es la concentración de la disolución externa a la membrana.

Para la membrana IR120, ζ_c es prácticamente constante. En este caso, las partículas de resina tienen una capacidad de cambio mayor que las de IR112, lo que implica una mayor cantidad de grupos iónicos fijos (como se ha determinado directamente) que no se verían prácticamente afectados por el aumento de la concentración de NaOH.

Para la membrana IR122 se encuentra que el potencia zeta corregido, ζ_c , incluso aumenta al hacerle la concentración de electrolito. En esta membrana se ha comprobado que la capacidad de cambio es aún mayor que en las otras dos, y por tanto, mayor es la cantidad de grupos iónicos fijos. Al aumentar la concentración de NaOH parece que a partir de una concentración de 10^{-5} M puede producirse la formación de una monocapa iónica. Para mayores concentraciones, a partir de 10^{-4} M, la monocapa se encuentra ya formada y el potencial zeta se mantiene prácticamente

constante.

Por lo general, se ha encontrado que el potencial zeta tiende a descender conforme aumenta la concentración. Zhukow y Fridikhsberg (1950) encontraron para membranas de diferente radio de poro, que las variaciones de ζ con la concentración, para cada una de las membranas era muy distinta, sobre todo a bajas concentraciones. Cuando se aplicaba la corrección debida a la conductividad superficial, estas tendencias quedaban amortiguadas y en general se podía observar que el potencial zeta de todas las membranas disminuía al aumentar la concentración.

Kholodnitsky (1968), también encontró que cualquiera que fuera el radio de los capilares ultrafinos de vidrio que utilizó, el potencial zeta corregido superficialmente disminuía al elevarse la concentración. En cambio Rutgers y col. (1959) con capilares de vidrio uniformes, no encontraron una tendencia clara para la variación del potencial zeta con la concentración. En las experiencias realizadas por estos autores con capilares de distinto radio y longitud, con disoluciones entre 10^{-3} y 10^{-6} M de "tiap" con benceno como disolvente, el potencial zeta oscilaba al aumentar la concentración aunque en general, y globalmente aparecía una tendencia a disminuir.

En la Figura IV.14 hemos representado los valores de ζ_c respecto de la concentración de NaOH, para las dos membranas que presentan un efecto más acusado del electrolito sobre el potencial zeta. La membrana IR112 muestra una clara tendencia a disminuir para concentraciones mayores de 10^{-5} M. El comportamiento del potencial zeta

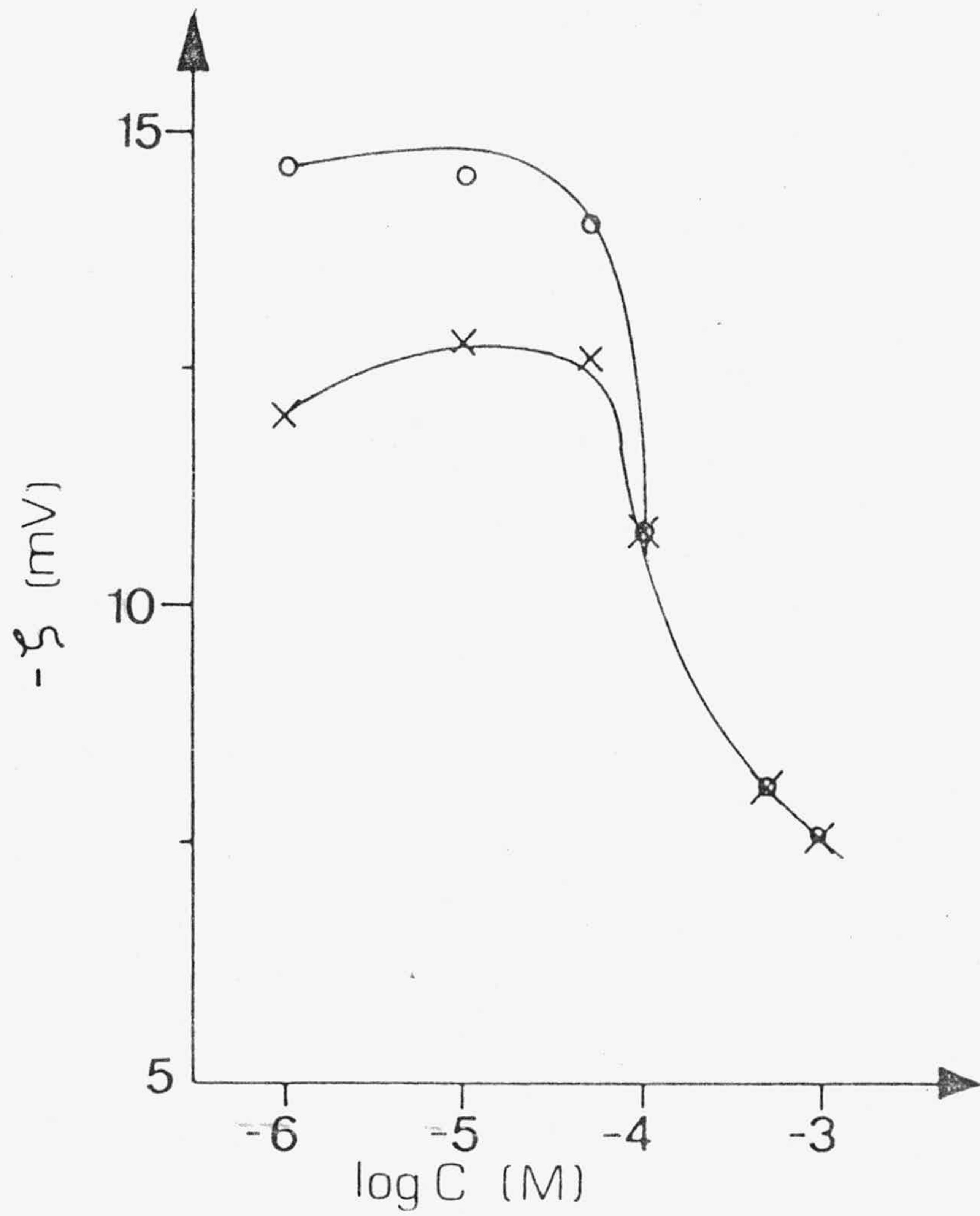


FIGURA IV.15.- Potencial zeta, ζ_c (x) y ζ_0 (o), para la membrana IR112, respecto de la concentración de NaOH.

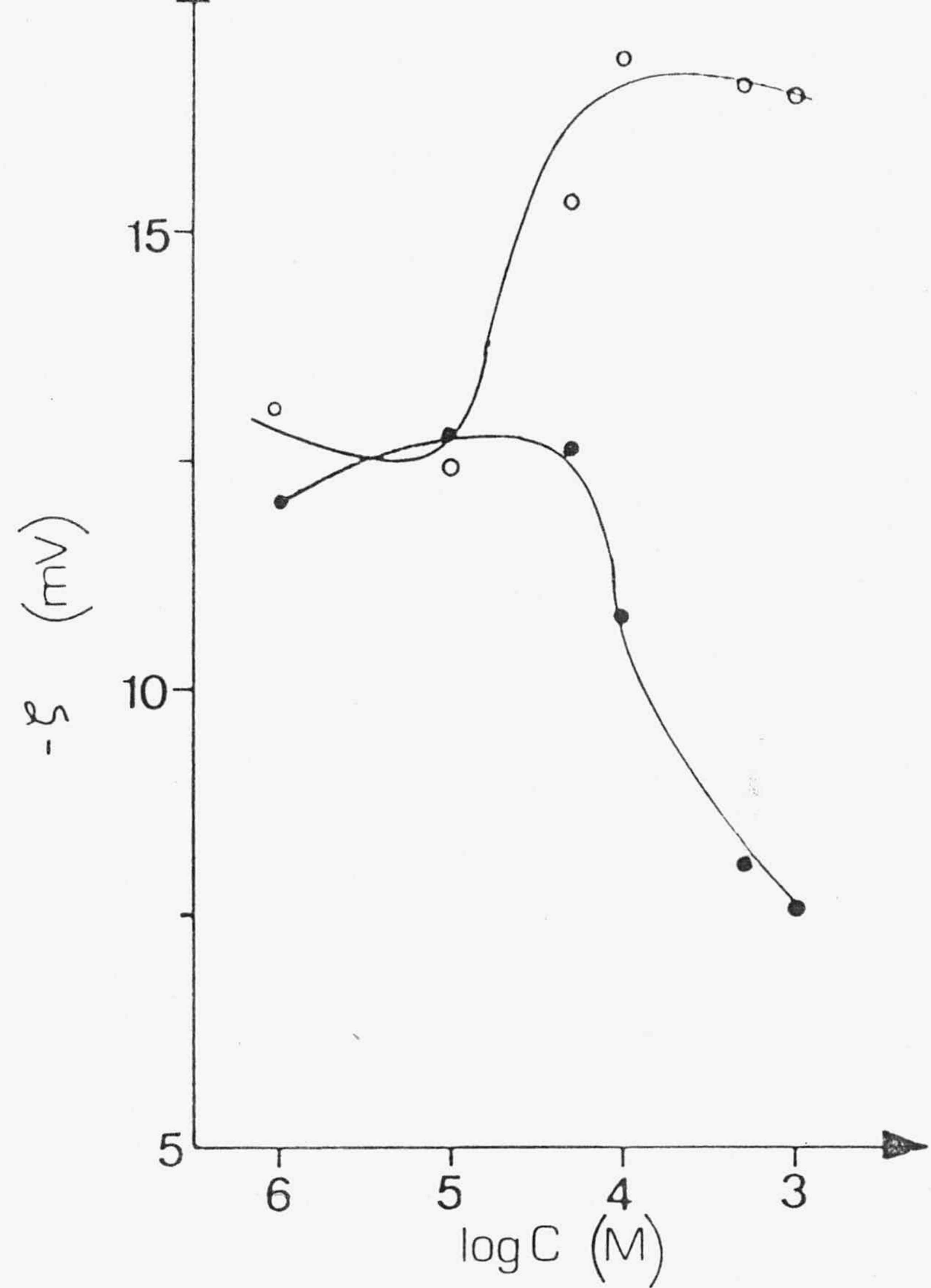


FIGURA IV.14.- Potencial zeta, ζ_c , de la membranas IR112 (●) e IR122 (o), respecto de la concentración de NaOH.

corregido superficialmente, parece similar al encontrado por Rutgers y col., aunque debe tenerse en cuenta que las condiciones experimentales son muy diferentes, pues mientras en aquel caso se trataba de capilares de vidrio uniformes, en este trabajo consideramos m.c.i. heterogéneas. Este comportamiento es típico de los electrolitos indiferentes, los cuales al ir aumentando su concentración comprimen la doble capa eléctrica y hacen que el potencial zeta disminuya sin cambiar de signo. La causa que representa la variación de ζ con la concentración de NaOH, en el caso de la resina IR122, es muy semejante a la encontrada por otros autores, como por ejemplo Riddick (1967), y pone de manifiesto que en este sistema y para $10^{-5}M < C < 10^{-4}M$, se forma una monocapa iónica sobre la superficie de la resina que eleva el valor absoluto de ζ .

Una vez conocido el potencial zeta de nuestras membranas, podríamos analizar su comportamiento según el modelo de capilar recto o mediante el modelo de poro tortuoso. En el caso de las tres membranas empleadas, se ha encontrado que la porosidad y la permeabilidad hidrodinámica son constantes respecto de la concentración de electrolito. Esto supone que para el modelo de capilar recto el radio r y el número de capilares n serán constantes para cada una de las membranas (ver apartado III.5) y lo mismo ocurre, para la porosidad y la tortuosidad en el modelo de poro tortuoso (ver apartados III.2 y III.3). En consecuencia las variaciones que muestren los coeficientes fenomenológicos de acoplamiento, L_{21} , de cada membrana, para las diferentes concentraciones, se explicaran en base a las modificaciones que pueda sufrir el potencial zeta, y éstas ya han sido analizadas.

Como señalamos en el apartado anterior, la ecuación de Smoluchowski se basa en la suposición de que el radio electrocinético es mucho mayor que la unidad, $\kappa r \gg 1$. En el Apéndice se han desarrollado los cálculos necesarios para realizar la corrección conveniente en el caso de que esa condición no sea cierta.

A partir de aquí nos proponemos utilizar la corrección propuesta por Levine y col. (1975) y calcular a partir de esas expresiones el potencial zeta de cada membrana a distintas concentraciones. La ecuación que utilizaremos para calcular ζ , la volvemos a recordar:

$$\zeta_0 = (4\pi\eta/D) (C_d/R) \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta P}\right)_{I=0} \frac{1}{F_c} \quad (\text{IV.35})$$

Para calcular F_c tenemos en cuenta que para todos los casos $\Psi_s \leq 1$, con lo que utilizaremos la solución lineal de la ecuación de Poisson-Boltzmann:

$$\Psi(R) = \Psi_s I_0(R)/I_0(\kappa r) \quad (\text{IV.34})$$

Conocido $\Psi(R)$ sustituimos en las expresiones correspondientes a G , I' e I'' , y calculamos F_c . Los valores numéricos de las funciones de Bessel y de las integrales I' e I'' necesarios para calcular $1-G$ y F_c de cada membrana a las distintas concentraciones de NaOH, se muestran en las Tablas A.3, A.4 y A.5 del Apéndice. Para valores del radio electrocinético mayores que 178, las rutinas utilizadas no suministraban valores de las funciones de Bessel. Por lo tanto, a partir de ese valor se deberían haber utilizado fórmulas asintóticas; pero dada

la proximidad a la unidad de los factores F_c y $1-G$ cuando el radio electrocinético es alto, y en particular cuando κr es mayor que 100, parece superfluo realizar esos cálculos y consideraremos que no es necesaria la corrección para la distribución de potencial dentro del capilar. Así pues, para valores de κr mayores que 178 consideraremos que es válida la aproximación de Smoluchowski.

Una vez conocidos G , I' e I'' , se han determinado F_c y $1-G$, mostrándose los valores numéricos encontrados en las Tablas IV.7, IV.8 y IV.9, para las membranas IR112, IR120 e IR122, respectivamente. En estas mismas Tablas se presentan a su vez los valores del radio electrocinético, κr , y los del parámetro adimensional β^* característico de las propiedades de cada disolución.

Conocido F_c se han calculado los valores del potencial zeta que suministra la ecuación (IV.35) y que representaremos por ζ_o . Los resultados numéricos se muestran en las Tablas IV.10, IV.11 y IV.12 para las membranas IR112, IR120 e IR122, respectivamente, a distintas concentraciones de NaOH. Para una comparación ilustrativa de ζ_c y ζ_o , se han representado estos potenciales respecto del logaritmo de la concentración, para cada una de las tres membranas. Así, en la Figura IV.15 se muestran ζ_c y ζ_o para la membrana IR112, mientras que en las Figuras IV.16 y IV.17 se hace otro tanto para las membranas IR120 e IR122.

En la Figura IV.15 se observa que ζ_o es muy similar a ζ_c , excepto a bajas concentraciones cuando la distribución de potencial es influyente, ya que κr es bajo, y el potencial zeta resulta subestimado si solo se utiliza la expresión de



FIGURA IV.16.- Potenciales zeta, ζ_c (x) y ζ_o (o), para la membrana IR120, respecto de la concentración de NaOH.

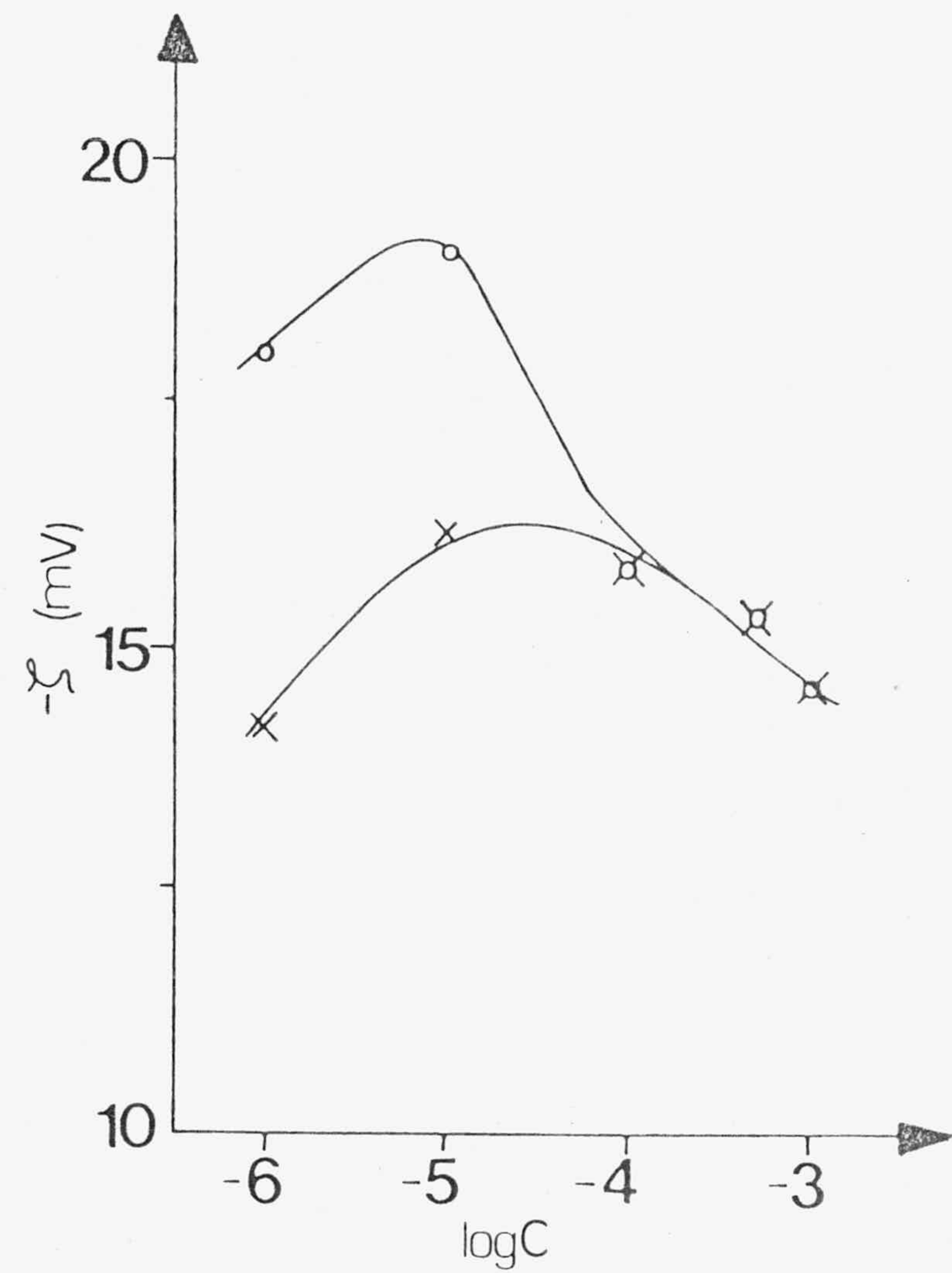


FIGURA IV.17.- Potenciales zeta, ζ_c (x) y ζ_o (o), para la membrana IR122, respecto de la concentración de NaOH.

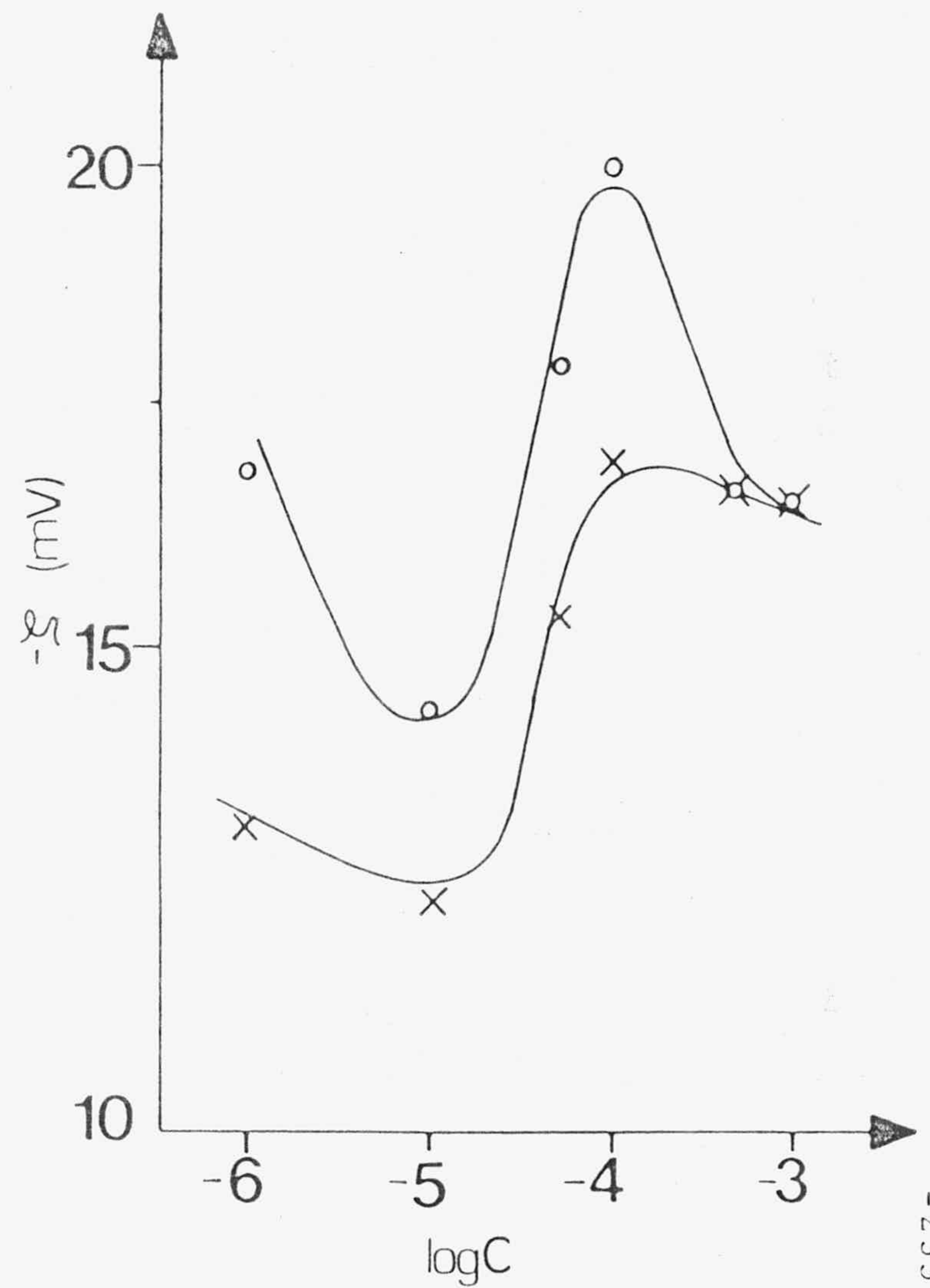


TABLA IV.7

$C(M)$	κr	$\beta^* 10^2$	$1-G$	F_c
10^{-6}	22.1	1.383	0.912	0.824
10^{-5}	73.0	8.226	0.973	0.879
$5 \cdot 10^{-5}$	161.2	35.239	0.988	0.904
10^{-4}	237.2			

TABLA IV.8

$C(M)$	κr	$\beta^* 10^2$	$1-G$	F_c
10^{-6}	21.7	1.235	0.910	0.791
10^{-5}	63.1	11.914	0.997	0.847
$5 \cdot 10^{-5}$	133.9	28.779	0.985	0.876
10^{-4}	199.3			

TABLA IV.9

<u>C(M)</u>	<u>κr</u>	<u>$\beta^* 10^2$</u>	<u>1-G</u>	<u>F_c</u>
10^{-6}	15.9	0.960	0.878	0.778
10^{-5}	49.4	9.092	0.960	0.867
$5 \cdot 10^{-5}$	106.0	23.02	0.981	0.856
10^{-4}	156.9	22.31	0.987	0.846
$5 \cdot 10^{-5}$	350.4			

Smoluchowski. En este caso la tendencia de variación de ζ_c se mantiene para ζ_o , coincidiendo ambos a mayores concentraciones.

En la Figura IV.16 se puede observar que, tanto ζ_c como ζ_o para el sistema IR120-disolución de NaOH varían con la composición de una forma parecida. Sin embargo, cuando la disolución es diluida ($C < 10^{-4} M$) las diferencias numéricas entre ζ_c y ζ_o son importantes, manteniéndose siempre ζ_o por encima de ζ_c . Para disoluciones de concentración mayor a $10^{-4} M$, los potenciales zeta coinciden, disminuyendo conforme aumenta dicha concentración. En consecuencia, la corrección en este caso ha mostrado ser válida, normalizando en cierto sentido la tendencia de variación del potencial zeta con la concentración. Un resultado similar fue obtenido por Kholodnitsky (1968), que encontró una variación anormal del potencial zeta en capilares pequeños y a bajas concentraciones, aún después de la corrección superficial. Posteriormente, Sigal (1973) teniendo en cuenta la solución no-lineal de la ecuación de Poisson-Boltzmann, similar a la desarrollada por Levine y col., corrigió los datos de potencial zeta obteniendo una normalización en su variación.

En la Figura IV.17 se puede observar que la tendencia de variación de ζ_c con la concentración se mantiene para ζ_o , lo que nos reafirma en la explicación expuesta anteriormente, es decir, a partir de $10^{-5} M$ de NaOH aparece una monocapa iónica que produce un aumento en el potencial zeta, haciéndose éste más negativo. Para concentraciones mayores de $10^{-4} M$, esa monocapa se estabiliza y el potencial zeta permanece casi constante.

TABLA IV.10

C (M)	$-\zeta_0$ (mV)	$R_t \cdot 10^{-3}$ (Ω)	$R_e \cdot 10^{-2}$ (Ω)
10^{-6}	14.6	156	107
10^{-5}	14.5	92.9	66.4
$5 \cdot 10^{-5}$	14.0	80.7	50.7
10^{-4}	10.8	36.0	42.1
$5 \cdot 10^{-4}$	8.1	6.17	9.90
10^{-3}	7.6	4.32	8.40

TABLA IV.11

$C(M)$	$-\zeta_0$ (mV)	$R_t \cdot 10^{-3}$ (Ω)	$R_e \cdot 10^{-2}$ (Ω)
10^{-6}	18.0	235	259
10^{-5}	19.1	208	225
$5 \cdot 10^{-5}$	16.5	112	130
10^{-4}	15.8	50.5	60.0
$5 \cdot 10^{-4}$	15.3	13.5	22.2
10^{-3}	14.6	6.59	12.5

TABLA IV.12

<u>C (M)</u>	<u>- ζ_0 (mV)</u>	<u>$R_t \cdot 10^{-3}$ (Ω)</u>	<u>$R_e \cdot 10^{-2}$ (Ω)</u>
10^{-6}	16.8	268	500
10^{-5}	14.3	242	450
$5 \cdot 10^{-5}$	17.9	126	270
10^{-4}	20.0	56.9	130
$5 \cdot 10^{-4}$	16.6	15.6	33.0
10^{-3}	16.5	7.21	17.0

Otros autores (Broz y Epstein 1976), han confirmado experimentalmente la validez de la teoría de Levine y col., para una membrana de policarbonato y para capilares de borosilicato fundidos. Sin embargo, esta teoría no se ha aplicado todavía a membranas cambiadoras de iones heterogéneas. Estos autores calcularon el factor F_c de forma experimental, como el cociente entre el potencial zeta aparente ζ_a , y el verdadero ζ , del sistema particular:

$$F_c = \zeta_a / \zeta \quad (\text{IV.50})$$

Broz y Epstein supusieron que el potencial zeta verdadero del sistema era el valor asintótico de ζ a κr grandes. Estos autores mediante la ecuación de Smoluchowski calculaban los diferentes ζ_a y representando los valores de ζ_a frente a κr , obtenían el valor asintótico de ζ_a . Conocido entonces el potencial zeta, y por tanto Ψ_s , calculaban numéricamente el F_c para todo el rango de κr , obteniendo teóricamente la variación de F_c con el radio electrocinético (para cada Ψ_s).

En el caso de nuestros sistemas, este cálculo del valor asintótico no era posible para membranas de distintas características, ya que cada una tiene un potencial zeta distinto, y en el caso de la misma membrana a diferentes concentraciones no apareció una tendencia definida que nos hubiera permitido estimar el potencial zeta, por lo que optamos por calcular numéricamente F_c para cada par de valores Ψ_s y κr .

Los autores antes mencionados, encontraron que para las membranas de policarbonato, existía un buen acuerdo entre

los valores teóricos y experimentales. Por contra, con los capilares de vidrio existían pequeñas diferencias, aunque en cualquier caso, resultaba más adecuada la teoría de Levine y col. que la de Rice y Whitehead. Las diferencias encontradas fueron justificadas por posibles errores cometidos en la determinación del potencial zeta de este material, debido posiblemente a la contaminación de la superficie por vapores del monómero utilizado para adherir el disco de vidrio en la célula. Otras posibles desviaciones entre los resultados teóricos y experimentales, son justificadas por el hecho de que la teoría no tiene en cuenta todos los aspectos de los fenómenos electrocinéticos estudiados, como por ejemplo, los posibles cambios en la constante dieléctrica, en la viscosidad o en la conductividad superficial.

Más recientemente, Van der Put y Bijsterbosch (1983) han confirmado experimentalmente la teoría de Levine y col., utilizando tres diafragmas porosos formados con partículas de poliestireno que poseían diferentes densidades de carga superficial, y empleando diferentes concentraciones de ClK. Estos autores realizaron medidas de potencial y corriente de flujo, comparando los resultados experimentales de $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ con los valores teóricos que suministraría la ecuación:

$$(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} = (D\zeta/4\pi\eta K) F_c \quad (\text{IV.31})$$

Aunque para los tres diafragmas utilizados los valores teóricos resultaban mayores que los experimentales, las tendencias mostradas por unos y otros eran similares, confirmando así la validez de esta teoría. Las discrepancias

numéricas encontradas, se justificaban por los fenómenos de polarización que pueden tener lugar en las experiencias y que no han sido tenidos en cuenta por la teoría.

En este trabajo hemos seguido una metodología semejante, comparando los resultados experimentales de potencial de flujo con los teóricos obtenidos mediante la ecuación (IV.31). Los valores teóricos resultantes se representan gráficamente en la Figura IV.18, mientras los resultados experimentales se representan en la Figura IV.19. Podemos comprobar que existe una cierta semejanza entre las curvas teóricas y las experimentales, lo que confirma la validez de la teoría aplicada. Las tendencias de variación de $(\Delta\phi_s/\Delta P)$ con la concentración, que se pueden observar en la Figura IV.19, son similares a las encontradas por otros autores (Toyoshima y Nozaki 1969, Kobatake y col. 1968, Tasaka y col. 1982). A altas concentraciones de electrolito los valores de $(\Delta\phi_s/\Delta P)$ obtenidos para membranas diferentes, tienden a confluír. Conforme la fuerza iónica de la disolución disminuye, los valores de $(\Delta\phi_s/\Delta P)$ de cada membrana se se diferencian cada vez más unos de otros. Para disoluciones diluidas, se obtienen valores casi constantes del potencial de flujo. En esta situación las curvas teóricas y experimentales tienden a un valor constante. Este resultado se puede explicar considerando que las contribuciones al potencial de flujo de la convección y la migración de la capa móvil es, para las disoluciones diluidas, independiente de la concentración. En los sistemas porosos concentrados (membranas) con disoluciones de baja intensidad iónica las d.c.e. de las partículas se encuentran cortocircuitadas, de tal forma que al disminuir aún más la concentración, este efecto de polarización permanece ya constante. Las diferencias numéricas encontradas entre los valores experimentales y teóricos del potencial de flujo son

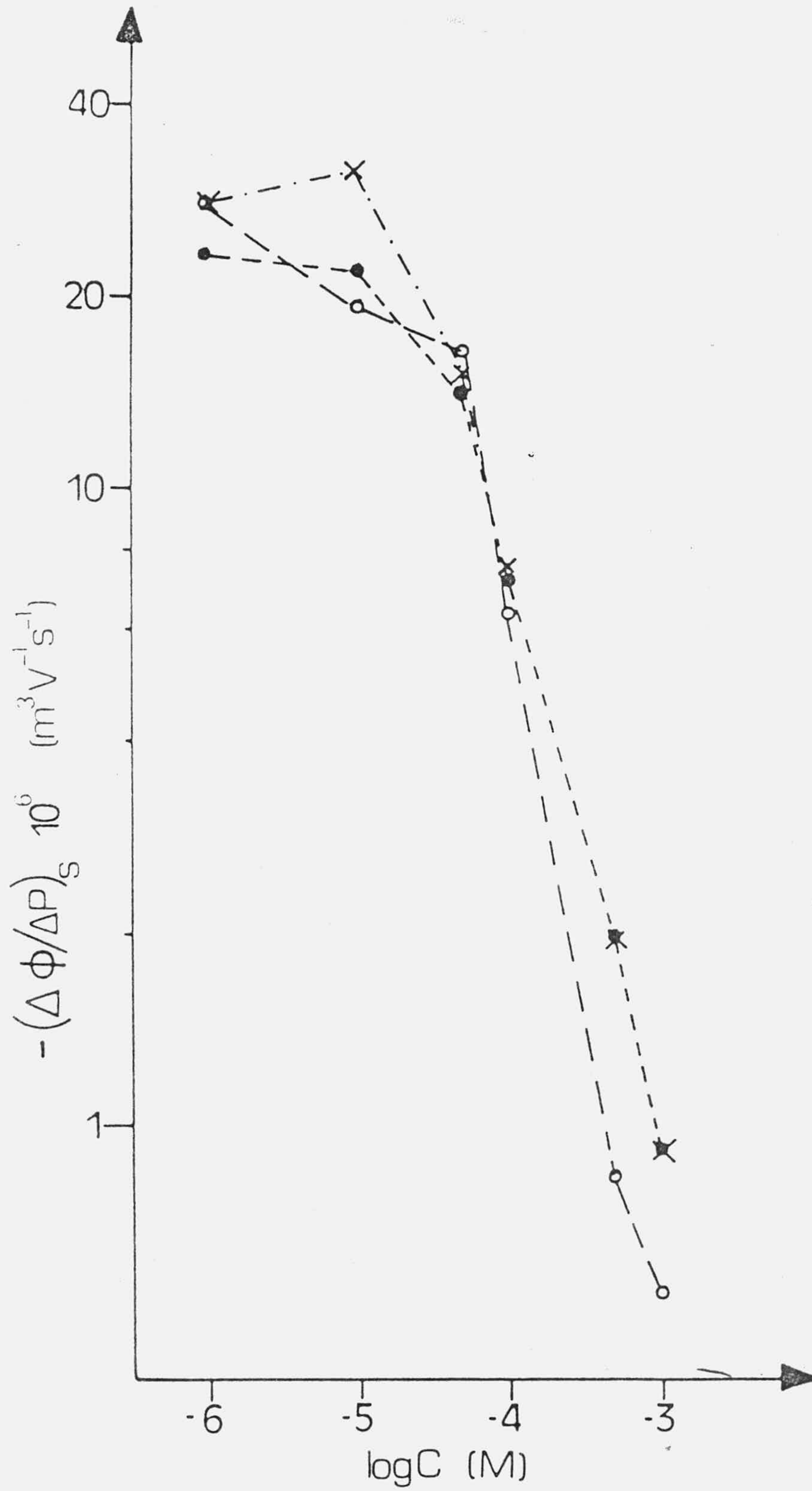


FIGURA IV.18.- Potenciales de flujo, $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$, teóricos respecto de la concentración de NaOH, para las membranas: IR112, o; IR120, x; IR122, •.

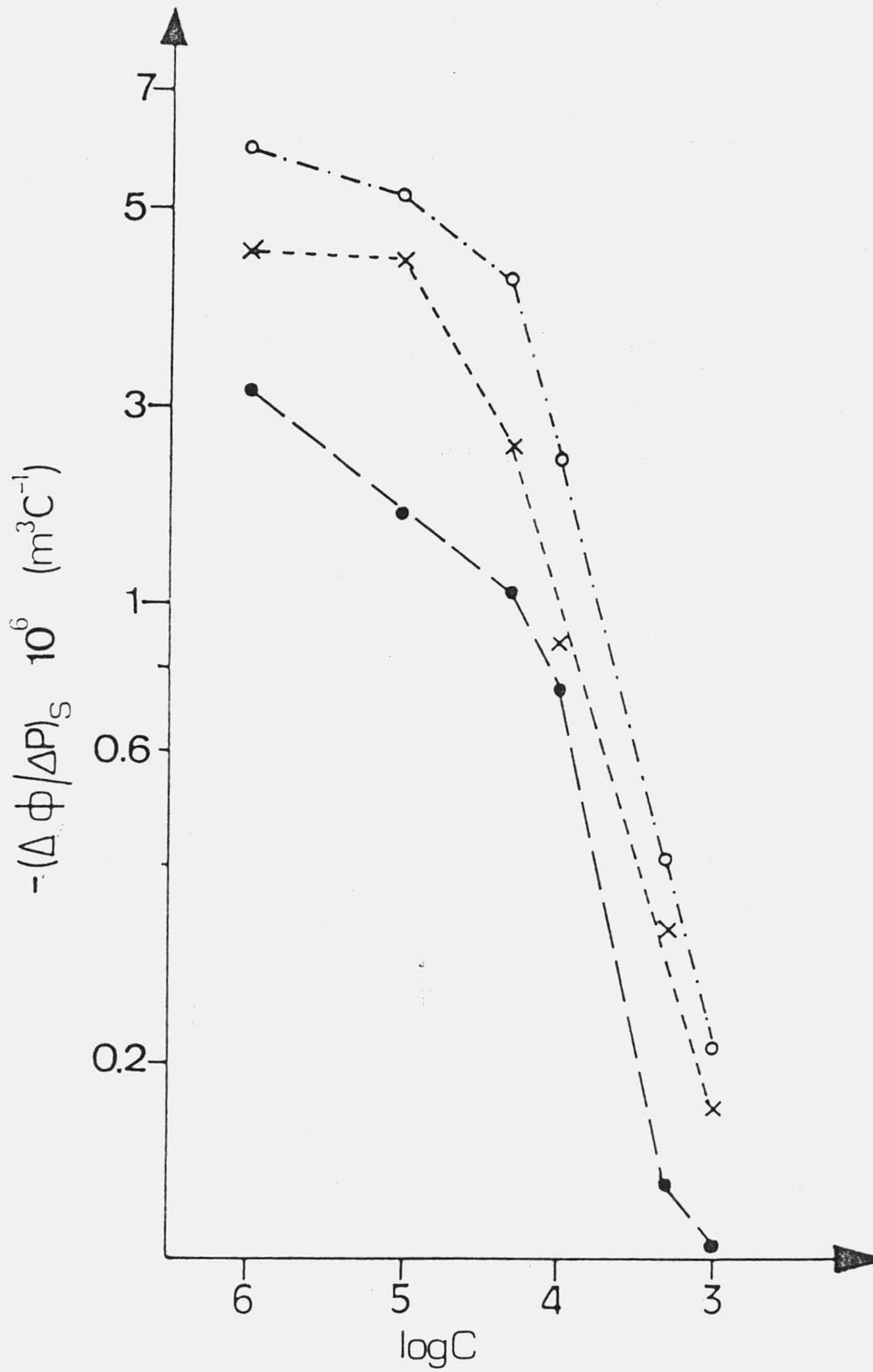


FIGURA IV.19.- Potenciales de flujo, $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$, experimentales respecto de la concentración de NaOH, para las membranas: IR112, ●; IR120, x; IR122, o.

debidas a que los resultados experimentales vienen afectados, como ya se ha puesto de manifiesto en diversas ocasiones, por la conductividad superficial que provoca una subestimación del cociente $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$.

Variación de la resistencia eléctrica con la concentración de electrolito.-

Mediante la determinación del potencial zeta, ya hemos caracterizado desde el punto de vista electrocinético a las membranas IR112, IR120 e IR122. A continuación vamos a estudiar su comportamiento eléctrico, comparando los valores experimentales de la resistencia eléctrica (apartado III.2) con los valores teóricos obtenidos mediante la ecuación:

$$R = C_d F_c / K (1-G) \quad (IV.37)$$

que ya fue deducida en el apartado anterior.

Como los factores F_c y $1-G$ ya fueron calculados para cada membrana a diferentes concentraciones de NaOH, sustituyendo en la ecuación (IV.37) es posible conocer el valor teórico de la resistencia eléctrica, R_t . Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas IV.10, IV.11 y IV.12 para las membranas IR112, IR120 e IR122, respectivamente. Igualmente, en dichas Tablas se han presentado los correspondientes valores experimentales de la resistencia eléctrica, R_e , obtenidos de las conductividades eléctricas del apartado III.2.

Para una mejor comparación de R_e y R_t , se han representado los valores teóricos para las tres membranas en la Figura IV.20. Igualmente, en la Figura IV.21 se han representado los valores experimentales de la resistencia de cada membrana respecto a la concentración de NaOH.

Recientemente, Van der Put y Bijsterbosch (1983) determinaron la resistencia eléctrica de diafragmas porosos de poliestireno y estudiaron su variación con la concentración de ClK. Estos autores encontraron que los valores teóricos obtenidos mediante la ecuación (IV.37) coincidían apreciablemente con los valores experimentales de la resistencia eléctrica de los diafragmas porosos utilizados. De esta forma comprobaron la validez de la teoría de Levine.

En nuestro trabajo observando las Figuras IV.20 y IV.21 se puede comprobar la igualdad cualitativa que existe entre las curvas experimentales y las teóricas. Parece que cualitativamente la teoría de Levine explica también la variación de la resistencia de nuestras membranas con la composición. En estas gráficas se puede observar que, al igual que ocurría con el potencial de flujo, cuando se eleva la concentración de NaOH las curvas de R_e y R_t para las tres membranas tienden a coincidir, ya que como era de esperar, a altas concentraciones predomina la conductancia de la disolución de electrolito.

A bajas concentraciones las curvas tienden a diverger debido a que en esa zona predomina la carga superficial de cada membrana. En esta región las curvas alcanzan gradualmente una zona de valor constante que, como en el

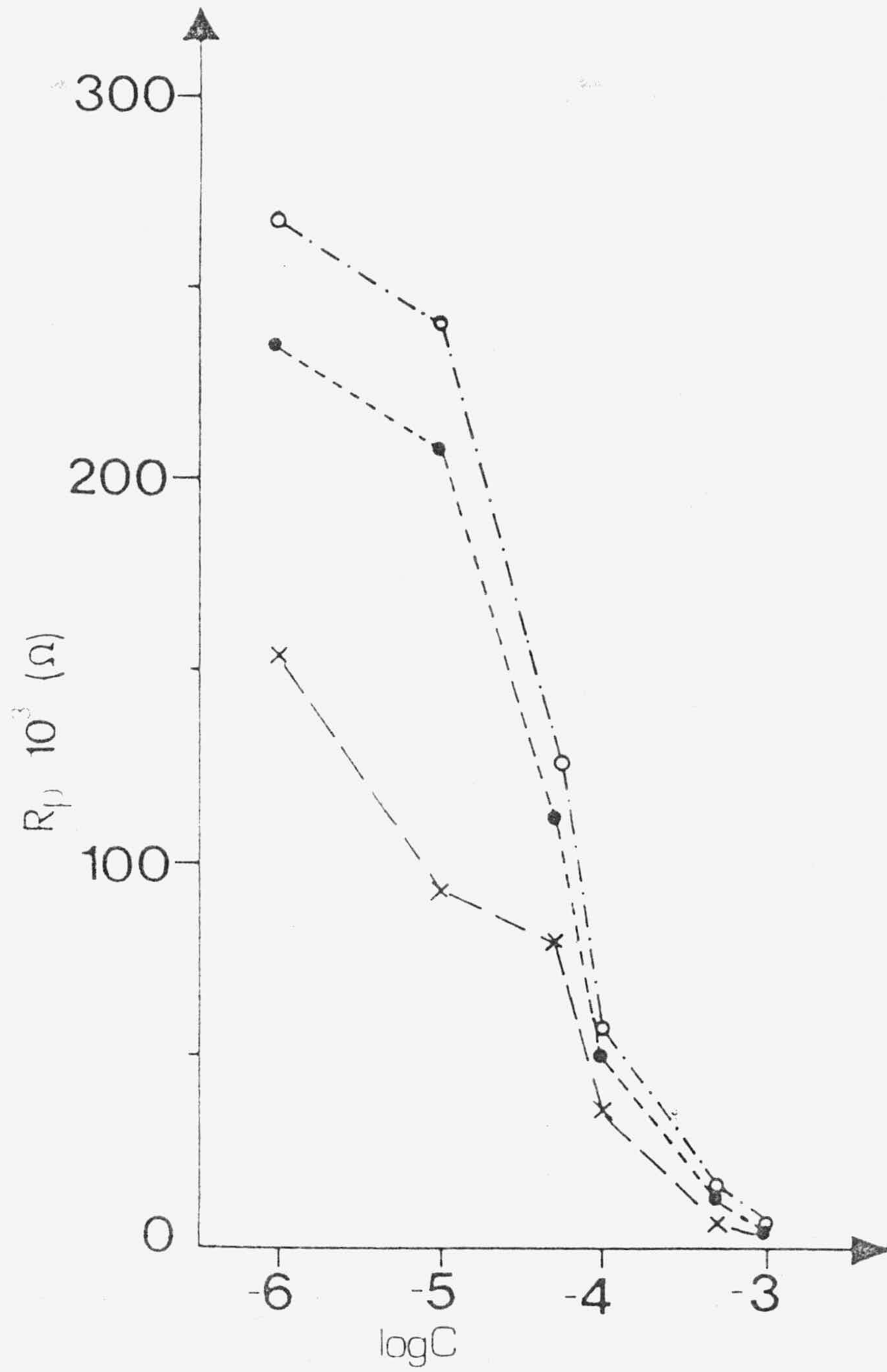


FIGURA IV.20.- Resistencia eléctrica teórica, R_p , de las membranas, IR112 (x), IR120 (●) e IR122 (o), respecto de la concentración de NaOH.

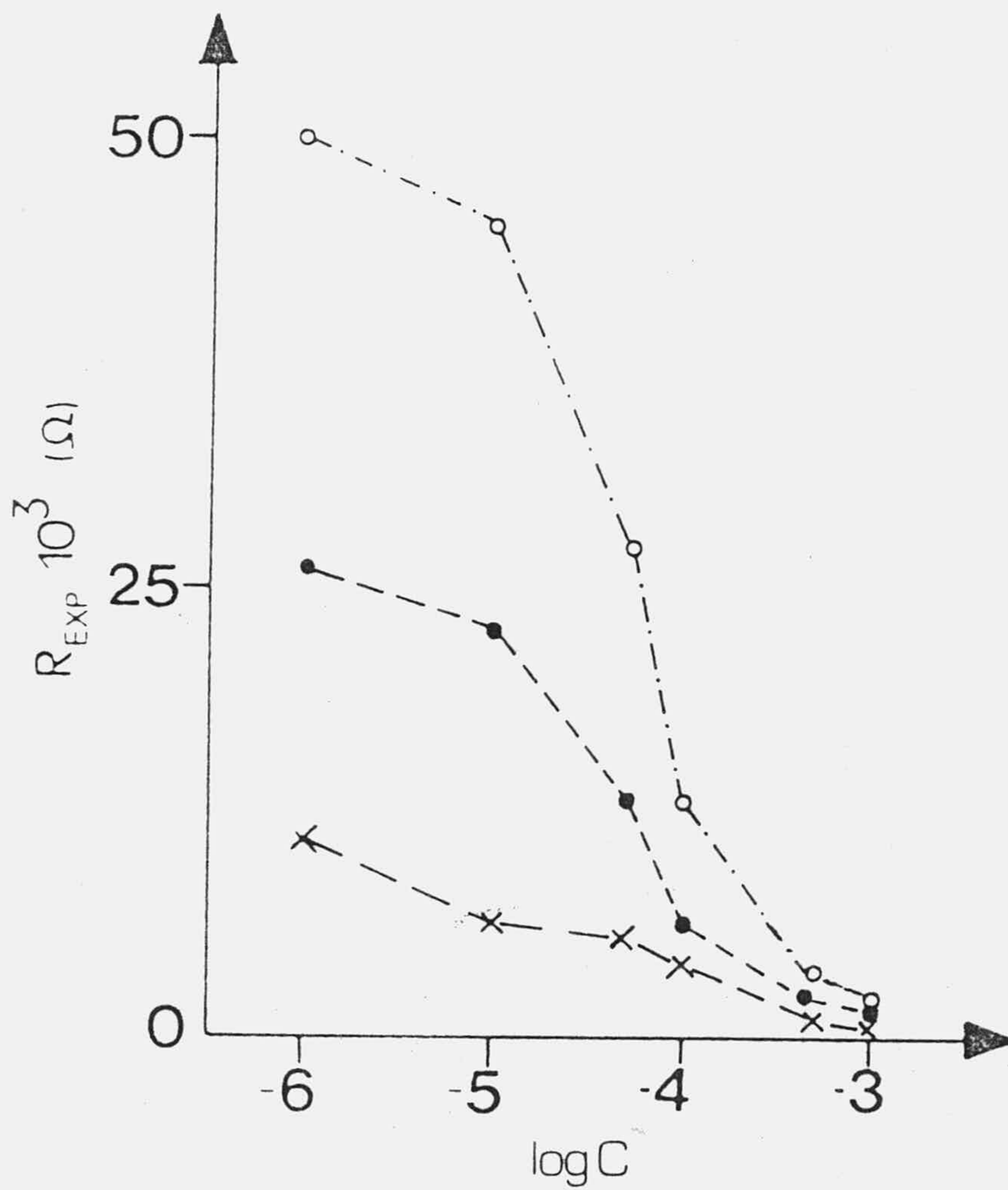


FIGURA IV.21.- Resistencia eléctrica experimental de las membranas, IR112 (x), IR120 (●), e IR122 (o), respecto de la concentración de NaOH.

caso del potencial de flujo, refleja el hecho de que las contribuciones a la corriente eléctrica de la traslación y convección de las cargas de exceso móviles se vuelven independientes de la concentración (Van der Put y Bijsterbosch 1983).

Nuevamente, a pesar de la similitud mostrada por el comportamiento de R_e y R_t con la concentración, aparece una fuerte discrepancia numérica entre los resultados teóricos y los experimentales. Para una mejor observación de estas diferencias, en la Figura IV.22 se ha representado R_e y R_t frente a la concentración, para la membrana IR120. En dicha Figura puede distinguirse perfectamente la gran diferencia numérica entre ambos resultados, sobre todo a bajas concentraciones. Esta diferencia es debida, una vez más, a la influencia de la conductividad superficial, que la teoría no ha tenido en cuenta y, como se mostró en el apartado III.2, es importante para nuestras membranas y las hace más conductoras. A bajas concentraciones la divergencia numérica es mayor, ya que, en esa región la influencia de la conductividad superficial es más alta. Conforme se incrementa la concentración de electrolito, la contribución de este efecto a la conducción eléctrica va disminuyendo gradualmente y, por consiguiente las curvas de R_e y R_t tienden a coincidir.

En conclusión, a la vista de los resultados obtenidos en los subapartados A y B, parece claro que el modelo desarrollado por Levine y col. (1975) describe correctamente el comportamiento eléctrico y electrocinético de nuestras membranas. Las desviaciones observadas en las zonas de baja intensidad iónica, están relacionadas con

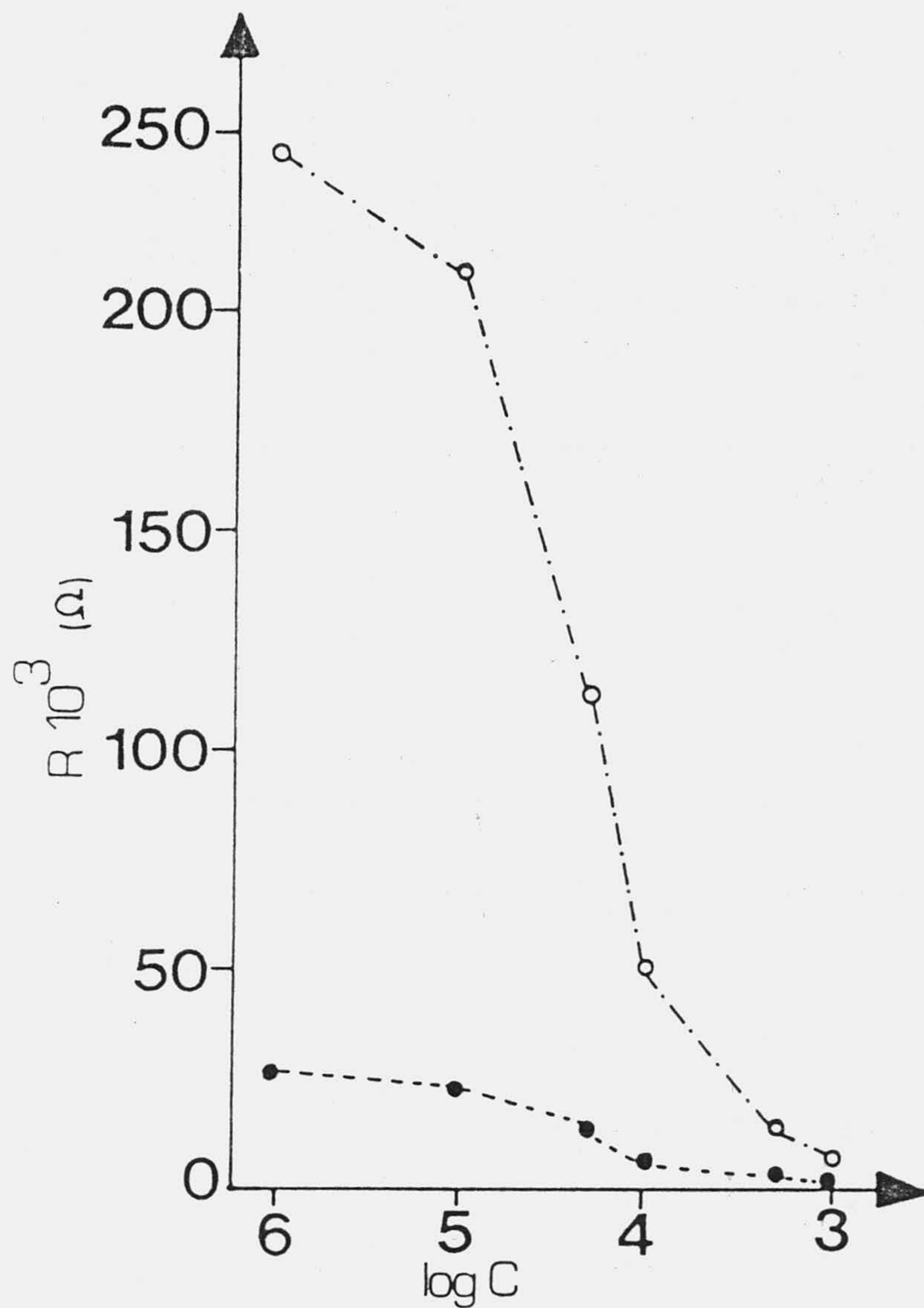


FIGURA IV.22.- Resistencias eléctricas, teórica (o) y experimental (●) para la membrana IR120, respecto de la concentración de NaOH.

los fenómenos de polarización que no son tenidos en cuenta por este modelo.

IV.2. PERMEABILIDAD ELECTROOSMOTICA.

Uno de los objetivos que se persigue con la realización simultánea de experiencias de potencial de flujo y permeabilidad electroosmótica es la comprobación de que, en el sistema particular de que se trata, se cumplen las relaciones de Saxén o análogamente, las relaciones de reciprocidad de Onsager (Haase 1976). Por otro lado, la comprobación experimental de estas relaciones nos puede servir como un test complementario sobre la validez de las medidas realizadas de los fenómenos electrocinéticos en cuestión.

En general, la electroósmosis ha sido el fenómeno electrocinético más utilizado en la caracterización de las propiedades de transporte de cualquier tipo de membrana. Algunos autores han determinado de forma indirecta la permeabilidad electroosmótica de su membrana, mediante medidas de potencial de flujo (Brun y Vaala 1967, Trivijitkasem y Ostvold 1980, Tanny y Hoffer 1973), pues en determinadas condiciones experimentales las medidas electroosmóticas pueden presentar problemas. La aparición de estas posibles desviaciones de la normalidad son precisamente los argumentos que esgrimen otros autores (Yeager y col. 1982, Lakshminarayanaiah 1969) para realizar medidas de electroósmosis. Así, es necesario estudiar el

comportamiento concreto de cada membrana en las distintas situaciones experimentales.

En relación con la variación de la permeabilidad electroosmótica con la densidad de corriente, en la literatura se pueden encontrar tres situaciones bien distintas:

1º) Constancia de la permeabilidad electroosmótica en todo el intervalo de valores de la densidad de corriente. Relaciones fenomenológicas lineales en todo el intervalo de variación del potencial eléctrico (Mackay y Meares 1959, Breslau y Miller 1971, Riande y col. 1975, Jerome y Desreux 1978).

2º) Constancia del coeficiente de permeabilidad electroosmótica a bajos valores de la intensidad, y pérdida de esa constancia a valores más altos. Inicialmente la relación flujo de volumen-diferencia de potencial es lineal, pero superado el límite de linealidad aparecen relaciones no-lineales (Tombalakian 1968, Kressman y col. 1963, González-Caballero y de las Nieves 1983).

3º) Valores excesivamente altos de la permeabilidad a bajas intensidades de corriente eléctrica, y descenso gradual del coeficiente electroosmótico hasta casi un valor constante, para valores más altos de la intensidad (Lakshminarayanaiah 1960, 1962, 1965, 1967, 1969, George y Courant 1967, Khedr y col. 1978).

Las razones que pueden explicar el diferente comportamiento de una membrana con la densidad de corriente son todavía

desconocidas, y en el mejor de los casos, están aún por confirmar con membranas de características distintas a las usualmente utilizadas (membranas homogéneas).

Por tanto, es necesario un mayor número de experiencias con distintos tipos de membranas en las que se pueda encontrar dicho fenómeno. Por otro lado, no se han encontrado trabajos en la literatura en los que las medidas de electroósmosis que resultan anormales, se complementaran con experiencias de potencial de flujo. Por esta razón no se ha podido conocer cual de las zonas en las que aparecen diferentes dependencias de la permeabilidad electroosmótica con la intensidad de corriente es la zona lineal en la que se cumple la relación de Saxén. Este tipo de comparación es desde el punto de vista de la T.P.I. absolutamente necesario y es, en opinión de algún autor (Wei 1968), el logro más importante que se puede conseguir dentro del campo de esta teoría macroscópica de la irreversibilidad.

Para lograr este objetivo se han realizado medidas de flujo electroosmótico con las membranas de diferentes características estructurales, y se ha estudiado el efecto de un electrolito inorgánico (NaOH) en las propiedades electroosmóticas de las membranas IR112, IR120 e IR122.

Por otro lado, en el apartado anterior se ha obtenido una gran discrepancia entre los valores de la concentración de carga fija determinados de una manera directa, y los calculados indirectamente mediante medidas de potencial de flujo. Esta discrepancia puede cuestionar si nuestras membranas son verdaderamente selectivas a los iones de la

disolución, máxime cuando se trata de membranas cambiadoras de iones. Con el fin de aclarar esta cuestión, ha sido necesario medir el número de transporte de los contraiones. Estas medidas se han realizado para las membranas IR112, IR120 e IR122, a distintas concentraciones de NaOH y a intensidades de corriente que presumiblemente, en cada situación experimental concreta, nos permiten evitar la influencia de otros efectos perturbadores que suelen aparecer en este tipo de medidas (polarización de concentración, ionización o "splitting" del agua, "back-difussion" o difusión de iones en sentido contrario al de la corriente, etc.).

En este apartado presentaremos en primer lugar las medidas de electroósmosis de las membranas de distintas características, analizando las no-linealidades encontradas y comprobando la validez de la relación de Saxén. A continuación, mostraremos los resultados obtenidos en la medida del número de transporte de contraiones para las distintas concentraciones de NaOH. Por último, presentaremos las medidas correspondientes de electroósmosis.

A) Permeabilidad electroosmótica de membranas de diferentes características geométricas y estructurales.-

El fenómeno de la electroósmosis se produce como consecuencia de una distribución no-uniforme de iones cercanos a las paredes de los capilares de las membranas, que puede originarse por dos razones distintas: 1º) mediante una

adsorción preferente de un tipo determinado de ión sobre las paredes de una membrana no-cargada; o 2º) por la existencia de grupos cargados en la propia estructura de la membrana.

En el primer caso, la distribución es la de una doble capa eléctrica normal. Los iones predominantes en los planos interior o exterior de Helmholtz se consideran relativamente inmóviles y es el transporte electrolítico de las otras especies que predominan en la parte difusa de la doble capa el que da lugar a un flujo de iones fundamentalmente en una dirección. El cambio de momento entre los iones móviles y el disolvente origina un flujo unidireccional de disolvente. La posición exacta del plano de deslizamiento en la doble capa, en general, no se conoce con exactitud, pero el potencial eléctrico en este plano es, por definición, el potencial zeta, y se puede demostrar que la velocidad electroosmótica, V_E , de la disolución a una gran distancia de las paredes de los capilares viene dada por:

$$V_E = D\zeta E / 4\pi\eta \quad (\text{IV.38})$$

donde D y η , que son la constante dieléctrica y la viscosidad de la disolución, respectivamente, se suponen idénticos a los valores de estos parámetros en el disolvente. El volumen correspondiente de disolución transportado por segundo, para una densidad de corriente de $i(\text{A/cm}^2)$, a través de un capilar de sección transversal constante es:

$$\Delta V_E = D\zeta i / 4\pi\eta K \quad (\text{IV.39})$$

donde K es la conductancia eléctrica específica de la

disolución. Estas ecuaciones son ideales y únicamente se pueden aplicar a membranas no-cargadas de radio de poro relativamente grande y que además estén en contacto con disoluciones muy diluidas, de forma que se consiga una doble capa significativa. Incluso en estos sistemas es necesario realizar una corrección para la conductividad superficial, es decir, la migración de iones en la parte de Helmholtz de la doble capa.

El segundo tipo de membrana consiste generalmente en capas homogéneas o heterogéneas de sustancias cambiadoras de iones naturales o sintéticas. Se caracterizan por una alta concentración de carga fija y su correspondiente alta concentración de contraiones. El radio de poro es generalmente, mucho más pequeño que el de las del primer tipo, siendo a menudo de dimensiones moleculares. Todos estos sistemas se aproximan a la membrana perfectamente selectiva, en la cual hay dos especies iónicas o cargadas de las cuales solo una, el contraión es móvil.

Teniendo en cuenta la alta conductividad de estos sistemas se puede suponer que una gran parte de los contraiones, si no todos ellos, son libres para moverse y el plano de deslizamiento se encuentra en la superficie de cada uno de los iones fijos o, si está hidratado en la superficie de su primera capa de hidratación. El flujo unidireccional de iones dará lugar a un flujo unidireccional de disolvente, es decir, a la electroósmosis.

Para cualquier voltaje aplicado, el flujo de carga neta i será mayor que (i') fluyendo en un sistema hipotético e idéntico en el que no hubiera electroósmosis, es decir,

sin movimiento neto de disolvente. Schmid (1955) ha obtenido una relación entre i e i' , para cargas puntuales que fluyen a través de capilares cilíndricos:

$$(i - i')/i = F^2 X^2 r^2 / 8\eta K \quad (\text{IV.40})$$

De esta ecuación se deduce que $(i-i')/i \rightarrow \infty$ cuando $r \rightarrow \infty$, pero esto no es así, puesto que K también depende de r , o sea, aumenta con la elevación del efecto electroosmótico. Una forma más útil de la ecuación anterior fue descrita por Despic y Hills (1956):

$$\lambda = \lambda' + (10^3 F^2 X r^2 / 8\eta) \quad \lambda > \lambda' \quad (\text{IV.41})$$

donde λ y λ' son las conductancias equivalentes de los contraiones con y sin contribución electroosmótica. Ambas ecuaciones, (IV.40) y (IV.41), tienen el inconveniente de que los valores de r no son directamente accesibles y que, en la mayoría de los casos son del mismo orden que los radios de los iones móviles. El hecho de que $\lambda \rightarrow \infty$ cuando $r \rightarrow \infty$, a X constante, está de acuerdo con el aumento de la velocidad iónica cuando no existe fricción del disolvente con las paredes, pues entonces la única fuerza de ligadura tiende a cero.

Despic y Hills investigaron experimentalmente la validez de estas ecuaciones, determinando la conductancia equivalente sin contribución electroosmótica, λ' , mediante medidas de autodifusión de isótopos radioactivos del contraión y utilizando la ecuación de Nernst-Einstein. Una vez determinada λ' , midiendo λ para las distintas concentraciones de electrolito es posible conocer $\Delta\lambda = \lambda - \lambda'$. Para una membrana

idealmente selectiva, estos autores escribieron la ecuación (IV.41) en la forma:

$$\left(\frac{\partial \Delta \lambda}{\partial c_i}\right)_{v_r} = \left(\frac{\partial \Delta \lambda}{\partial c_i}\right)_{r^2} = 10^3 F^2 r^2 / 8 \eta \quad (\text{IV.42})$$

donde v_r es la fracción de volumen de material orgánico y, donde se supone que su constancia provoca la del radio de poro. Evidentemente, si r^2 es constante respecto de la concentración de electrolito, $\Delta \lambda$ y c_i sería linealmente dependientes. Estos autores comprobaron que esta dependencia no aparecía en las membranas por ellos utilizadas (que resultaban de la copolimerización de ácido metacrílico con dimetacrilato de etilenoglicol y poseían un entrecruzamiento del 10%) y, en consecuencia concluyeron que la teoría de Schmid no era aplicable a membranas altamente entrecruzadas - cargadas y solo sería útil en membranas de tamaño de poro grande.

A la vista de estas conclusiones nos ha parecido interesante comprobar si, desde el punto de vista de la ecuación (IV.42), la teoría desarrollada por Schmid era o no aplicable a nuestras membranas. En este trabajo no ha sido posible determinar λ' mediante medidas de autodifusión, por lo que no se ha podido comprobar directamente la ecuación (IV.41). Además, para membranas de diferentes características, no se han utilizado distintas concentraciones y, en consecuencia, tampoco ha sido posible utilizar la última ecuación (IV.42). En cambio, para las membranas IR112, IR120 e IR122, se han utilizado diferentes concentraciones de NaOH manteniendo la composición y la presión de compactación constantes. En estas condiciones

es posible comprobar si se cumple la ecuación (IV.42). Dado que en ningún caso se ha medido λ' , la dependencia lineal entre $\Delta\lambda$ y c_i implica que el cociente $10^3 F^2 r^2 / 8\eta$ debe permanecer constante para las distintas concentraciones. Para las ya mencionadas membranas, en el apartado III.1 se comprobó que la fracción de volumen vacío era prácticamente independiente de la concentración de electrolito, y posteriormente se comprobó también (apartado III.5) que al radio de poro le sucedía algo similar, por lo tanto para estas tres membranas la pendiente $(\partial\Delta\lambda/\partial c_i)_{v_r}$ es constante. En consecuencia la ecuación (IV.42) deducida a partir de la teoría de Schmid resulta válida para nuestras membranas.

Por tanto según Despic y Hills, la teoría de Schmid será válida para aquellas membranas que mantengan su radio de poro constante al cambiar la concentración de electrolito externo. Esto supone que no cambien las características de hinchado de la membrana (constancia de ϵ o v_r) y, como consecuencia directa que la permeabilidad hidrodinámica sea independiente de la concentración. Claramente este sería el caso de nuestras membranas IR112, IR120 e IR122, ya que como se encontró en el apartado III.4 sus permeabilidades son independientes de la concentración.

El hecho de que el resultado anterior, obtenido de la teoría de carga fija desarrollada por Schmid, nos indique que esta teoría es válida en nuestro caso, no se ha visto confirmado con las medidas de potencial de flujo. Como comprobaremos ahora, idéntica situación presentan las medidas de electroósmosis. Es decir, con ambas medidas (potencial de flujo y electroósmosis) la concentración de carga fija

es subestimada y claramente este resultado se contradice con lo obtenido inicialmente por la ecuación (IV.42).

Como se explicó en el apartado anterior, esto es debido al carácter típicamente heteroporoso de la membrana que provoca un comportamiento que podríamos considerar ambivalente, ya que, desde el punto de vista del cambio iónico tiene una considerable concentración de carga fija, que sin embargo, no se pone de manifiesto desde un punto de vista electrocinético. Es frecuente encontrar en los trabajos dedicados a la electroósmosis en m.c.i. comportamientos anómalos de estas membranas que son explicados en base al carácter heteroporoso de éstas. Así, parece que en estas membranas existen capilares de muy diversos radios que juegan un papel distinto en el mecanismo de transporte, papel que incluso puede depender de la intensidad de corriente aplicada. Por otra parte además de ser heteroporosa, las membranas aquí usadas tienen una composición muy heterogénea, lo cual le proporciona unas propiedades de permeación y electrocinéticas muy diferentes, dependiendo de que el camino seguido por el permeante esté próximo o no a las partículas de resina, que son las portadoras de la mayor parte de la carga; mientras que los capilares situados en la pasta de Teflon (que hace de adhesivo) tienen una carga eléctrica mucho más baja.

El similar comportamiento entre los resultados de potencial de flujo y de electroósmosis ha sido confirmado por las medidas que se han hecho de flujo electroosmótico a diferentes densidades de corriente, para cada una de las membranas de distintas características y utilizando como

permeante agua desionizada. En estas condiciones experimentales, las intensidades de corriente que se pueden aplicar son muy pequeñas y debe tenerse un especial cuidado para que las medidas realizadas puedan ser válidas, puesto que la situación es propicia a que aparezcan fenómenos de polarización que pudieran enmascarar los resultados. En similares condiciones experimentales, Kobayashi y col. (1979), y Yukawa y col. (1976, 1978) midieron la permeabilidad electroosmótica de filtros milipore y de sedimentos (sludge), utilizando electrodos de platino y densidades de corriente del orden de 2 mA/m^2 .

En nuestro caso, hemos determinado la permeabilidad electroosmótica $(J_v/I)_{\Delta P=0}$ para diferentes intensidades de corriente, que en todos los casos fueron del orden o menores que las empleadas por estos autores. Los resultados numéricos así obtenidos se muestran en la Tabla IV.13, para cada una de las membranas. Se puede comprobar la igualdad, dentro del margen de error, entre los valores de $(J_v/I)_{\Delta P=0}$ y de $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$, sin más que comparar los resultados obtenidos por electroósmosis con los encontrados para potencial de flujo y que fueron presentados en la Tabla IV.1. Puede observarse que en todos los casos se verifican las relaciones de Saxén, dentro del error experimental, lo que nos confirma la validez de las medidas realizadas.

Esto supone que los resultados obtenidos para la concentración de carga fija X mediante electroósmosis coincidirán con los encontrados mediante potencial de flujo, confirmándose que las membranas aquí empleadas tienen un comportamiento que no es explicado de forma satisfactoria por la

teoría de Schmid.

Por otro lado, puesto que la resistencia de las membranas es conocida, midiendo la intensidad de la corriente que pasa a su través, conoceremos la diferencia de potencial $\Delta\phi$ que hay entre los lados de la membrana y, podremos representar gráficamente el flujo electroosmótico $(J_V)_{\Delta P=0}$ frente a $\Delta\phi$. Los valores así obtenidos se representan en las Figuras IV.23, IV.24, IV.25 y IV.26. Como siempre, en cada Figura se representan los puntos experimentales que corresponden a cada una de las características estudiadas. Así, la Figura IV.23 muestra los valores de flujo electroosmótico para las membranas de diferente composición, pudiéndose observar que el potencial eléctrico máximo aplicable aumenta al hacerlo el contenido de Teflon, como resulta obvio del aumento en la resistencia de la membrana cuando es mayor la cantidad de adhesivo.

En la Figura IV.24 se muestran los puntos experimentales del flujo electroosmótico para membranas de diferente espesor, y en las Figuras IV.25 y IV.26 estos puntos corresponden a membranas de diferente compacidad y distinto grado de divinilbenceno, respectivamente. Las pendientes de los trazos lineales que se pueden observar en todas las gráficas, coinciden con el coeficiente fenomenológico de acoplamiento L_{12} de cada una de las membranas. Los valores numéricos obtenidos por regresión lineal se muestran en la Tabla IV.13. Obviamente si comparamos estos coeficientes con sus correspondientes L_{21} , obtenidos de potencial de flujo (Tabla IV.1), podremos comprobar que se cumple la relación de reciprocidad de Onsager.

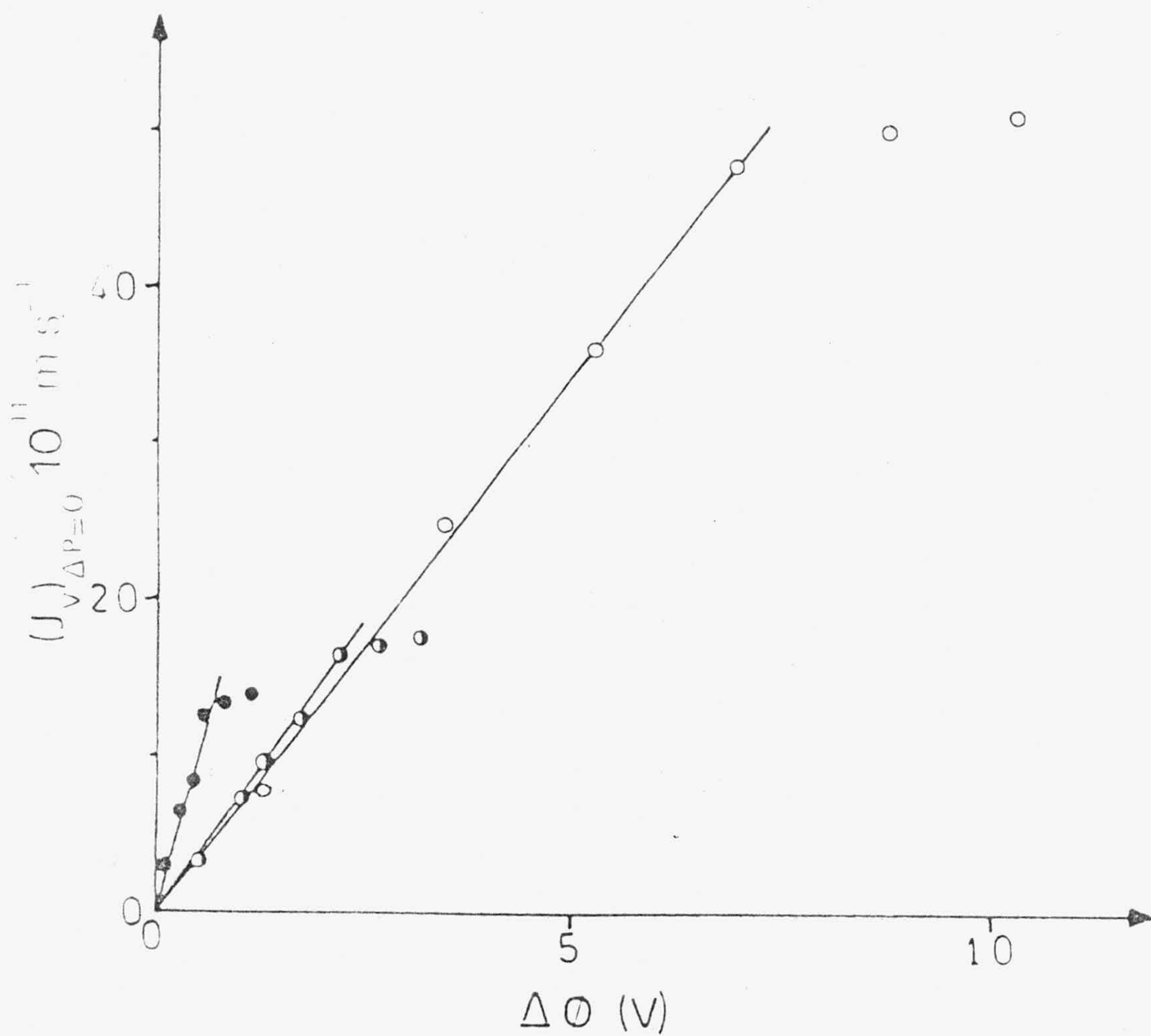


FIGURA IV.23.- Flujo electroosmótico respecto del potencial eléctrico, para membranas de diferente composición de Teflon: 62.5%, ●; 50%, ◐; 37.5%, ○.

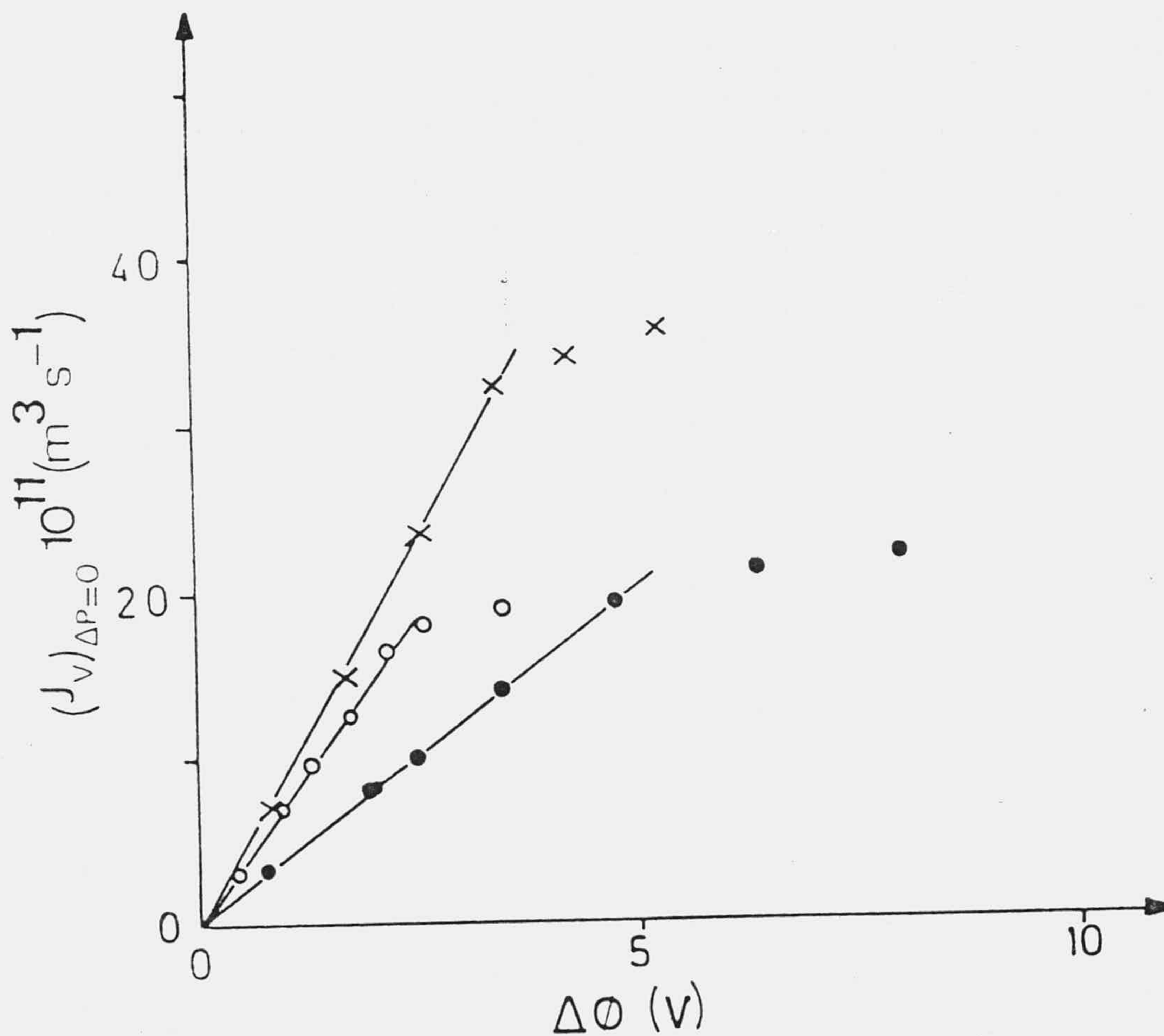


FIGURA IV.24.- Flujo electroosmótico respecto del potencial eléctrico para membranas de diferente espesor: 0.510 cm, x; 0.985 cm, o; 1.500 cm, •.

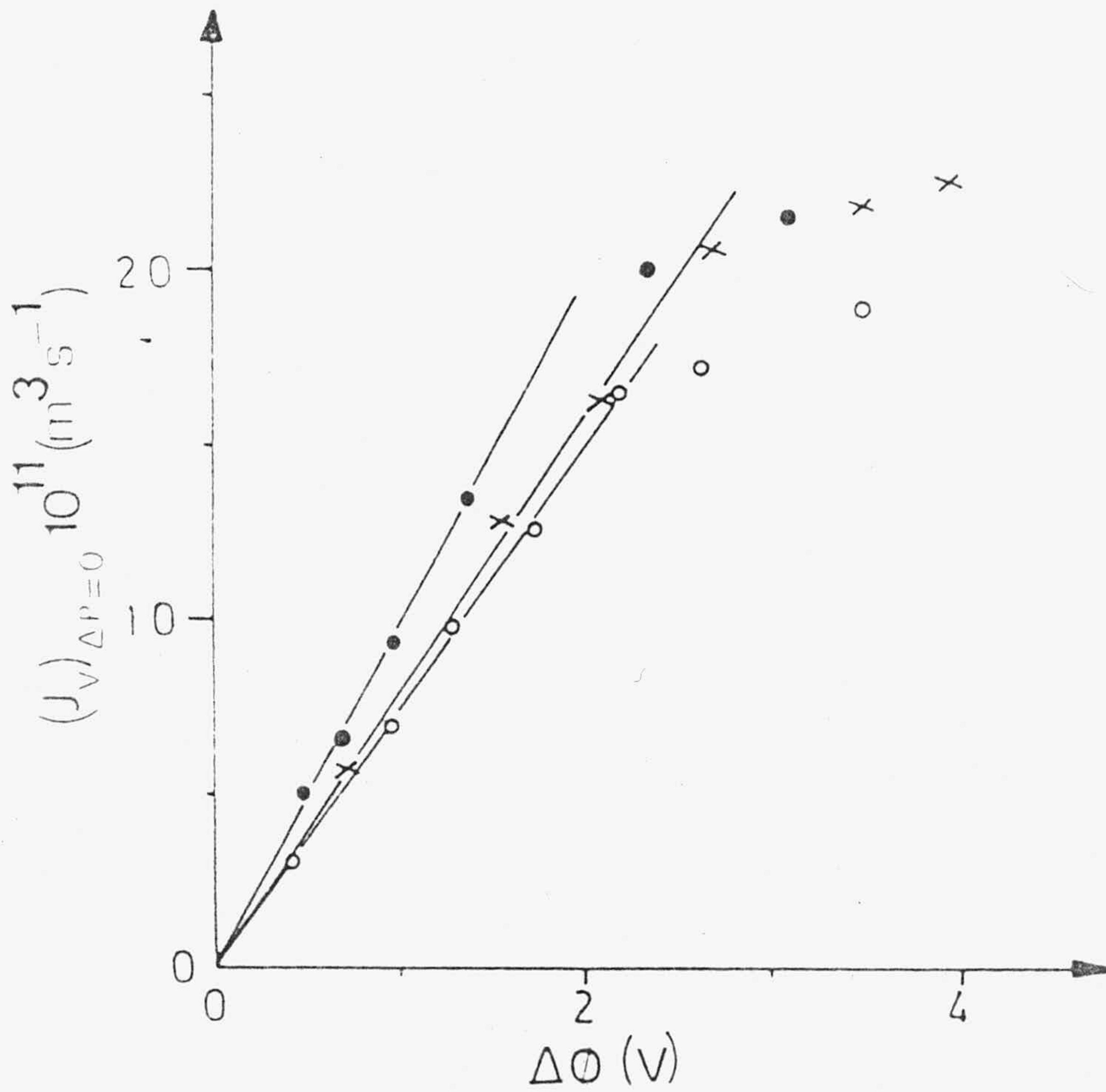


FIGURA IV.25.- Flujo electroosmótico respecto del potencial eléctrico para membranas de diferente compacidad: 75.8 kp/cm^2 , o; 176.9 kp/cm^2 , x; 252.8 kp/cm^2 , •.

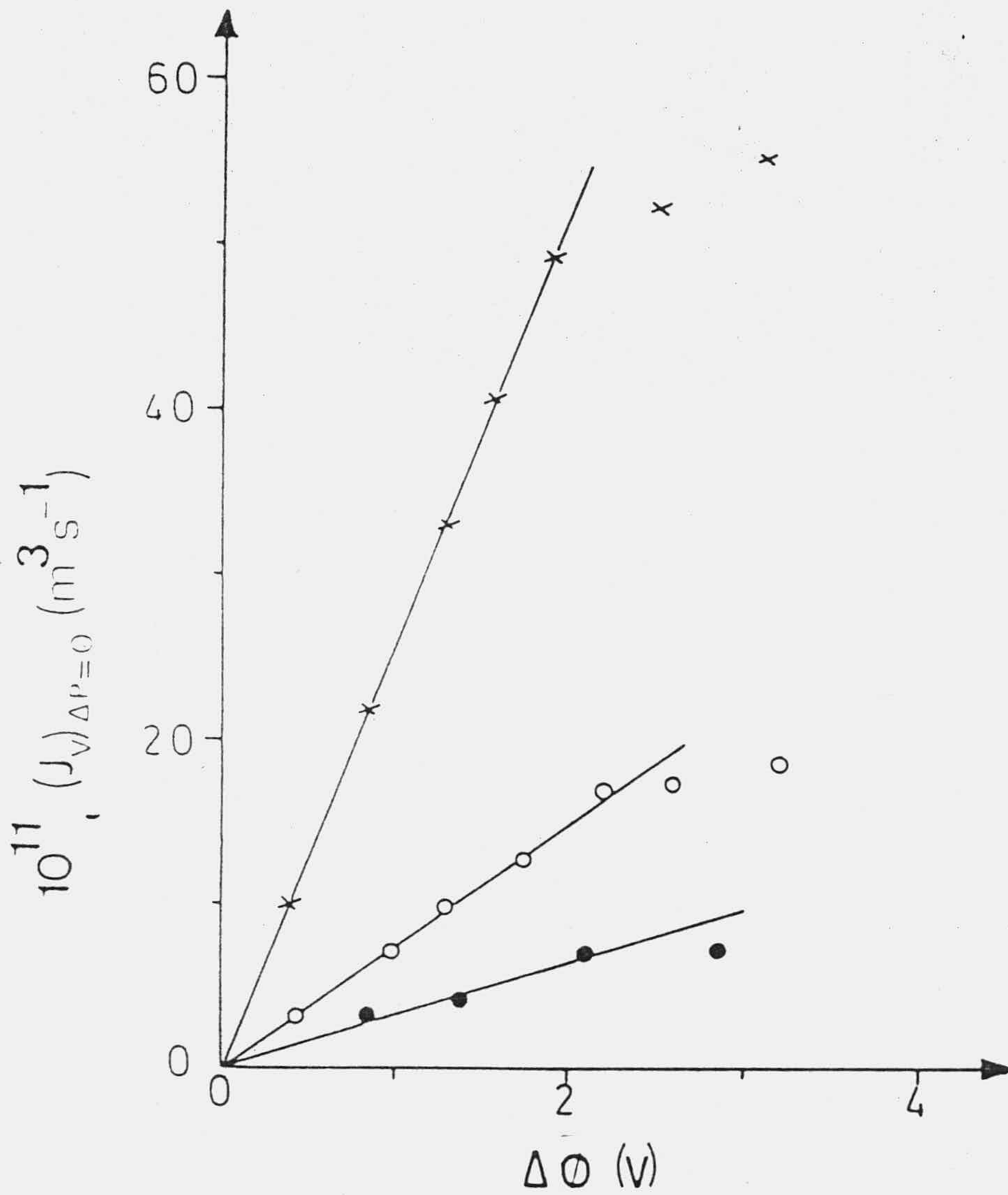


FIGURA IV.26.- Flujo electroosmótico respecto del potencial eléctrico para membranas de diferente grado de D.V.B.: 4%, x; 8%, o; 10%, •.



Evidentemente, la variación observada para la permeabilidad electroosmótica de cada una de las membranas, según se modifiquen las distintas características, se explicaría de igual forma que se hizo en el apartado anterior, llegando a las mismas conclusiones que se obtuvieron de cada uno de los modelos y correcciones aplicados.

Por otro lado, en las Figuras mencionadas se puede observar que, a partir de un valor determinado del potencial aparece en la parte superior de las gráficas una zona no-lineal. Este límite depende del valor particular de la resistencia eléctrica de cada membrana y, por ejemplo, será mucho más alto para membranas de mayor resistencia eléctrica (como las de mayor contenido de Teflon). Este tipo de desviaciones de la linealidad, encontradas en las zonas de altos potenciales, fueron también observadas por Tombalakian (1968) utilizando membranas cambiadoras de iones homogéneas y distintas concentraciones de varios electrolitos.

Este tipo de fenómeno, conocido con el nombre de efecto Bethe-Toropoff (Lakshminarayanaiah 1968), fue discutido por Tombalakian y Lakshminarayanaiah, concluyéndose finalmente que era debido a la polarización de concentración que tiene lugar en la interfase membrana-disolución y que aparece siempre que se emplean densidades de corriente suficientemente altas. Así, cuando se utiliza como permeante una disolución muy diluida o incluso agua, como en nuestro caso, ésta pérdida de la linealidad se produce a bajos valores de la densidad de corriente. Debe destacarse que las no-linealidades que se encuentran en las zonas de alta corriente eléctrica dependen de la forma

en que se han realizado estas experiencias (Van der Put y Bijsterbosch 1981). La velocidad con que aparece este efecto puede depender de los tiempos de aplicación de la corriente, según que estos sean cortos o largos y que, entre cada medida se renueve o no la disolución para conseguir un medio homogéneo.

Otros autores han encontrado experimentalmente relaciones no-lineales entre el flujo electroosmótico y el potencial eléctrico aplicado, para membranas cargadas y no cargadas. Por ejemplo, Rastogi y col. (1975) con membranas heterogéneas tipo Zeokarb 226, estos mismos autores (1977) con membranas tipo Dowex 1, Singh y Shabd (1979) con membranas Amberlite IRC50, Srivastava y Lal (1980) con membranas de óxido de torio, y, González-Caballero y col. (1980) con diafragmas porosos de vidrio. Todos estos autores obtuvieron relaciones no-lineales y llegaron a calcular los coeficientes fenomenológicos de segundo orden (L_{122}), que se obtenían de las pendientes de las gráficas $(J_V/\Delta\phi)_{\Delta P=0}$ frente a $\Delta\phi$.

Rastogi y Shabd (1977) interpretaron el coeficiente de segundo orden L_{122} en términos de la teoría de la doble capa. Según estos autores, las propiedades electrocinéticas están gobernadas en la zona lineal por el potencial zeta, pero cuando se alcanza la zona no-lineal aparece una contribución significativa del potencial dipolar, debido a los dipolos absorbidos sobre la interfase. En este contexto, se ha relacionado a L_{122} con el vector momento dipolar asociado con las moleculas de permeante. Así, la dirección del vector dipolar, dada por la orientación de las moléculas dipolares sobre la interfase, determina el

signo del coeficiente L_{122} .

Otros autores han puesto en duda la no-linealidad de los procesos electrocinéticos y así por ejemplo, Lorentz (1953) estudiando experimentalmente las relaciones electrocinéticas en el sistema cuarzo-acetona observó que, cuando el potencial eléctrico aplicado al diafragma poroso sobrepasaba un determinado valor, el flujo electroosmótico dejaba de ser lineal. Sin embargo, según este autor probablemente este comportamiento no es debido a un efecto electrocinético sino que ocurre en los electrodos, de manera que la resistencia eléctrica del diafragma y la permeabilidad muestran una gran variación a tensiones grandes. Más recientemente, Haderman y col. (1974) estudiaron el sistema γ -Alúmina-2 propanol, con tensiones aplicadas que llegaron incluso a ser de $50 \cdot 10^3$ V, encontrando no-linealidades que fueron interpretadas como debidas al efecto disociador del campo eléctrico, el cual provocaba un incremento en el grado de disociación del agua en el 2-propanol.

Un estudio más detallado sobre la no-linealidad en fenómenos electrocinéticos se encuentra en los trabajos de Ravina y Zaslavsky (1968), Rastogi y Shabd (1977), Miller (1960), y que fueron recopilados por Hidalgo-Alvarez (1979), analizando las distintas teorías que intentan justificar, en uno u otro sentido, los resultados experimentales encontrados.

En nuestro caso particular, la pérdida de la linealidad entre el flujo electroosmótico y la diferencia de potencial aplicado se puede interpretar en el sentido observado por

Lorentz, ya que después de una medida de este tipo se pudo comprobar que la resistencia eléctrica de la membrana había disminuido. Otros autores (Kressman y Tye 1956), estudiaron la variación de los números de transporte de los iones en función de la densidad de corriente, observando una disminución a altas intensidades como consecuencia de la disociación del agua, que provocaba que la corriente eléctrica fuera transportada por iones H^+ y OH^- , en vez de por los de la disolución. Posteriormente, Kressman y col. (1963) midieron el número de transporte de agua, observando una disminución de éste a altas densidades de corriente cuando también el número de transporte del contraión disminuía como consecuencia de la aparición de iones provenientes de la disociación del agua.

En conclusión, parece ser que las no-linealidades observadas para el flujo electroosmótico respecto $\Delta\phi$, para las distintas membranas estudiadas aquí, no corresponden a un efecto electrocinético en el sentido de la teoría desarrollada por Rastogi y Shabd, y confirmada por bastantes autores. Pensamos que más bien se trata de un efecto perturbador que puede interpretarse en una forma similar a como lo han hecho otros autores (Lorentz, Haderman y col., Kressman y col., etc.), basándose en la teoría de disociación del campo eléctrico desarrollada por Onsager (1934), quien analizó el efecto de un campo eléctrico externo sobre la disociación electrolítica. Además, esta teoría tiene su confirmación cualitativa en las desviaciones de la ley de Ohm que se han observado en las disoluciones de electrolitos débiles en agua y benceno, y que también se han encontrado en nuestros sistemas.

B) Permeabilidad electroosmótica a distintas concentraciones de electrolito.-

En primer lugar vamos a presentar las medidas de número de transporte del contraión, t_+ , que en este caso particular se trata del ión Na^+ . Las resinas iónicas utilizadas fueron la IR112, IR120 e IR122, y el permeante fue una disolución acuosa de NaOH (entre $5 \cdot 10^{-5}$ y 10^{-3} M).

Varios son los métodos que frecuentemente se utilizan para medir el número de transporte de iones. Uno de ellos es el método de Hittorf, en el que se aplica una intensidad de corriente prefijada y se determinan los cambios de concentración producidos. El otro método normalmente utilizado es el de la fuerza electromotriz o potencial de membrana. En este método se mide el potencial que se origina a través de la membrana cuando ésta separa dos disoluciones de electrolito de diferentes concentraciones. Existe un cierto número de trabajos en los que se comparan los resultados obtenidos por los dos métodos y, se contrastan las diferentes teorías del potencial de membrana (Lakshminarayanaiah y Subrahmanyam 1964, Lakshminarayanaiah 1969, Riande y col. 1970). Incluso, se han desarrollado técnicas más sofisticadas, que utilizan iones marcados, es decir trazadores (Meares y Sutton 1968) que permiten mantener constante la composición química de la disolución.

Dado el carácter puramente complementario de estas medidas no se ha considerado necesario el diseño de un dispositivo de medida excesivamente sofisticado, en el que cualquiera de los fenómenos perturbadores que normalmente suelen aparecer en este tipo de experiencias (formación de capas

iónicas en las superficies de la membranas, difusión contraria al flujo iónico cuando se genera un alto cambio de concentración, etc.) se puedan eliminar. En este trabajo se ha utilizado el método de Hittorf y, para cada experiencia se ha buscado la situación más idónea en la cual la incidencia de dichas perturbaciones fuese mínima, intentando que los tiempos e intensidades eléctricas aplicadas fueran lo más pequeños posibles, pero que los cambios de concentración resultaran significativos.

Las medidas se realizaron en la misma célula empleada en las experiencias de electroósmosis, colocándose los electrodos de platino en los extremos de dicha célula. A cada lado de la membrana se añadian 50 cm^3 de la disolución de NaOH, con la que la membrana se había acondicionado previamente. La intensidad de corriente aplicada para cada concentración se correspondía con la intensidad intermedia de la zona lineal de las medidas de flujo electroosmótico. Cada determinación de t_+ fue repetida con distintos tiempos de aplicación de la intensidad de corriente. Un mínimo de cuatro experiencias se realizaron para cada concentración, eligiéndose aquella que con menor tiempo de aplicación de la corriente provocaba un cambio de concentración significativo. En la mayoría de los casos, el valor medio de al menos dos de estas determinaciones es el que se ha considerado como valor numérico del número de transporte del contraión. Los intervalos de tiempo empleados estuvieron comprendidos entre 2 y 10 minutos, y las intensidades de corriente aplicadas variaron entre 0.43 mA para una concentración de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y 1.77 mA para 10^{-3} M .

Los cambios de concentración de ión Na^+ provocados por el paso de la corriente eléctrica se determinaron mediante un electrodo selectivo a dicho ión. Este electrodo fue previamente calibrado con disoluciones patrón en un intervalo de concentración comprendido entre $5 \cdot 10^{-5}$ y 0.1 M. El coeficiente de correlación del ajuste lineal entre el logaritmo de la concentración, $\log C$, y la lectura de potencial, E_o , que suministra el electrodo, fue de 0.99985, y así la relación de conversión de lecturas de potencial a concentración quedó en la forma:

$$C = \text{antilog}\{- (1/56.03)(E_o + 123.11)\} \quad (\text{IV.43})$$

Una vez conocido el cambio de concentración, el número de transporte del ión se calculo mediante la expresión (Sinha y Bennion 1978):

$$t_+ = F \Delta C V / I t \quad (\text{IV.44})$$

donde ΔC es el cambio de concentración del cátodo, V es el volumen de disolución utilizado, I la intensidad de corriente y t el tiempo de aplicación.

Los resultados obtenidos para el número de transporte del ión sodio, t_+ , para las tres membranas ensayadas a las distintas concentraciones, se muestran en la Tabla IV.14. Puede observarse que para las tres membranas se produce una disminución de la selectividad al incrementarse la concentración. Esta es una tendencia de variación muy frecuente para todo tipo de membranas. Kressman y col. (1965) ⁸⁵ tuvieron un fuerte descenso de t_+ con membranas Permaplex C-20 y T.N.O. C-60, y disoluciones de NaOH entre

TABLA IV.14

<u>C(M)</u>	<u>t₊</u>		
	<u>IR112</u>	<u>IR120</u>	<u>IR122</u>
5.10 ⁻⁵	0.988	0.991	0.993
10 ⁻⁴	0.981	0.968	0.996
5-10 ⁻⁴	0.939	0.949	0.978
10 ⁻³	0.870	0.900	0.926

0.5 y 7 N; Sinha y Bennion (1978) obtuvieron un descenso prácticamente lineal entre t_+ y la concentración, para membranas RAI P2291 en un intervalo de 2 a 10 M de KOH; Hills y col. (1961) encontraron que t_+ descendía para membranas de polimetacrilato, en disoluciones de KOH comprendidas entre $5 \cdot 10^{-3}$ y 0.7 molal; Paterson y col. (1971) obtuvieron resultados similares para membranas AMF C-60N y C-60E en disoluciones de ClNa comprendidas entre 0.1 y 2 M; McCallum y Paterson (1973) obtuvieron también un descenso del número de transporte del contraión, pero en este caso la membrana AMF-A104 era aniónica en forma cloruro; Lakshminarayanaiah (1969) obtuvo también un descenso de t_+ con la concentración, para membranas PSA, aunque este descenso ocurría para concentraciones superiores a 10^{-2} N mientras que a más bajas el número de transporte permanecía prácticamente constante; finalmente, Tasaka y col. (1982) obtuvieron

también una disminución de la selectividad al aumentar la concentración, para electrolitos cuyo contraión era uni o divalente.

Esta pérdida de selectividad se atribuye al aumento de coiones en la fase membrana, que provoca el que la corriente eléctrica sea transportada también por éstos, en vez de exclusivamente por el contraión. Comparando los resultados obtenidos con nuestras membranas y los que se encuentran en la literatura, se puede observar que en nuestro caso la pérdida de selectividad es ya importante a concentraciones consideradas como muy diluidas por la mayoría de los autores. Esto supone que nuestras membranas son comparativamente menos selectivas, y esto es debido a su gran radio de poro, que hace que un ligero aumento de la concentración implique un fuerte incremento del número relativo de coiones en el interior de la membrana.

En la Tabla IV.14 puede también observarse que, en general la selectividad de las membranas es mayor cuanto más alto es el grado de divinilbenceno. Este resultado concuerda con las predicciones hechas en el apartado III.1, en el que basandonos en los datos de porosidad llegamos a la conclusión de que la membrana IR122 era la más selectiva seguida por la IR120. Hale y McCauley (1961) también observaron que la selectividad de las membranas formadas por compresión de una mezcla de resina y adhesivo, era tanto mayor cuanto más alto era el grado de D.V.B. de las partículas de resina que formaban la membrana. Igualmente, Tombalakian y Graydon (1966) con membranas homogéneas de ácido poliestirenosulfónico de diferente porcentaje de D.V.B. obtuvieron que, dentro de la

alta selectividad que poseían estas membranas, resultaba mayor la de más elevado porcentaje de divinilbenceno.

Estos resultados se explican si tenemos en cuenta que un alto grado de divinilbenceno implica una disminución de la penetración de electrolito en las membranas, ya que éstas tienen entonces una porosidad menor y así, para una misma concentración la membrana más entrecruzada tendrá un menor número de coiones, por lo que el número de transporte del contraión será más próximo a la unidad.

A la vista de los resultados de la Tabla IV.14 es obvio el carácter selectivo de las membranas formadas en este trabajo, que podía ser cuestionado de los resultados obtenidos para la concentración de carga fija mediante medidas de potencial de flujo. La selectividad encontrada concuerda con los resultados obtenidos para X mediante medidas directas; a una densidad de carga fija relativamente baja le corresponde una selectividad que no puede ser tan elevada como la que normalmente se encuentra en la bibliografía para membranas sintéticas fuertemente cargadas.

Una vez presentada y discutida la selectividad de las membranas IR112, IR120 e IR122 a distintas concentraciones de NaOH, vamos a presentar los resultados del transporte electroosmótico de agua para las mismas condiciones experimentales.

Para cada membrana y cada una de las concentraciones empleadas se midió el flujo electroosmótico a diferentes intensidades de corriente eléctrica. De esta

manera es posible obtener como varía la permeabilidad electroosmótica $(J_v/I)_{\Delta P=0}$ frente a la intensidad. En la Figura IV.27 se muestran los puntos experimentales del cociente $(J_v/I)_{\Delta P=0}$, para la membrana IR112 con cada una de las concentraciones de NaOH y para las diferentes intensidades de corriente aplicadas. Los mismos resultados se presentan en las Figuras IV.28 y IV.29 pero para las membranas IR120 e IR122, respectivamente.

En estas gráficas se observa que la permeabilidad electroosmótica no es independiente de la densidad de corriente, tendencia ésta contraria a la encontrada por muchos autores (Mackay y Meares 1959, Carr y McClintox 1962, Kressman y col. 1963, Reboiras y Ridande 1975, Breslau y Miller 1971, McHardy y col. 1969) quienes utilizando membranas cambiadoras de iones obtuvieron que el coeficiente electroosmótico permanecía constante en todo el intervalo de intensidades. Por contra, en nuestro caso a bajas intensidades de corriente la permeabilidad electroosmótica se eleva. Es preciso distinguir perfectamente este tipo de variación de la observada en el apartado anterior a altas intensidades (o potenciales). Esta última variación observada por Tombalakian (1968) y, González-Caballero y col. (1983), se produce cuando el número de transporte del contraión disminuye debido al efecto de los iones que aparecen por la disociación del agua (Kressman y Tye 1956). Sin embargo, en la variación observada a bajas intensidades el número de transporte del contraión es prácticamente la unidad, de tal forma, que este comportamiento de $(J_v/I)_{\Delta P=0}$ no es justificable por la aparición de iones H^+ .

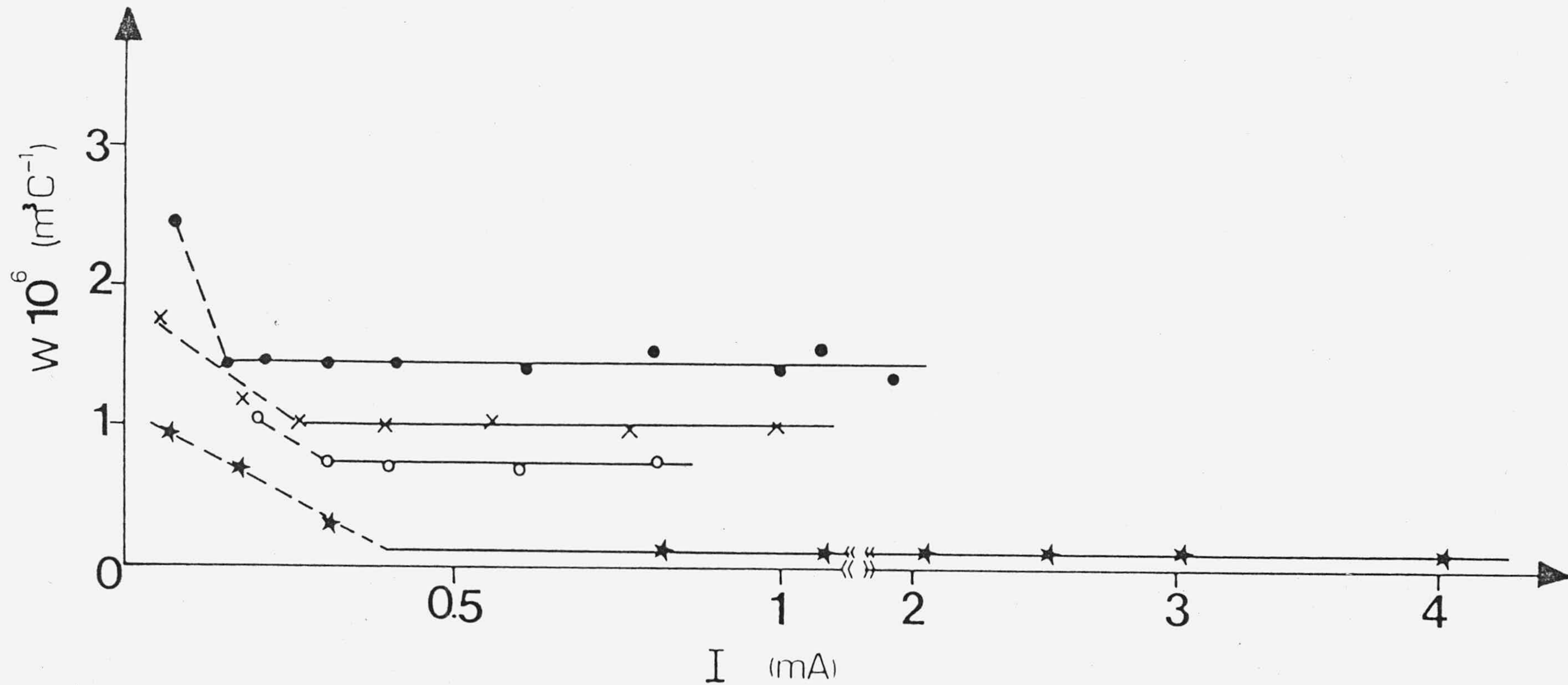


FIGURA IV.27.- Permeabilidad electroosmótica ($W=(J_v/I)_{\Delta P=0}$) respecto de la intensidad de corriente para la membrana IR112 a distintas concentraciones de NaOH: 10^{-5} , ●; $5 \cdot 10^{-5}$, x; 10^{-4} , o; 10^{-3} , ★.

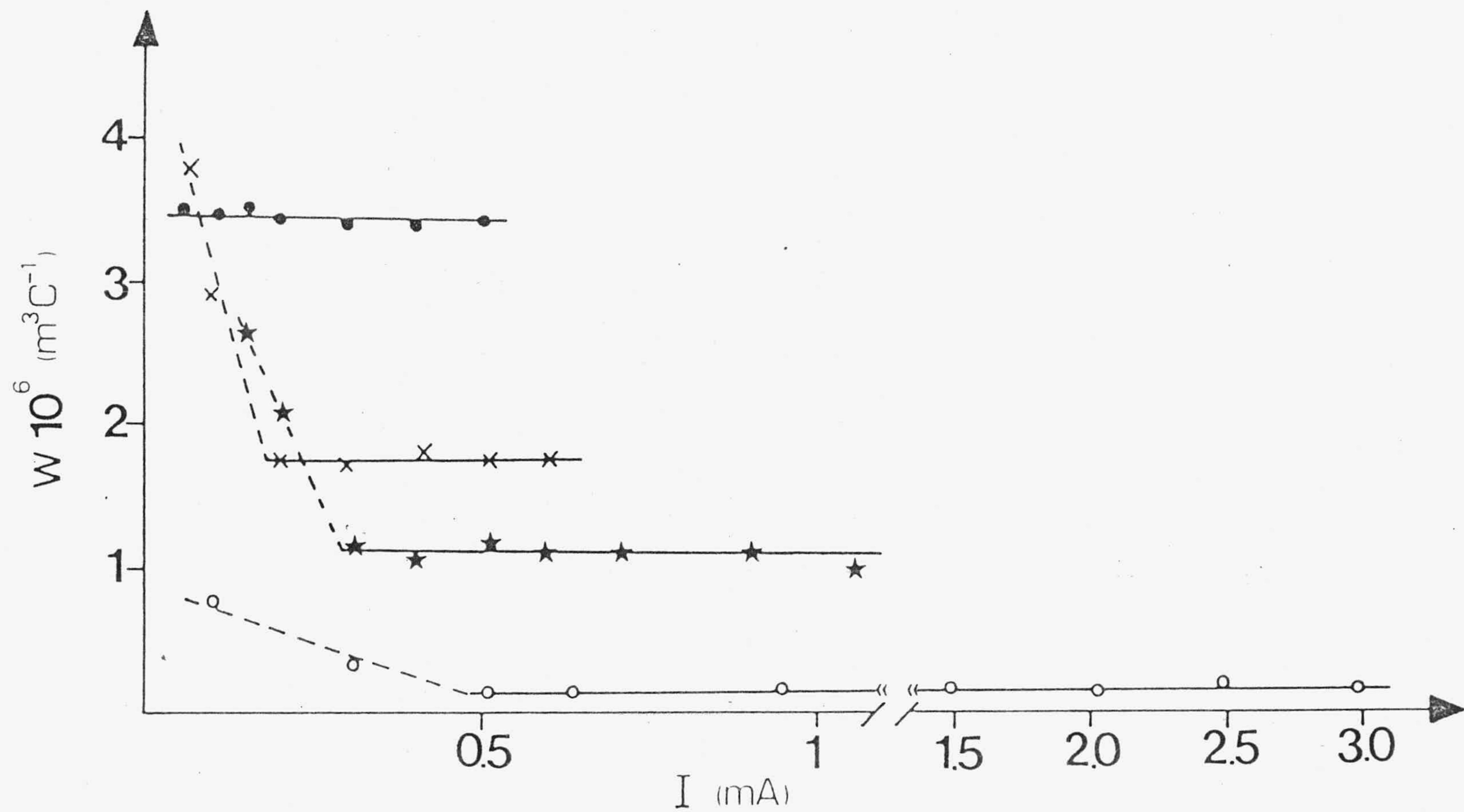


FIGURA IV.28.- Permeabilidad electroosmótica ($W=(J_v/I)_{\Delta P=0}$) respecto de la intensidad de corriente, para la membrana IR120 a distintas concentraciones de NaOH: 10^{-5} , ●; $5 \cdot 10^{-5}$, x; 10^{-4} , ★; 10^{-3} , o.

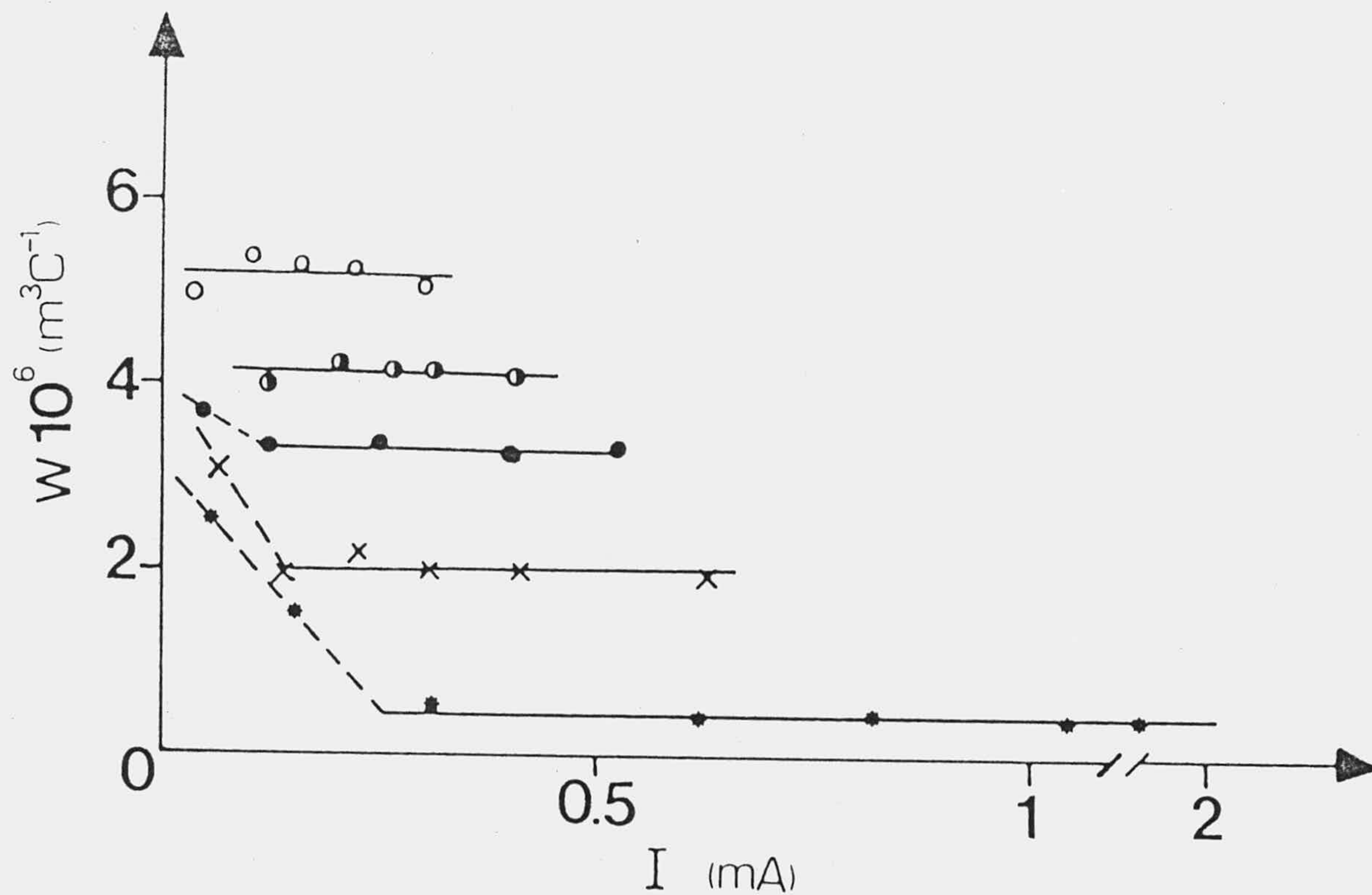


FIGURA IV.29.- Permeabilidad electroosmótica ($W=(J_v/I)_{\Delta P=0}$) respecto de la intensidad de corriente, para la membrana IR122 a distintas concentraciones de NaOH: 10^{-6} , o; 10^{-5} , ●; $5 \cdot 10^{-5}$, ●; 10^{-4} , x; 10^{-3} , *.

Las medidas del número de transporte de los contraiones han confirmado la explicación anterior. A intensidades de corriente incluso un poco más altas a las que aparece la dependencia entre t_w e I , el número de transporte, t_+ , es próximo a uno, lo que nos permite establecer claramente la diferencia que existe entre el fenómeno aquí observado y el que se puede encontrar a altas intensidades, cuando t_+ es bastante menor de uno.

Otros autores ya encontraron anteriormente este tipo de variación para la permeabilidad electrosmótica a bajas intensidades. Por ejemplo, Lakshminarayanaiah con varios tipos de membranas (como la PMA con varios grados de entrecruzamiento y varias formas iónicas (1962), la PSA a varias formas iónicas (1967) y la AMF C-103 en las formas Li^+ , Na^+ y K^+ (1968)) encontró que a bajas intensidades de corriente el número de transporte de agua aumentaba. Similares resultados encontraron George y Courant (1967) con membranas Nepton CR-61, tipo AZL 183 en la forma Na^+ , y más recientemente Khedr y col. (1978) con membranas tipo AMF C-100 en una disolución 10^{-2} M de ClNa . En cambio, Lakshminarayanaiah y Subrahmanyam (1968) con membranas AMF C-103 encontraron que en las formas iónicas Rb^+ y Cs^+ la permeabilidad electrosmótica era independiente de la intensidad de corriente. En este caso el radio iónico del Cs^+ y Rb^+ era del mismo orden que el radio del poro de la membrana AMF C-103.

Otros autores como Jerome y Desreux (1972), intentaron poner de manifiesto este tipo de dependencia en membranas tipo "snake-cage", trabajando con disoluciones diluidas y a bajas intensidades de corriente, condiciones estas

que son favorables a que este fenómeno aparezca . Sin embargo, estos últimos autores encontraron que la permeabilidad electroosmótica era siempre independiente de la densidad de corriente eléctrica.

Parece claro por tanto, que la dependencia de la permeabilidad electroosmótica o t_w con la intensidad de corriente aplicada es una cuestión que todavía levanta opiniones contrapuestas y no tiene aún una explicación totalmente satisfactoria (Pefferkorn y col. 1978).

En buena lógica, la variación de la permeabilidad electroosmótica con la intensidad de corriente se debe producir como consecuencia del cambio en alguno de los parámetros que caracterizan a la vez a la interfase membrana-disolución y a la propia membrana. Los fenómenos de interfase que conllevan efectos de polarización de concentración pueden eliminarse agitando las disoluciones, o utilizando la técnica de interrupción, como es el caso de este trabajo. Khedr y col., intentaron explicar la variación de la permeabilidad electroosmótica a bajas intensidades mediante la polarización de la interfase membrana-disolución. En este sentido, obtuvieron las curvas voltaje-corriente eléctrica para diferentes concentraciones de electrolito y distintas situaciones hidrodinámicas de medida. En todos los casos determinaron los valores de la intensidad de corriente límite y obtuvieron relaciones entre ella y la concentración de la disolución, pero finalmente concluyeron que "fuimos incapaces de explicar satisfactoriamente y en términos de efectos de polarización, la alta transferencia de agua observada a bajas densidades de corriente".

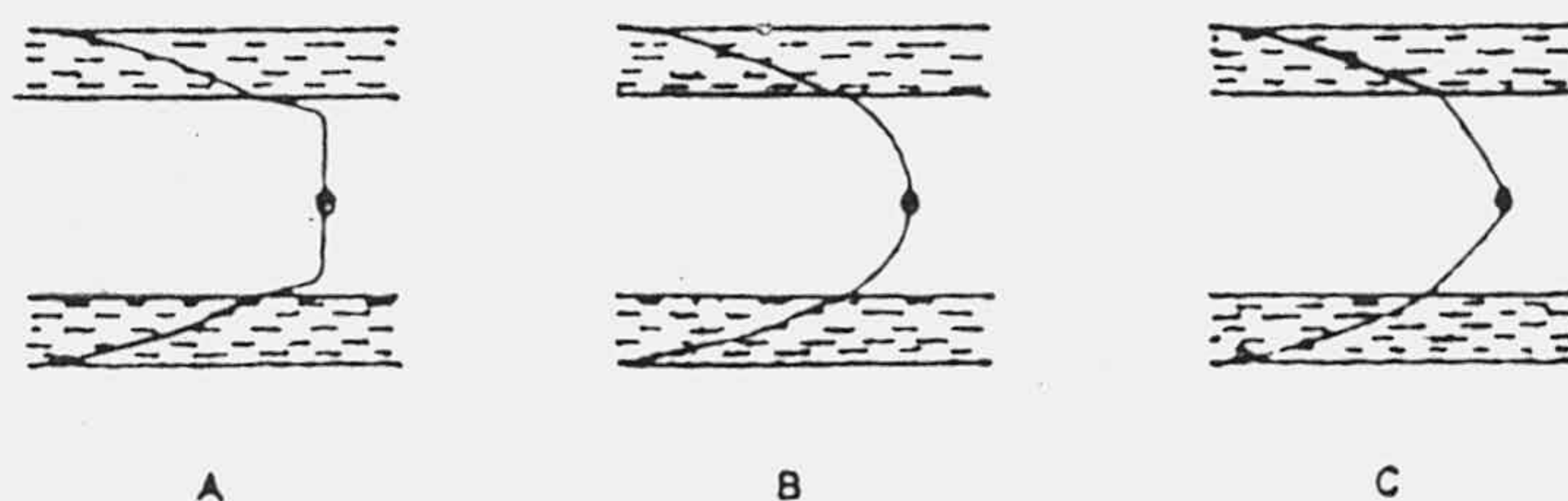
Por tanto, parece claro que las causas que motivan la variación de t_w a bajas intensidades, hay que buscarlas dentro de la membrana. Así, la dependencia de t_w con I puede ser el resultado de algún cambio en la estructura del complejo ión-disolvente o más probablemente en la distribución de iones y cargas dentro de la membrana (Lakshminarayanaiah y Subrahmanyam 1968). Si en una membrana cargada hay dos tipos de iones, los que se encuentren en la parte difusa de la doble capa tendrán una movilidad más alta y, es posible que la concentración relativa de estos dos tipos de iones se altere por la aplicación de un campo eléctrico. Sin embargo, parece poco probable que potenciales eléctricos tan pequeños (0-30 V) puedan afectar significativamente una propiedad de los iones como es su movilidad. Otra posible explicación a la dependencia de $(J_v/I)_{\Delta P=0}$ con I se puede encontrar considerando que la participación relativa de los dos tipos de iones cambia con la intensidad de corriente. Es posible que a bajas densidades de corriente los iones en la parte difusa de la doble capa sean los que contribuyan de una forma más decisiva al transporte de carga eléctrica. Esto implicaría un incumplimiento de la ley de Ohm difícil de justificar, pero sí explicaría la existencia de un valor límite a altas densidades de corriente que se correpondería con una participación igualitaria de todos los contraiones presentes (Lakshminarayanaiah 1967).

Basándose en el modelo desarrollado por Spiegler (1958) para el transporte electroosmótico de agua, Lakshminarayanaiah y Subrahmanyam (1968), y, Reboiras y Riande (1975) intentaron explicar la dependencia

encontrada entre t_w y la densidad de corriente. Según el modelo friccional de Spiegler, el flujo de agua libre (J_a) y el flujo de contraiones móviles (J_+) pueden relacionarse por la expresión:

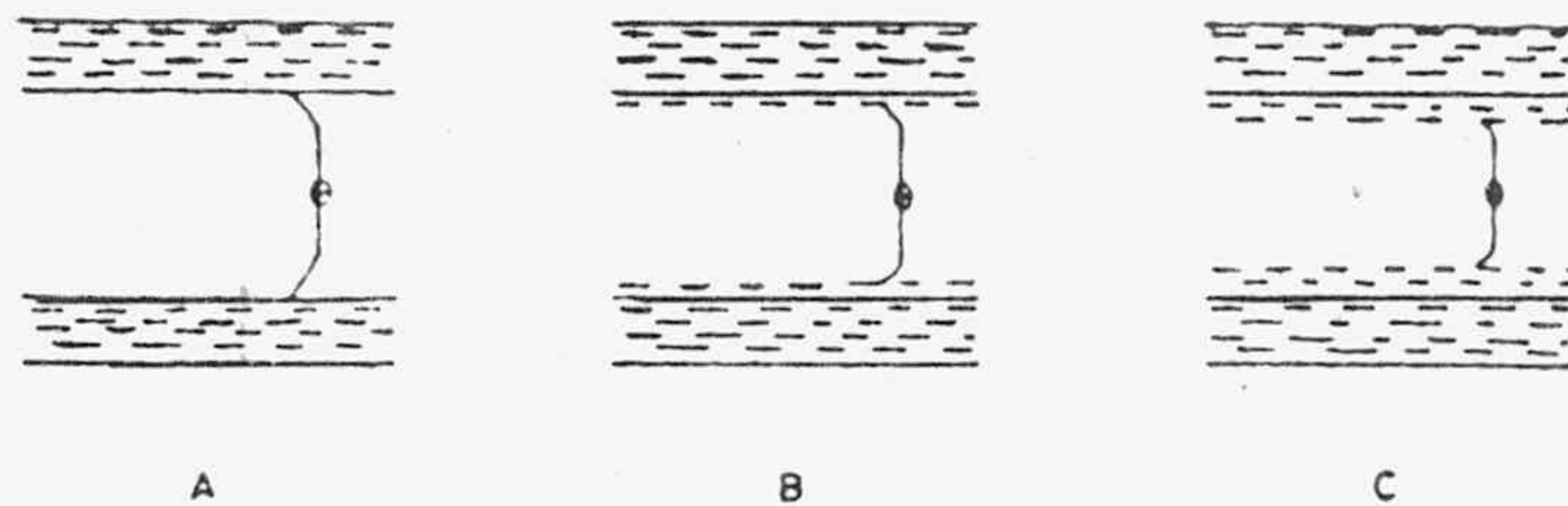
$$J_a/J_+ = \frac{\bar{c}_a}{\bar{c}_+ + \bar{c}_a (X_{am}/X_{+a})} \quad (\text{IV.45})$$

donde \bar{c}_a y \bar{c}_+ son las concentraciones de agua y contraiones en el interior de la membrana, y, X_{am} y X_{+a} son respectivamente, los coeficientes de fricción entre el agua y la membrana, y del contraión con el agua. Para poder explicar los resultados anómalos a bajas intensidades de corriente de la permeabilidad electroosmótica, es necesario postular que los coeficientes de fricción ejercen efectos distintos al variar la densidad de corriente. Estas variaciones en X_{am} y X_{+a} que suceden al paso de diferentes corrientes, pueden causar cambios en la posición del plano de deslizamiento entre la capa fija de líquido y la móvil a diferentes regiones de la doble capa eléctrica. Si el plano de deslizamiento se sitúa en la capa de Stern, los perfiles del flujo de agua de diferentes densidades de corriente pueden ser como los mostrados en el siguiente esquema:



- A) Baja densidad de corriente; B) Moderada densidad de corriente; C) Alta densidad de corriente.

A una concentración de 10^{-2} N o menor de electrolito hay muy poca sal libre presente en el membrana. Por esta razón, la doble capa será entonces más ancha que si la disolución en el poro estuviera concentrada por la existencia de sal libre. Por tanto, es probable que el plano de deslizamiento esté situado en la capa difusa (de Gouy) y así las diferentes densidades de corriente aplicadas la desplazarán a regiones diferentes de la capa difusa. Puesto que se supone que el flujo electroosmótico se produce en régimen laminar, es muy probable que el perfil del flujo que exista en realidad sea el indicado en el siguiente esquema:



Las posibilidades anteriores, sin embargo, no pueden explicar los fuertes aumentos observados por Lakshminarayanaiah y Subrahmanyam (1968) para el transporte de agua en el caso de Li^+ y Na^+ de la membrana PSA. Esta diferencia puede ser debida a dos factores: 1º) no todos los iones pueden tomar parte en el proceso de transporte; y 2º) el transporte puede que tenga lugar a través de poros no-cargados o ligeramente cargados.

El primer caso ya fue comentado, e implicaría el incumplimiento de la ley de Ohm. Sin embargo, Lakshminarayanaiah

(1959) comprobó que en los sistemas en los que aparecía la dependencia de t_w con I , esta ley se cumplía con todo rigor. En consecuencia, parece que el segundo factor es el causante del aumento de la permeabilidad electroosmótica.

Otra posible explicación alternativa a la anterior, tiene como punto de partida la ecuación que con el fin de explicar la disminución de la permeabilidad electroosmótica, W , con el aumento de la concentración de electrolito externo utilizaron Mackay y Meares (1959), es decir,

$$W = K \alpha (1 - v_r) / \eta v_r^{1/3} \quad (\text{IV.46})$$

donde K es una constante para cada resina, α es el grado de ionización de los grupos fijos, η la viscosidad de la disolución en el poro y v_r la fracción de volumen de la matriz de la resina en la membrana completamente hinchada. Para un sistema dado, v_r y α son constantes para todo el intervalo de corriente y, por lo tanto, la variación de W debe poderse explicar por los cambios de η . Teniendo en cuenta el efecto electroviscoso, la disolución en el centro de cualquier poro es menos viscosa que cerca de las paredes, esto se debe al alineamiento de las cadenas a lo largo de las cadenas de polímero. Consecuentemente, W aumentará si el flujo se produce únicamente por el centro del poro. Pero este hecho no puede explicar los aumentos observados para la permeabilidad electroosmótica a bajas intensidades de corriente, a menos que la viscosidad de la disolución en el poro aumente más de un 20%, lo cual es altamente improbable (Lakshminarayanaiah 1962). Las dificultades que presenta la ecuación (IV.46) para explicar el

descenso observado en el valor de W cuando aumenta la concentración, han sido justificadas por Mackay y Meares en base a la ruptura de la uniformidad en la densidad de carga. Debido al alineamiento de los contraiones a lo largo de las cadenas de polímero, la distribución espacial de carga deja de ser uniforme y, estos autores han demostrado que este hecho causa una disminución de la permeabilidad electroosmótica.

Lakshminarayanaiah (1962) indica que una distribución no uniforme de carga en el espacio existe también cuando la membrana se encuentra en contacto con una disolución diluida. La distribución de cargas de la disolución en el poro de la membrana es más uniforme cuando está en contacto con una disolución fuerte que cuando está equilibrada con una disolución diluida. En disoluciones diluidas la adsorción de coiones es pequeña y los contraiones son los que se encuentran en las proximidades de las cadenas de polímero, debido a la interacción electrostática con los grupos iónicos fijos de la membrana. En estas circunstancias, la densidad de carga superficial por centímetro cuadrado de capa de líquido, σ , cerca de la pared de los poros, tendrá un valor alto comparado con los valores de σ en las capas de líquido cercanas al centro del poro.

En este sentido, Lakshminarayanaiah (1962) desarrolló una expresión que relaciona t_w con la densidad superficial de carga por cm^2 de capa de líquido de membrana, σ , y con el radio de poro r , considerando la membrana compuesta por un haz de capilares.

La relación entre la permeabilidad electrosomótica y σ puede deducirse para un capilar circular. Si r es el radio del capilar, el volumen de líquido v , que fluye por segundo sería:

$$v = \pi r^2 U \quad (\text{IV.47})$$

donde U es la velocidad uniforme de la capa de líquido móvil cuando un potencial de E voltios está actuando a lo largo de un capilar de 1 centímetros de longitud. La corriente que pasa sería:

$$I = (E/l) \pi r^2 \bar{K} \quad (\text{IV.48})$$

donde \bar{K} es la conductividad eléctrica de la membrana.

Si la permabilidad electroosmótica de la membrana, W , se define como:

$$W = (v/I) \bar{K} \quad (\text{IV.49})$$

entonces sustituyendo (IV.47) y (IV.48) en (IV.49) se obtiene:

$$W = U/(E/l) \quad (\text{IV.50})$$

que sería la movilidad electroosmótica del líquido bajo un gradiente de potencial unidad. Por otro lado, la corriente de flujo viene dada por:

$$I_s = 2\pi r \sigma U_s \quad (\text{IV.51})$$

donde U_s es la velocidad de la capa móvil de líquido debido a la presión aplicada. Teniendo en cuenta las ecuaciones (IV.51) y (IV.48) podemos escribir la siguiente relación:

$$I/I_s = (E/l)r\bar{K} / 2\sigma U_s \quad (\text{IV.52})$$

y como $E/l = U/W$, entonces:

$$W = (I_s/U_s)(U/I)(r/2\sigma) \bar{K} \quad (\text{IV.53})$$

En sistemas coloidales ordinarios, donde el espesor de la doble capa eléctrica es despreciable comparado con el radio del capilar, U e I son igualados a U_s e I_s , respectivamente. Si esto no llega a cumplirse, aún se puede suponer que:

$$I_s/U_s \cong I/U \quad (\text{IV.54})$$

Así la ecuación (IV.53) puede escribirse:

$$W \cong (r/2\sigma) \bar{K} \quad (\text{IV.55})$$

Sobre la base de esta ecuación, dos explicaciones pueden ofrecerse para describir la variación observada de W con la densidad de corriente:

19) Para membranas "homoporosas", o sea que contienen poros de tamaño y carga uniformes, W se incrementará cuando r sea pequeño, es decir cuando el líquido fluya confinado a las capas cercanas al centro de los poros y σ se vuelva en estas capas centrales, incluso más pequeño. Esto probablemente se deba a que los contraiones están concentra-

dos a lo largo de las cadenas de polímero. La movilización de estas capas puede que no necesite una fuerza eléctrica alta y, así a bajas corrientes W aumentará de una forma brusca. A altas corrientes el valor de r y el valor total de σ son importantes y dan lugar a un valor límite de W .

29) Para membranas "heteroporosas", es decir, que tienen poros de tamaño y cargas diferentes, cada poro poseerá un valor de r_i/σ_i , siendo σ_i la carga superficial de las capas de líquido en el poro i -ésimo que tiene de radio r_i . A bajas corrientes, los poros de radio más grande y más baja carga superficial pueden volverse selectivamente activos y dar un alto valor de W . Cuando la membrana es fuertemente heterogénea, $\sigma_i \neq \sigma$ y $r_i \neq r$, siendo σ y r los valores medios de la carga y del radio para el total de poros que forman la membrana. Estos valores medios pueden escribirse como:

$$\sigma = (\sum_i \sigma_i) / n ; r = (\sum_i r_i) / n ; (i=1,2,\dots,n) \quad (\text{IV.56})$$

y se vuelven efectivos a altas corrientes, produciendo un valor límite para W . Es decir, los poros de r_i grande y baja σ_i , que a altas densidades de corriente serían muy poco selectivos, a bajas corrientes se vuelven más selectivos produciendo un valor de W mayor.

Esta interpretación ha sido utilizada también por Subrahmanyam y Lakshminarayanaiah (1960), para explicar la aparición de valores de W anormalmente altos cuando las disoluciones son diluidas (menor que 0.5 N de ClNa).

En consecuencia la dependencia de t_w con I , de acuerdo con esta explicación se debe a que a bajas intensidades,

la densidad de corriente afecta a la distribución de iones y a la movilidad del agua en una forma tal que el radio efectivo r aumenta y la σ efectiva disminuye; es decir, el transporte se produce a través de los poros de baja densidad de carga. En definitiva, el aumento de t_w conforme disminuye la densidad de corriente se debe probablemente a que el transporte tiene lugar preferentemente a través de los diferentes poros no-cargados o ligeramente cargados de la membrana. Esta explicación parece ser válida para las membranas presentadas en este trabajo, dado su carácter claramente heterogéneo que favorece la aparición de una no-uniformidad en la distribución de carga, con la formación de poros no-cargados o ligeramente cargados.

Esta explicación ha sido confirmada por Jerome y Desreux (1972) analizando sistemas membrana-disolución de muy diversa naturaleza. Estos autores encontraron que el cociente \bar{C}_a/\bar{C}_+ es menor que t_w para todos los sistemas en los cuales se observa la variación de t_w con I , mientras que en los que no se observa variación alguna, t_w es menor que \bar{C}_a/\bar{C}_+ . Según Reboiras y Riande (1975) este cociente parece tener en este problema un significado físico fundamental, ya que, en poros débilmente cargados la magnitud \bar{C}_a/\bar{C}_+ debe aumentar sensiblemente para que pueda aumentar el flujo electroosmótico atendiendo a la ecuación (IV.45).

Por otro lado, conforme la concentración de la disolución externa va aumentando la selectividad de la membrana disminuye (Tabla IV.14) y cada uno de los poros se llenará uniformemente de disolución. En consecuencia, al

incrementarse la concentración, la contribución de los poros poco cargados tenderá a disminuir y la dependencia de la permeabilidad electroosmótica con la intensidad tenderá a desaparecer (Jerome y Desreux 1972, Lakshminarayanaiah 1967).

Observando las Figuras IV.27, IV.28 y IV.29, se puede comprobar que al aumentar la concentración la elevación de la permeabilidad electroosmótica a bajas intensidades se va haciendo más suave y, probablemente con disoluciones más concentradas esta variación desaparecería. Según Lakshminarayanaiah (1969), para la membrana PSA, esto ocurre a partir de concentraciones mayores que 10^{-1} N. En las Figuras IV.28 y IV.29 se puede observar que para las membranas IR120 e IR122, la dependencia de $(J_v/I)_{\Delta P=0}$ a bajas intensidades no aparece para las concentraciones 10^{-6} y 10^{-5} M y, en cambio, si lo hace para la membrana IR112. Esto es debido a que para las membranas tipo 120 y 122 no se han aplicado intensidades lo suficientemente bajas como para que este fenómeno se ponga de manifiesto. Para la membrana IR112 las intensidades si se encontraban en el intervalo en el que la dependencia de la permeabilidad electroosmótica con la intensidad se pone en evidencia. Esta diferencia entre unas y otras membranas se debe a sus distintos contenidos de agua o porosidades, pues mientras la membrana tipo 112 tiene una porosidad de 0.45, la de las membranas 120 y 122 es bastante menor (0.37 y 0.27 respectivamente), y este fenómeno ocurre más claramente en la IR112. Es frecuente que la dependencia de t_w con I aparezca con más intensidad en membranas que poseen un más alto contenido de agua, este hecho está de acuerdo con la ecuación (IV.55), ya que estas membranas

consecuentemente tienen radios de poro mayores y densidades de carga más bajas. Resultados que confirman esta explicación fueron obtenidos por Lakshminarayanaiah y Subrahmanyam (1968) con membranas AMF C-103 en disoluciones 10^{-2} N, pues para las formas iónicas Cs^+ y Rb^+ , cuyo contenido de agua era menor que el 14%, t_w era independiente de I, mientras para las formas Na^+ , Li^+ y K^+ , que superaban ligeramente ese contenido de agua, la dependencia entre t_w e I tiene una forma mucho más suave. Por contra, para la membrana PSA cuyo contenido de agua es mayor que un 60% el aumento de t_w al disminuir I, es muy pronunciado.

Para confirmar este valor límite del contenido de agua, Lakshminarayanaiah (1969) determinó el número de transporte de agua para la membrana AMF C-104 en disoluciones 10^{-2} N de distintos electrolitos. En las formas iónicas investigadas de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ , el contenido de la membrana era menor del 14%, no encontrándose entonces ninguna dependencia entre t_w e I.

En resumen, parece que las condiciones que pueden propiciar la dependencia de la permeabilidad electroosmótica con la intensidad a bajas densidades de corriente, se ven favorecidas con membranas de alto contenido de agua, y disoluciones de electrolito muy diluidas. Aunque estos factores son los más importantes, el principal, que provoca la aparición o no de este tipo de dependencia, está sujeto a la estructura de poro específica de cada membrana (Jerome y Desreux 1972).

Hasta ahora la aparición de esta dependencia entre la permeabilidad electroosmótica y la corriente, en algún

sistema de membrana, no se ha visto complementada por otras medidas diferentes que confirmaran la validez de las experiencias de electroósmosis y que aclarara la cuestión anterior. Es decir, ¿se corresponde la zona lineal de la T.P.I. con el nivel constante que se alcanza para la permeabilidad electroosmótica cuando se aplican intensidades de corriente más altas?.

Una cuestión que todavía no ha quedado suficientemente clara es la siguiente: ¿es realmente un efecto anómalo el que a bajas intensidades el coeficiente electroosmótico tienda a un valor límite muy superior al que se obtiene a intensidades moderadas, o más bien el efecto no lineal (como ocurre por ejemplo en el potencial de flujo cuando la diferencia de presión aplicada alcanza un valor relativamente alto) se produce cuando aumenta la intensidad?. Dicho de otra forma, ¿en qué zona de la curva que representa la variación de W con I , se encuentra el intervalo en el que la relación fenomenológica $J_V - \Delta\phi$ es lineal, a muy bajos valores de $\Delta\phi$ o a valores moderados de esta fuerza termodinámica?.

Con este fin, previamente a las medidas de flujo electroosmótico, se midió el potencial de flujo de las diferentes membranas a cada una de las concentraciones de NaOH utilizadas. Para confrontar estas medidas electroosmóticas, se determinó el cociente $(J_V/I)_{\Delta P=0}$ de la zona en la que la permeabilidad electroosmótica era constante, mediante un ajuste lineal de los valores numéricos de flujo frente a intensidad. En todos los casos el coeficiente de correlación fue mayor que 0.98. Los valores numéricos obtenidos para la permeabilidad

electroosmótica se muestran en las Tablas IV.15, IV.16 y IV.17 para las membranas IR112, IR120 e IR122, respectivamente. Si comparamos estos valores con los obtenidos para el cociente $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ mediante medidas de potencial de flujo y que fueron presentados en las Tablas IV.4, IV.5 y IV.6, se puede comprobar que en las condiciones experimentales de este trabajo las membranas presentadas verifican la relación de Saxén. Este hecho nos indica la validez de las medidas realizadas y, nos confirma que en la zona en la cual la permeabilidad electroosmótica es constante frente a la intensidad de corriente se cumplen las relaciones fenomenológicas lineales de la T.P.I.

Las distintas variaciones observadas para la permeabilidad electroosmótica con la concentración de NaOH, se explicarían en igual forma a como se hizo en el apartado anterior, siendo igualmente aplicables las correcciones numéricas anteriormente realizadas.

Una vez conocido el cociente $(J_v/I)_{\Delta P=0}$ es posible determinar el coeficiente fenomenológico L_{12} . Sus valores numéricos se muestran en las Tablas IV.15, IV.16 y IV.17, para las respectivas membranas. Obviamente, si comparamos estos valores con los obtenidos para el coeficiente fenomenológico L_{21} se puede comprobar que se verifican las relaciones de reciprocidad de Onsager. Es también claro, que las variaciones de estos coeficientes L_{12} se explicarían de igual forma a como se hizo para los correspondientes coeficientes fenomenológicos L_{21} .

TABLA IV.15

$C(M)$	$(J_V/I)_{\Delta P=0} \cdot 10^6$ (m^3/C)	$L_{12} \cdot 10^{11}$ (m^3/Vs)
10^{-6}	1.81 ± 0.01	16.9 ± 0.1
10^{-5}	1.42 ± 0.03	21.4 ± 0.2
$5 \cdot 10^{-5}$	1.02 ± 0.02	20.1 ± 0.2
10^{-4}	0.761 ± 0.006	18.1 ± 0.5
$5 \cdot 10^{-4}$	0.127 ± 0.002	12.8 ± 0.2
10^{-3}	0.109 ± 0.004	13.0 ± 0.1

TABLA IV.16

$C(M)$	$(J_v/I)_{\Delta P=0} \cdot 10^6$ (m^3/C)	$L_{12} \cdot 10^{11}$ (m^3/Vs)
10^{-6}	3.68 ± 0.06	14.2 ± 0.2
10^{-5}	3.34 ± 0.06	14.9 ± 0.2
$5 \cdot 10^{-5}$	1.74 ± 0.03	13.4 ± 0.2
10^{-4}	0.924 ± 0.005	15.4 ± 0.4
$5 \cdot 10^{-4}$	0.31 ± 0.01	14.0 ± 0.4
10^{-3}	0.181 ± 0.004	14.5 ± 0.2

TABLA IV.17

C (M)	$(J_V/I)_{\Delta P=0} \cdot 10^6$ (m ³ /C)	$L_{12} \cdot 10^{11}$ (m ³ /Vs)
10^{-6}	5.03±0.06	10.1±0.3
10^{-5}	4.15±0.06	9.2±0.2
$5 \cdot 10^{-5}$	3.26±0.04	12.1±0.4
10^{-4}	1.90±0.01	14.6±0.6
$5 \cdot 10^{-4}$	0.409±0.004	12.4±0.1
10^{-3}	0.220±0.004	12.9±0.5

V. INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL PERMEANTE SOBRE LOS
COEFICIENTES FENEMENOLOGICOS DE ACOPLAMIENTO.

V. INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL PERMEANTE SOBRE
LOS COEFICIENTES FENOMENOLOGICOS.

INTRODUCCION.-

Además del agua, existen otros disolventes en los que los electrolitos pueden disolverse o disociarse y en los cuales la mayoría de los cambiadores iónicos son estables. Tales disolventes suelen ser la formamida (D=126), amonio anhidro (D=22), etilenglicol (D=41), metanol (D=32), etanol (D=26), acetona (D=27), etc. En particular, los tres últimos tienen gran importancia en el cambio iónico y pueden utilizarse con o sin agua (Helfferich 1962).

En gran número de casos, los disolventes orgánicos pueden utilizarse para alcanzar efectos que no pueden obtenerse con el agua. Así, en los últimos años, se han publicado bastantes trabajos con el objetivo de analizar el transporte electrocinético de mezclas de líquidos en base a la teoría de la termodinámica irreversible. En particular, se ha dedicado una especial atención al estudio de la dependencia de los coeficientes electrocinéticos con la composición de las mezclas binarias o ternarias de líquidos.

Sin embargo, existen considerables discrepancias en la literatura sobre las propiedades electrocinéticas de estas mezclas. Por ejemplo, Srivastava y col. (1976, 1977) encontraron que los coeficientes fenomenológicos L_{11} y L_{21} dependían linealmente de la composición con mezclas

acetona-agua, acetona-metanol y metanol-agua. En cambio, otros autores como Singh y Singh (1977), Jain y Tewari (1979), y, Jain y col. (1979), obtuvieron dependencias no-lineales de L_{11} y L_{21} con la fracción molar de agua de la mezcla binaria. Estos autores y Srivastava y col., utilizaron diafragmas porosos de vidrio y cuarzo.

También otros investigadores han empleado mezclas binarias de líquidos con membranas cambiadoras de iones heterogéneas (Rastogi y col. 1975, Kumar 1979). Estos autores también encontraron dependencias no-lineales de los coeficientes fenomenológicos con la composición de la mezcla, e incluso Kumar intentó explicar estas dependencias no-lineales considerando la naturaleza de la membrana y de los permeantes.

Por otro lado, y aunque existe una gran cantidad de trabajos en los que se emplean mezclas de disolventes, son muy pocos los que han utilizado dichas mezclas como disolvente de disoluciones de electrolitos, estudiando entonces la variación de los coeficientes de transporte con la concentración de soluto en las distintas mezclas.

Los resultados dispares obtenidos por diferentes autores trabajando en condiciones experimentales muy parecidas, y la falta de una explicación totalmente convincente, así como la falta de trabajos que consideren el efecto de los electrolitos en mezclas no-acuosas, justifica el que hayamos abordado esta problemática dentro del marco que la T.P.I. y la teoría clásica de los procesos electrocinéticos establecen para su estudio.

Por otra parte, es conocido que los principales componentes de la orina humana son el agua y la urea, y en menor proporción los grupos cetónicos. A parte del interés en sí que tiene cada una de estas sustancias, resulta aún más interesante investigar el comportamiento electrocinético que tendrían combinadas. Este interés y las razones antes expuestas, es lo que nos ha llevado en este trabajo a analizar las propiedades electrocinéticas de una de las membranas cambiadoras de iones heterogéneas presentadas anteriormente, cuando se utiliza como permeante una mezcla acetona-agua con urea disuelta. Además, la acetona es un disolvente que no se disocia y no forma iones, como le ocurre al agua. Así, hemos preparado cuatro mezclas binarias diferentes ($X_w=0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8), además de los disolventes puros, y en cada una de ellas se ha variado la concentración de urea.

La membrana empleada en este capítulo fue similar a la numerada como 2 en el capítulo II. Es decir, su espesor es de aproximadamente 1 cm y su composición es del 62.5% de Teflon y 37.5% de partículas de resina IR120. Para formar la membrana la mezcla de Teflon y resina fue sometida a una presión de compactación de 176.9 Kp/cm^2 .

En este capítulo vamos a estudiar las características de permeación de la membrana y su variación con la composición de la mezcla y la concentración de urea. Además, estimaremos el radio de poro de la membrana con cada uno de sus permeantes, y analizaremos cual es la influencia de la composición sobre r . El conocimiento del radio de poro nos permitirá discutir la variación de la permeabilidad hidrodinámica, y de esta forma conocer si

su variación es debida únicamente a las características del líquido o existen cambios estructurales en la propia membrana.

A continuación, consideraremos los datos de conductancia eléctrica de la membrana, y la influencia de los permeantes utilizados sobre este parámetro.

Finalmente, estudiaremos el comportamiento puramente electrocinético (mediante medidas de potencial de flujo) de la membrana con cada una de las mezclas binarias y concentraciones de urea.

Puesto que anteriormente se ha comprobado que, para todas las membranas en las distintas condiciones experimentales empleadas se verificaban las relaciones de Saxén o las relaciones de reciprocidad de Onsager, hemos considerado innecesario y repetitivo realizar medidas de flujo electroosmótico, ya que éstas, como se ha podido observar en el capítulo IV, suelen presentar mayores dificultades experimentales. De cualquier forma, con posterioridad a este trabajo, en este Departamento se estudiará la electroósmosis de electrolitos en mezclas binarias de líquidos, con vistas a investigar el comportamiento observado de la permeabilidad electroosmótica a bajas intensidades de corriente y en disoluciones acuosas de electrolito.

V.1. CONTENIDO DE DISOLVENTE Y POROSIDAD.

El hinchado de una resina cambiadora de iones en agua se debe principalmente a la tendencia de hidratación de los grupos iónicos fijos y contraiones, a la actividad osmótica de los contraiones, y a la repulsión electrostática entre los grupos iónicos fijos cercanos. La matriz elástica se expande hasta que se alcanza el equilibrio de hinchado. Este es un balance de fuerzas: las fuerzas osmótica y electrostática son contrarrestadas por la tendencia de la matriz expandida a contraerse (Helfferich 1962).

El hinchado en disolventes polares no-acuosos es bastante similar y, las fuerzas antes mencionadas son las más importantes. Pero cuanto menos polar es el disolvente más débil es la tendencia de solvatación de los iones, y cuanto más baja es la constante dieléctrica del disolvente más fuerte son las interacciones electrostáticas entre iones de carga opuesta, así que la formación y asociación de pares iónicos se ve favorecida (Kressman y Kitchener 1949) y la actividad osmótica de los iones en la resina se ve reducida. Lógicamente, estos efectos tienden a reducir el hinchado de la resina. Sin embargo, cuanto más baja es la constante dieléctrica más fuerte es la repulsión electrostática entre las cargas fijas (Rice y Harris 1956), y esto tiende a incrementar el hinchado de la resina. Como consecuencia de estos efectos contrapuestos, las predicciones teóricas de la dependencia del hinchado con la polaridad y constante dieléctrica del disolvente son difíciles de hacer, aunque la evidencia experimental indica que la mayoría de las

resinas hinchan más fuertemente en los disolventes más polares, y así, el hinchado es más pronunciado en agua que en disolventes de menor constante dieléctrica (Nandan y col. 1972).

Cuando la resina se hincha en una mezcla de disolventes la situación es más complicada, aunque en general la resina prefiere al componente más polar de la mezcla (Gregor y col. 1955). En particular, con una mezcla acetona-agua y resinas de poliestireno sulfonatado en forma H^+ y diferentes grados de entrecruzamiento (2.25, 5.5 y 10% de D.V.B.), Davies y Owen (1956) encontraron que las resinas adsorbían preferentemente el agua.

En este trabajo se ha determinado el contenido de disolvente ϕ_d , de seis membranas formadas de idéntica manera, las cuales fueron introducidas durante más de 7 días en cada una de las mezclas acetona-agua empleadas. Estas mezclas no contenían urea, es decir, se ha determinado el ϕ_d para las mezclas puras. En la Tabla V.1 se muestran los resultados obtenidos para el contenido de disolvente en cada una de las mezclas. Puede observarse que para las mezclas de fracción molar de acetona, X_{acet} , 0.2 y 0 el contenido de disolvente es prácticamente el mismo, produciéndose a partir de esa composición un brusco aumento (para $X_{acet}=0.4$) y a partir de ahí el contenido de disolvente desciende. Si ahora utilizamos la ecuación (III.1), la porosidad de la membrana se obtiene sin más que tener en cuenta que en el cociente de esta ecuación debe sustituirse la densidad de la mezcla. Los resultados se muestran en la Tabla V.1, volviendo a aparecer un brusco cambio al pasar de $X_{acet}=0.2$ a $X_{acet}=0.4$, elevándose la

TABLA V.1

x_{acet}	$\phi_d \left(\frac{\text{g disolvente}}{\text{g memb. h.}} \right)$	ε	$r \cdot 10^4$ (cm)	l (cm)
0	26.5±0.1	0.29±0.01	2.88	1.000
0.2	26.9±0.1	0.32±0.01	1.17	0.975
0.4	42.4±0.1	0.68±0.01	0.90	1.000
0.6	40.2±0.1	0.64±0.01	1.06	0.980
0.8	37.8±0.1	0.50±0.01	1.21	0.965
1	34.0±0.1	0.55±0.01	1.95	0.950

porosidad de la membrana a más del doble, para a partir de esa fracción descender al disminuir la proporción de agua.

Con la finalidad de explicar este comportamiento de ϕ_d , se han medido la densidad, la viscosidad y la constante dieléctrica de cada una de las mezclas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla V.2. Puede comprobarse que mientras la densidad y la constante dieléctrica descienden de una forma continua al aumentar la fracción molar de acetona, la viscosidad no muestra un comportamiento tan simple. Así, al pasar de una fracción molar de acetona de 0 a 0.8 la viscosidad aumenta para a partir de ahí disminuir de una forma continuada. Este tipo de comportamiento ya fue observado anteriormente por Dizechi y Marschall (1982) con la mezcla acetona-agua a distintas temperaturas. Estos autores encontraron que para fracciones molares de acetona entre 0 y 0.15 la viscosidad aumentaba y que entre 0.15 y 0.21 se producía un máximo, para a continuación disminuir al incrementarse X_{acet} . McAllister (1960) encontró resultados similares para la misma mezcla a 37.8 °C. Este autor desarrolló una teoría sobre la viscosidad de mezclas de líquidos basada en la teoría de Eyring de las velocidades de reacción absolutas. Pero encontró que la mezcla acetona-agua es, en lo que se refiere a los datos de viscosidad-composición, uno de los sistemas menos ideales. los resultados teóricos fueron obtenidos considerando interacciones de cuatro cuerpos, pero la comparación con los resultados experimentales indicaba que se tenían que haber considerado interacciones de 7 u 8 cuerpos. Esto es consecuencia de la gran diferencia de tamaño que

TABLA V.2

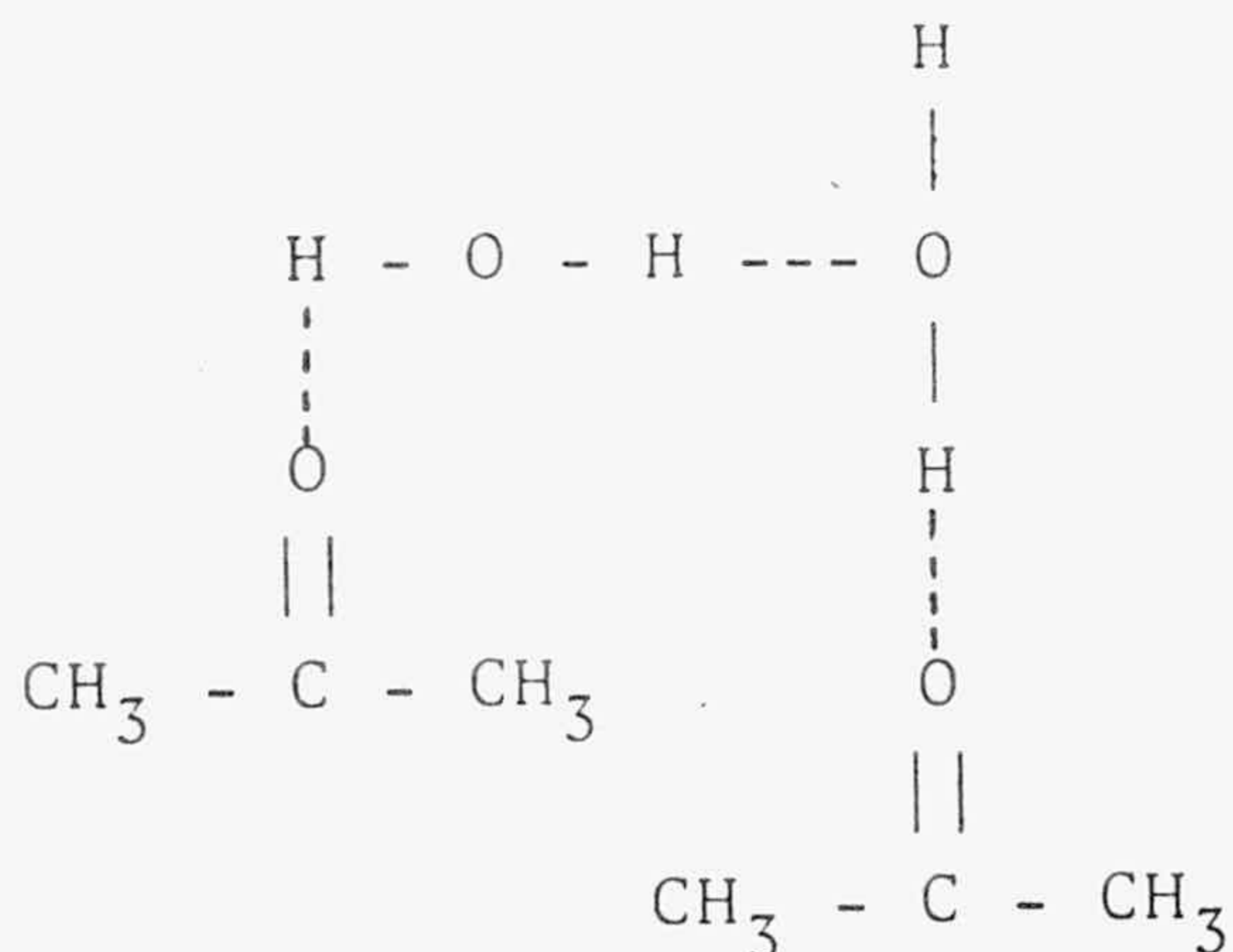
x_{acet}	ρ (g/cm ³)	η (cp)	D	$D/\eta \cdot 10^{-2}$ (p ⁻¹)
0	0.999	1.20	80.1	66.75
0.2	0.939	2.01	57.5	28.61
0.4	0.887	1.37	42.0	30.66
0.6	0.846	0.779	32.5	41.72
0.8	0.818	0.540	26.5	49.07
1	0.796	0.407	21.4	52.58



existe entre las moléculas de agua y de acetona (razón de tamaño volumétrico de 1.61/1).

El cambio de viscosidad con la composición de la mezcla acetona-agua se puede explicar de la siguiente forma, inicialmente al mezclar acetona y agua las moléculas de ésta rodean a las de acetona mediante enlaces por puente de hidrógeno, que al ser un enlace relativamente fuerte produce un aumento de la viscosidad, pero al aumentar aún más la cantidad de acetona este tipo de enlace es menos frecuente (Jain y Tewari 1979), al existir la competencia de las propias moléculas de acetona que tienden a desplazar a las de agua, disminuyendo así el número de enlaces por puente de hidrógeno y aumentando los enlaces entre las propias moléculas de acetona (enlaces tipo Van der Waals) que son comparativamente más débiles. Esto último provoca una disminución progresiva de la viscosidad.

El proceso seguido al variar la cantidad de acetona podría ser como sigue. Al añadir pequeñas cantidades de acetona, puesto que la molécula de esta sustancia tiene un momento dipolar, se vería atraída por moléculas de agua que se unirían a ella por enlaces por puente de hidrógeno:



En consecuencia, los resultados para la viscosidad mostrados en la Tabla V.2, nos indican que la fracción molar de acetona de 0.2 presenta el mayor número de enlaces por puente de hidrógeno, con la consiguiente formación de agregados moleculares acetona-agua lo que dificulta el hinchado de la resina. Al aumentar la cantidad de acetona éste tipo de enlace es mucho menos frecuente con lo que facilita el hinchado de la resina y por tanto, a la fracción molar de acetona de 0.4 la membrana absorbe mayor cantidad de disolvente.

Por consiguiente, al variar la composición de la mezcla acetona-agua se produce un cambio en la interacción de los propios disolventes y, además la interacción membrana-permeante se modifica de tal forma que se provoca una brusca elevación del contenido de disolvente a $X_{\text{acet}}=0.4$.

Otros autores han estudiado también el contenido de disolvente de resinas cambiadoras de iones, cuando se varía la composición del líquido. Por ejemplo, Pauley y col. (1969) con resinas Bio-Rad AG50WX-1 estudiaron la absorción de disolvente para mezclas metanol-agua, etanol-agua, dioxano-agua y ácido acético-agua, observando distintas formas de variación según fuera la forma iónica de la resina, aunque en general el contenido de disolvente tendía a disminuir cuando aumentaba el porcentaje de agua en la mezcla. Estos autores concluyeron que no se podía establecer una relación cuantitativa entre el contenido de disolvente y la composición de la mezcla, pues aparte del efecto de la constante dieléctrica aparece el de la solvatación iónica, las interacciones disolvente-disolvente, las interacciones disolvente-resina, y los

cambios en la estructura del disolvente. Esto hace muy difícil una explicación general que comprenda conjuntamente todos los efectos. Más recientemente, Nandan y col. (1972, 1974, 1977 y 1981) estudiaron el hinchado de diferentes resinas tipo Dowex 50 y Dowex 1 con distintos grados de divinilbenceno y varias formas iónicas, en mezclas metanol-agua. Estos autores observaron también que, para todas las formas iónicas y para cada una de las resinas de distinto porcentaje de D.V.B., el contenido de disolvente disminuía al aumentar la proporción de alcohol en la mezcla del disolvente. Esta conducta del hinchado de las resinas, que también observamos en este trabajo a partir de una fracción molar de acetona de 0.4, puede entenderse bien en términos del modelo mecánico de Gregor (1951) o del modelo mecano-estadístico de Rice y Harris (1956). El modelo de Gregor da una visión física del proceso de hinchado y lo interpreta en términos de las presiones de hinchamiento en el interior de la membrana, considerando ésta como una red de muelles elásticos. En cambio, la teoría de Rice y Harris explica el hinchado de las resinas sobre la base de la repulsión electrostática entre los grupos ionogénicos (o fijos en la matriz de la resina). Esta repulsión se controla por la extensión de la formación de pares iónicos que aparecen como consecuencia de la atracción entre los grupos ionogénicos y las contraiones. El efecto del medio sobre la conducta del cambiador iónico puede deberse a las variaciones en la solvatación de los iones o en la formación de pares iónicos, o por las dos causas a la vez.

Ambas teorías predicen que la resina se hinchará más en el medio que tenga una constante dieléctrica más elevada y,

que solvate a los iones en una extensión mayor. El descenso que se observa en el contenido de disolvente en la membrana utilizada en este trabajo, cuando se incrementa el porcentaje de acetona en la mezcla empleada como permeante, coincide desde un punto de vista cualitativo con las predicciones teóricas que se derivan de las teorías antes mencionadas, ya que ϕ_d disminuye al descender la constante dieléctrica de la mezcla. La variación anormal observada a bajas fracciones molares de acetona se debe como se explicó antes, a los cambios que se producen en las interacciones entre los dos componentes.

Por otro lado, es necesario analizar la influencia de la concentración de urea sobre el contenido de disolvente de la membrana. Para ello, en vez de determinar ϕ_d para las diferentes concentraciones con cada una de las mezclas, se han realizado las medidas correspondientes cuando el disolvente era únicamente agua ($X_w=1$). Por tanto, los resultados de ϕ_d para las diferentes concentraciones de urea coincidirán con el contenido de agua de la membrana. Los valores numéricos obtenidos para cada una de las concentraciones de urea se muestran en la Tabla V.3. De dicha Tabla se deduce que globalmente ϕ_d tiende a descender conforme aumenta la concentración de urea, aunque a bajas concentraciones ϕ_d es prácticamente constante, siendo el descenso más pronunciado a la concentración de 1 M de urea.

Si determinamos la porosidad de la membrana mediante la ecuación (III.1), se puede observar de los resultados

TABLA V.3

<u>C(M)</u>	<u>ϕ_d ($\frac{\text{g disolvente}}{\text{g memb. h.}}$)</u>	<u>ϵ</u>
10^{-5}	27.1 ± 0.1	0.30 ± 0.01
10^{-4}	26.2 ± 0.1	0.28 ± 0.01
10^{-3}	28.4 ± 0.1	0.31 ± 0.01
10^{-2}	25.4 ± 0.1	0.26 ± 0.01
10^{-1}	24.2 ± 0.1	0.26 ± 0.01
1	22.7 ± 0.1	0.21 ± 0.01

que se muestran en la Tabla V.3, que ϵ sigue una tendencia similar a ϕ_d , con un fuerte descenso para la concentración 1 M.

Por lo general, en disoluciones acuosas se ha encontrado que las resinas se hinchan más cuanto menor es la concentración de electrolito, produciéndose una disminución en el hinchamiento a altas concentraciones (Helfferich 1962). Si tenemos en cuenta que la urea es un electrolito muy débil, la tendencia encontrada en este trabajo coincide con la general, y en particular esta coincidencia es aún mayor con los resultados obtenidos por Gregor y col. (1951) para resinas cambiadoras de cationes tipo estireno con disoluciones de ClNH_4 . Estos autores encontraron que, a concentraciones de hasta 0.1 molal de ClNH_4 el hinchado de las resinas que poseían un grado de entrecruzamiento o porcentaje de divinilbenceno entre 6 y 17% permanecía constante y, a partir de esa concentración el hinchado de la resina disminuía de una manera continua. En este trabajo el contenido de disolvente es prácticamente constante hasta una concentración de 10^{-3} M de urea. A partir de ahí, el contenido de disolvente comienza a disminuir, alcanzando un considerable descenso para la concentración 1 M.

La disminución que en general se observa en el contenido de disolvente al aumentar la concentración se debe probablemente a que la diferencia que existe entre la presión osmótica en el interior de la resina y en la disolución se reduce conforme aumenta la concentración de electrolito.

El comportamiento de la urea como un electrolito débil fue confirmado por Ryu y Miller (1971) con membranas cambiadoras de iones tipo RAI y Ioplex. Estos autores observaron que la urea interaccionaba fuertemente con todas las membranas estudiadas, debido a que se formaban iones $\text{NH}_2\text{CONH}_3^+$ que entraban en la membrana como un contraión. De hecho nosotros hemos observado que, en el acondicionamiento previo de la membrana con las distintas disoluciones de urea, se produce un aumento en la conductividad de la disolución en la que se ha acondicionado la membrana, lo que previsiblemente se debe al cambio iónico que tiene lugar entre la membrana en la forma H^+ y la disolución de urea.

En resumen, se ha encontrado que el hinchado de las membranas cambiadoras de iones heterogéneas presenta un máximo para la mezcla acetona-agua cuando la fracción molar de agua es de 0.6 ($X_{\text{acet}}=0.4$). Igualmente, se puede concluir que el contenido de disolvente de la membrana tiende a disminuir cuando la concentración de urea en la disolución aumenta, siendo este descenso más pronunciado a altas concentraciones (1 M).

V.2. PERMEABILIDAD HIDRODINAMICA.

Una vez conocido el contenido de disolvente de la membrana y su variación con la composición de la mezcla y la concentración de urea, vamos a analizar en base a estos datos, como varía la permeabilidad hidrodinámica de la membrana cuando se modifica la composición del permeante.

Existen muchos trabajos en los que se ha considerado la dependencia de la permeabilidad hidrodinámica, L_{11} , con la composición de mezclas binarias, tanto en diafragmas porosos (Hidalgo-Alvarez y col. 1980, Srivastava y Lal 1980, Srivastava y Abraham 1976, 1977, Jain y Tewari 1979, Singh y Singh 1977, etc.), como en membranas cambiadoras de iones heterogéneas (Singh y Kumar 1979, Kumar 1979, 1980, Shabd y col. 1982). Incluso, se ha estudiado la dependencia de la permeabilidad hidrodinámica con la composición de mezclas ternarias, aunque en un número mucho menor (Hidalgo-Alvarez y col. 1982, Blokhra y col. 1980).

En general, existen considerables discrepancias sobre el tipo de dependencia del coeficiente L_{11} con la composición, habiéndose encontrado relaciones lineales y no-lineales para esta dependencia. Por consiguiente, parece interesante analizar cual será el tipo de relación que seguirá la permeabilidad hidrodinámica de la membrana utilizada aquí, y buscar las causas que pueden explicar dicha dependencia.

En este trabajo, hemos realizado medidas de permeabilidad hidrodinámica para la membrana en cuestión con las distintas composiciones de la mezcla y concentraciones de

urea. Siempre se ha encontrado que la dependencia entre el flujo hidrodinámico y la diferencia de presión aplicada era lineal, lo que nos indicaba que se cumplía la ley de Poiseuille para el intervalo de presiones aplicadas. Como ejemplo, en la Figura V.1 se muestran los puntos experimentales del flujo, $(J_v)_{\Delta\phi=0}$, respecto de la diferencia de presión, ΔP , para cada una de las mezclas utilizadas y, para una concentración de 10^{-3} M de urea. En todos los casos, además de los observados en la Figura, el coeficiente de correlación de la recta ajustada era mayor que 0.99. De las pendientes de esas rectas se obtiene el coeficiente L_{11} . Los valores numéricos de la permeabilidad hidrodinámica se muestran en la Tabla V.4. Puede observarse que en general, el coeficiente L_{11} desciende al aumentar la concentración de urea, aunque a bajas concentraciones prácticamente es constante. Para una comparación más clara, en la Figura V.2 se ha representado L_{11} frente al logaritmo de la concentración de urea para algunas de las mezclas utilizadas. En esta Figura se muestra que a bajas concentraciones (menores o iguales a 10^{-3} M) la permeabilidad es prácticamente constante, mientras a mayores concentraciones tiende a descender, aunque este descenso resulta más pronunciado en unas mezclas que en otras. Este comportamiento general coincide bastante bien con los datos de contenido de disolvente y porosidad de la membrana para distintas concentraciones de urea. Así, la constancia de L_{11} para todas las mezclas a bajas concentraciones es debida a la constancia de la porosidad, observada en la Tabla V.3. Algo análogo ocurre a mayores concentraciones de urea.

Otros autores han investigado la variación de la

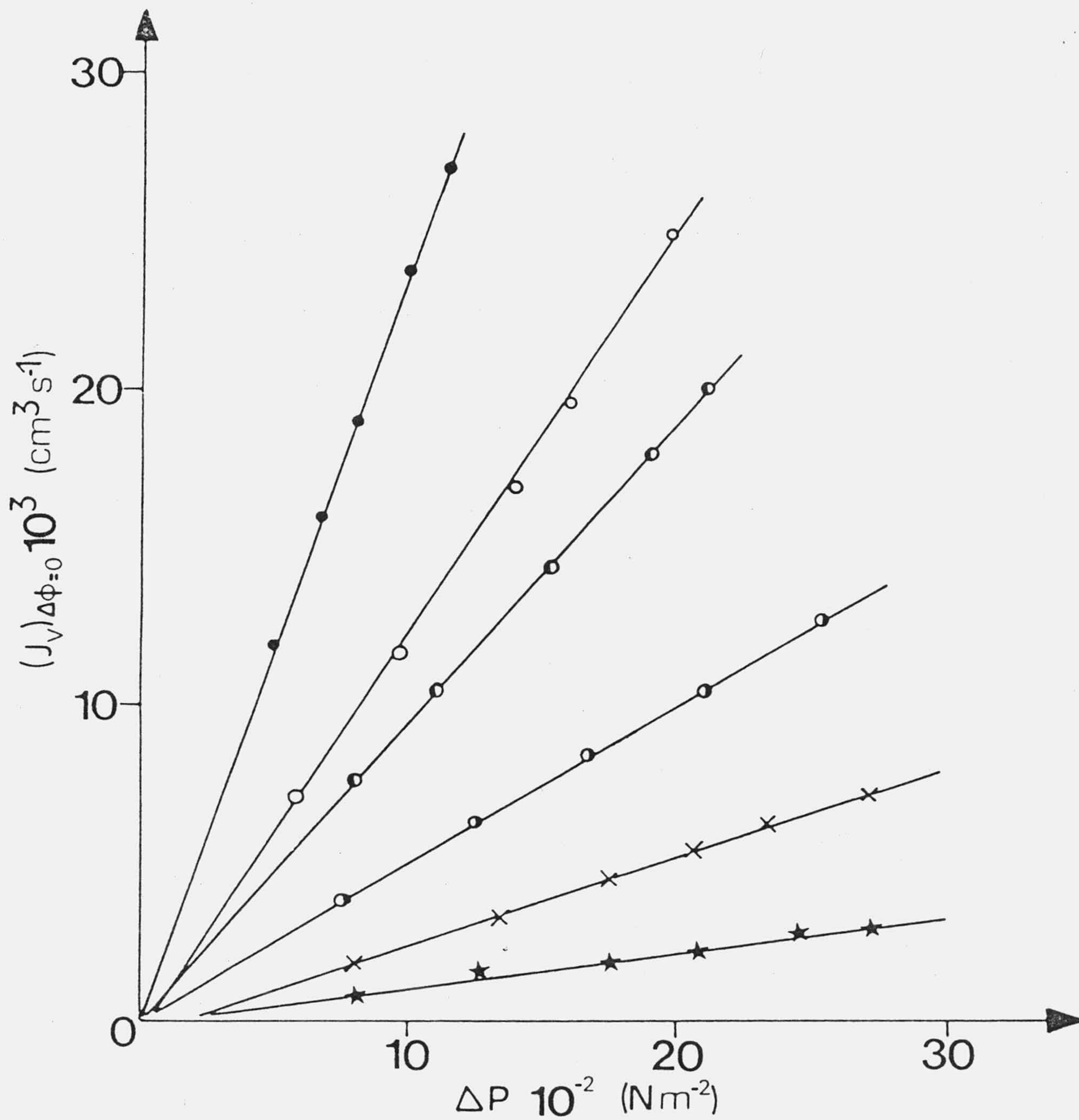


FIGURA V.1.- Flujo hidrodinámico para una concentración de 10^{-3} M de urea y distintas mezclas: $X_{\text{acet}}=0$, ●; $X_{\text{acet}}=0.2$, ★; $X_{\text{acet}}=0.4$, x; $X_{\text{acet}}=0.6$, ●; $X_{\text{acet}}=0.8$, ○; $X_{\text{acet}}=1$, ●.

TABLA V.4

C (M)	X_{acetona}					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
0	9.51±0.03	1.06±0.03	1.92±0.02	4.49±0.02	7.97±0.06	25.8±0.1
10 ⁻⁵	6.41±0.11	1.4±0.1	2.8±0.1	4.6±0.2	9.2±0.7	25.6±0.2
10 ⁻⁴	5.52±0.03	1.06±0.06	1.86±0.04	4.26±0.06	7.8±0.4	26.1±0.3
10 ⁻³	4.78±0.05	1.07±0.04	2.76±0.06	5.02±0.08	7.60±0.07	23.8±0.1
10 ⁻²	3.08±0.02	0.79±0.02	1.85±0.02	4.79±0.06	7.25±0.05	18.8±0.2
10 ⁻¹	2.54±0.02	1.19±0.06	1.45±0.04	3.49±0.05	3.61±0.06	
5.10 ⁻¹					3.87±0.05	
1	2.25±0.02	0.69±0.02	1.13±0.02	1.56±0.03		

NOTA.- Permeabilidad hidrodinámica, $L_{11} \cdot 10^{12} \text{ m}^5/\text{Ns}$.

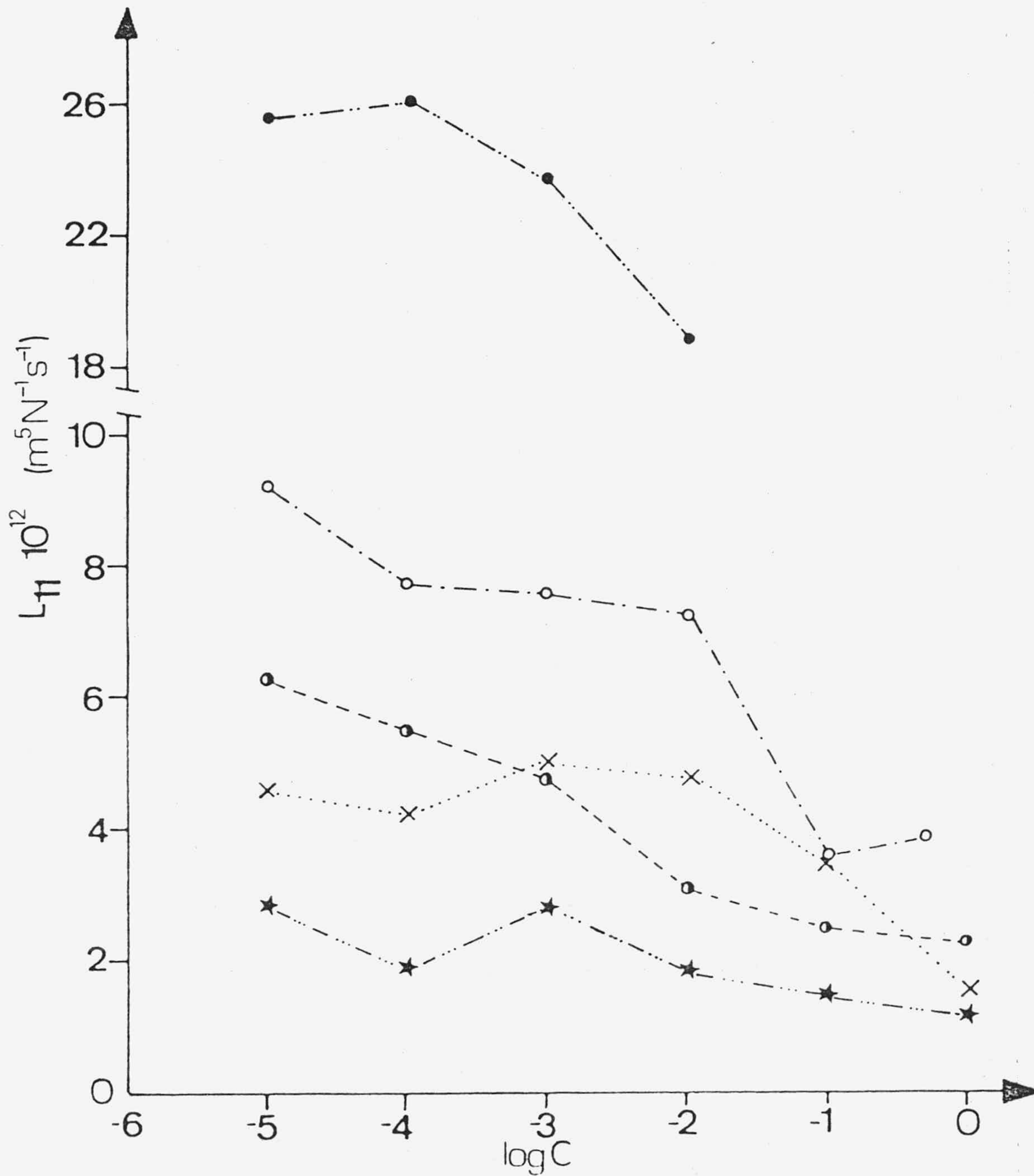


FIGURA V.2.- Permeabilidad hidrodinámica respecto de la concentración de urea, para las distintas mezclas: $X_{\text{acet}}=0$, ●; $X_{\text{acet}}=0.4$, ★; $X_{\text{acet}}=0.6$, x; $X_{\text{acet}}=0.8$, o; $X_{\text{acet}}=1$, ●.

permeabilidad hidrodinámica con la concentración del soluto. Aparte de los autores citados en el apartado III.4, los cuales han estudiado la variación del coeficiente L_{11} con la concentración de electrolitos fuertes, existen otros investigadores que han analizado la variación de este coeficiente con la concentración de no-electrolitos o electrolitos débiles. Así por ejemplo, Ginzburg y Katchalsky (1963) estudiaron la variación de la permeabilidad hidrodinámica con la concentración de glucosa y sacarosa en membranas comerciales de celulosa, observando que a concentraciones menores que 0.1 M, el coeficiente L_{11} era prácticamente constante e igual para los dos solutos. A partir de esa concentración la permeabilidad descendía suavemente en los dos casos. Estos autores explicaban el descenso a altas concentraciones como debido al incremento que experimenta la viscosidad con la concentración. Si tenemos en cuenta que la membrana es de celulosa, es de esperar que el contenido de agua no se modifique al aumentar la concentración del soluto y, en consecuencia que el cambio en la permeabilidad se deba a los cambios en las características del permeante.

Por otra parte, Kaufmann y Leonard (1968) midieron también la permeabilidad hidrodinámica de membranas de celofán a diferentes concentraciones de glucosa, sacarosa y rafinosa, observando una fuerte dependencia del coeficiente L_{11} con la concentración y con el tipo de soluto utilizado. Así, para concentraciones de hasta 0.2 M estos autores encontraron que L_{11} dependía prácticamente de una forma lineal con la concentración de los tres solutos, con una pendiente negativa. En

consecuencia, estos autores comprobaron que la permeabilidad hidrodinámica se veía fuertemente influenciada no solo por la concentración, sino por la naturaleza del soluto. Para explicar este resultado, calcularon los coeficientes friccionales soluto-membrana, soluto-agua y agua-membrana que suministra el modelo de Spiegler (1958). Estos autores obtuvieron que el coeficiente friccional soluto-membrana, X_{sm} , era dos órdenes de magnitud mayor que el coeficiente agua-membrana, X_{am} , lo que implica una fuerte interacción entre el soluto y la membrana que provoca un descenso en la permeabilidad al aumentar la concentración de soluto.

A la vista de los resultados anteriores, parece interesante analizar cual sería la influencia que los cambios en las características del permeante pueden ejercer sobre la permeabilidad hidrodinámica. Con este objetivo y con vistas a discusiones posteriores, se ha medido la densidad, viscosidad y constante dieléctrica de cada una de las mezclas y de las distintas concentraciones de urea utilizadas. Los resultados obtenidos para estas magnitudes se muestran en las Tablas V.5, V.6 y V.7, respectivamente.

En el caso particular de la influencia de la concentración de urea sobre el coeficiente L_{11} , puede observarse en dichas Tablas que excepto para el agua pura, la viscosidad es prácticamente constante o se incrementa suavemente a altas concentraciones. En consecuencia, puede inferirse del anterior resultado que los descensos observados en el coeficiente L_{11} se deben fundamentalmente a la interacción membrana-permeante,

TABLA V.5

C(M)	X_{acetona}					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
10^{-5}	0.980	0.934	0.884	0.884	0.817	0.792
10^{-4}	0.998	0.934	0.885	0.846	0.819	0.791
10^{-3}	0.998	0.940	0.844	0.884	0.815	0.792
10^{-2}	0.998	0.936	0.886	0.850	0.817	0.792
10^{-1}	1.000	0.935	0.886	0.846	0.816	
$5 \cdot 10^{-1}$					0.832	
1	1.150	0.952	0.905	0.866		

NOTA:- Densidad del permeante, ρ , g/cm³.

TABLA V.6

C(M)	X_{acetona}					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
10^{-5}	1.22	1.96	1.32	0.786	0.539	0.394
10^{-4}	1.25	1.94	1.26	0.821	0.546	0.402
10^{-3}	1.25	2.01	1.26	0.768	0.517	0.416
10^{-2}	1.23	1.93	1.29	0.800	0.550	0.411
10^{-1}	1.28	1.96	1.33	0.806	0.518	
$5 \cdot 10^{-1}$					0.613	
1	1.67	2.06	1.43	0.941		

NOTA.- Viscosidad del permeante, η (10^{-2} poise).

TABLA V.7

C (M)	X_{acetona}					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
10^{-5}	79.7	55.0	42.1	32.0	26.1	21.8
10^{-4}	79.6	54.5	38.4	32.3	26.5	21.8
10^{-3}	79.6	54.9	38.9	31.9	26.2	21.9
10^{-2}	79.7	55.0	40.0	32.3	26.4	21.9
10^{-1}	79.7	55.2	40.4	32.3	26.0	
$5 \cdot 10^{-1}$					28.2	
1	81.0	58.2	43.7	34.7		

NOTA.- Constante Dieléctrica del permeante, D.

que se traduce en una variación del contenido de disolvente o de la porosidad de la membrana. La influencia que pueda tener el cambio de viscosidad es muy pequeña comparada con esta interacción, y de hecho, en la Figura V.2 puede observarse que para el agua pura el descenso más pronunciado de L_{11} se produce a concentraciones para las cuales la viscosidad es prácticamente constante.

En resumen, la permeabilidad hidrodinámica desciende al aumentar la concentración de urea debido fundamentalmente a los cambios en la interacción membrana-permeante, que se traducen en una variación del contenido de disolvente en la membrana.

Por otro lado, en la Tabla V.4, y para cada una de las concentraciones de urea, se muestran los valores de la permeabilidad hidrodinámica para las distintas mezclas acetona-agua. Para una mejor comparación de los resultados en la Figura V.3 se han representado, para las concentraciones de urea 0 y 10^{-3} M, los valores numéricos del coeficiente L_{11} respecto de la fracción molar de acetona.

Como puede observarse en la Tabla V.4, para todas las concentraciones de urea la permeabilidad hidrodinámica varía de una forma similar con X_{acet} . En todos los casos para una fracción de acetona de 0.2 la permeabilidad hidrodinámica presenta un mínimo muy pronunciado, para después aumentar de una forma progresiva al elevarse el porcentaje de acetona de la mezcla.

Si tenemos en cuenta la expresión del coeficiente L_{11} , que

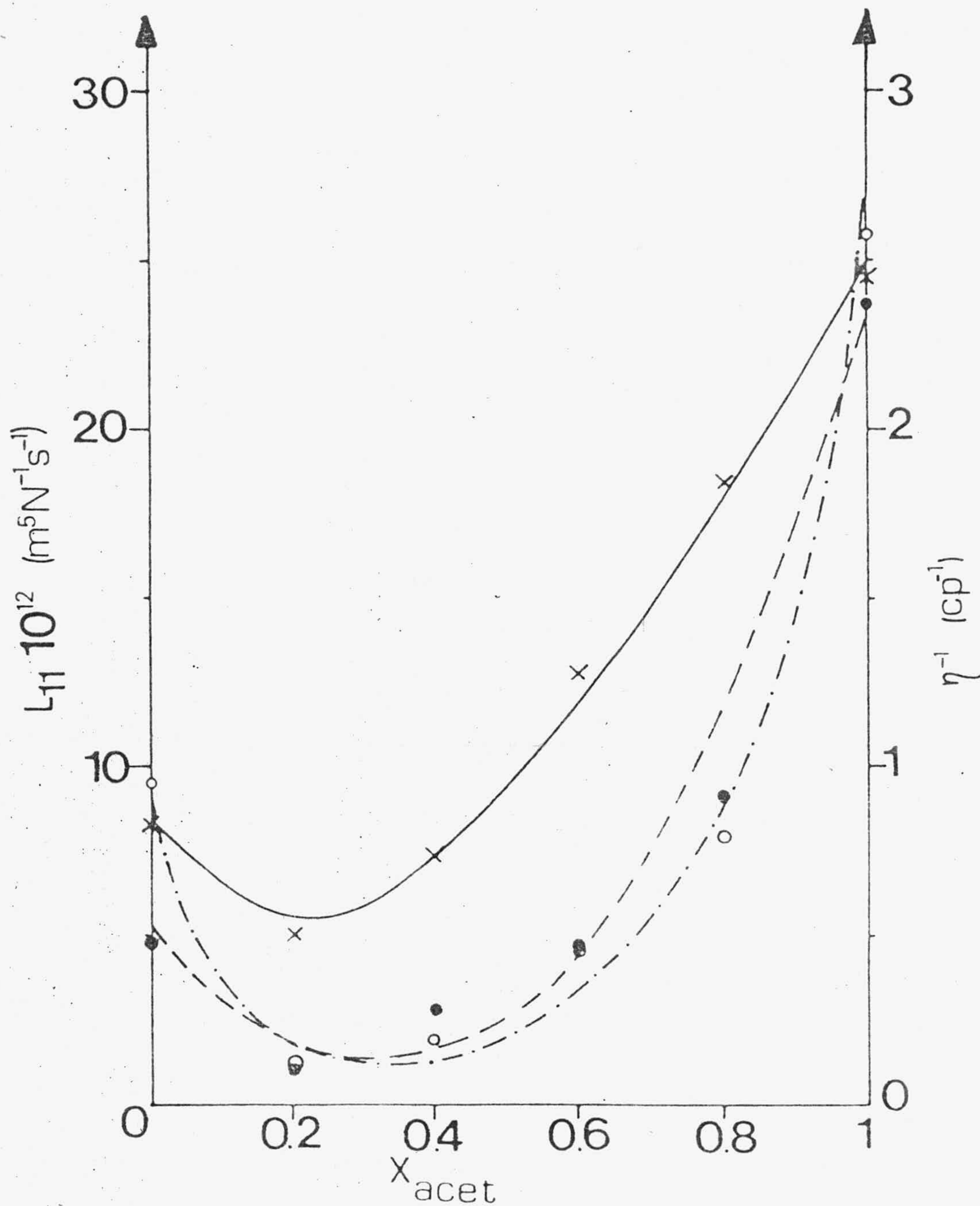


FIGURA V.3.- Permeabilidad hidrodinámica frente a la fracción molar de acetona de la mezcla, para concentraciones 0 y 10^{-3} M de urea: o, 0M; •, 10^{-3} M. Fluidez (η^{-1}) respecto de la fracción molar de acetona, x.

se puede deducir de la ley de Poiseuille cuando se supone la membrana compuesta por un haz de capilares cilíndricos, y que en el apartado III.4 comprobamos que se puede escribir como:

$$L_{11} = \epsilon r^2 S / 8\eta l \quad (V.1)$$

resulta obvio que, puesto que la membrana es la misma, los cambios en la permeabilidad hidrodinámica pueden explicarse considerando la variación en las características del permeante, es decir, de la viscosidad.

En la Tabla V.6 se presentaron las medidas que se han realizado de la viscosidad de cada mezcla para las distintas concentraciones de urea. Puede observarse que justamente para la fracción molar de acetona de 0.2, las viscosidades de todas las disoluciones presentan un máximo que provoca que la permeabilidad hidrodinámica sea mínima para esta mezcla. Para mayores fracciones molares de acetona la viscosidad disminuye, y esto de acuerdo con la ecuación (V.1) debe originar un aumento de la permeabilidad hidrodinámica, como así ocurre en la práctica.

Para una mejor comparación de las tendencias de variación del coeficiente L_{11} y de la viscosidad, en la Figura V.3 se ha representado la fluidez, $1/\eta$, respecto de la fracción molar de acetona. Puede comprobarse que las tendencias de variación de $1/\eta$ y L_{11} son similares salvo que, mientras $1/\eta$ varía de una forma prácticamente lineal con X_{acet} para las fracciones molares mayores o iguales a 0.4, el coeficiente L_{11} parece aumentar de una manera más

pronunciada para las fracciones molares de acetona mencionadas. Si tenemos en cuenta la ecuación (V.1) esto supone que la variación del coeficiente L_{11} no se debe sólo al cambio de las características del permeante, sino que alguno de los parámetros de la membrana han tenido que cambiar. Los datos sobre contenido de disolvente del apartado anterior V.1, que fueron presentadas en la Tabla V.1 nos confirman esta hipótesis, pudiéndose observar que hay un fuerte incremento de la porosidad al pasar de la fracción molar de acetona 0.2 a 0.4. Esto supone que cuando se modifica la fracción molar de acetona la permeabilidad hidrodinámica de la membrana se ve afectada por el cambio de la interacción membrana-permeante. En el apartado anterior ya fue analizado el cambio en la viscosidad del permeante y el cambio de la porosidad de la membrana. Ahora podemos comprobar que efectivamente este efecto cambia la permeabilidad hidrodinámica. Teniendo en cuenta la ecuación (V.1), lo anterior supone que el radio de poro de la membrana no puede permanecer constante.

Para una fracción molar de acetona mayor que 0.4, r debe aumentar. Por lo tanto, es necesario estimar el radio de poro de la membrana para cada uno de los permeantes utilizados. Para ello vamos a utilizar la ecuación que ya fue presentada en el apartado III.5 y que, como ya se demostró, era la más conveniente para las membranas empleadas en este trabajo. Esta expresión se obtiene despejando r de la ecuación (V.1):

$$r = (8\eta L_{11} l / \epsilon S)^{\frac{1}{2}} \quad (V.2)$$

Puesto que en las Tablas V.3 y V.4 se ha observado que tanto ϵ como L_{11} se ven poco afectados por la concentración de urea, excepto para las concentraciones más altas, vamos a calcular el radio de poro de la membrana para cada una de las distintas mezclas empleadas. Así, utilizaremos los datos de ϵ , η y L_{11} que corresponden a las distintas mezclas cuando la concentración de urea es 0. Los valores de r así obtenidos se muestran en la cuarta columna de la Tabla V.1. Comparando los valores de ϵ y r se observa que el radio de poro es tanto mayor cuanto más pequeña es la porosidad. El radio de poro presenta un mínimo para la mezcla de fracción molar 0.4 de acetona. Existe una relación no-lineal de r con la composición de la mezcla.

Un resultado similar al aquí encontrado, fue obtenido por Srivastava y Lal (1980) con membranas de óxido de torio y mezclas acuosas de acetona y metanol. Estos autores observaron que al aumentar la fracción molar de acetona se incrementaba el radio de la membrana, llegando el valor final de r a ser más del doble que el valor obtenido cuando el permeante era solo agua. Este resultado lo explicaron indicando que, puesto que el agua ejerce un efecto de hinchado más fuerte sobre la membrana que los disolventes menos polares (Helfferich 1962), como son la acetona y el metanol, esto se refleja en una contracción del radio de los poros de la membrana. En nuestro caso, para la fracción molar de acetona de 0.4 aparece un aumento pronunciado del contenido de disolvente de la membrana, que no se ve acompañado por un aumento de igual proporción en las dimensiones macroscópicas de la membrana. De hecho, el paso de un contenido de disolvente

de 26.9 a 42.4%, supone un aumento de la longitud de la membrana de 0.975 a 1.000. Esto parece indicar que la resina se ha hinchado, pero que el Teflon que la rodea permanece prácticamente rígido, disminuyendo los intersticios que hay entre la resina y el Teflon. Esto se debe al aumento de volumen que experimentan las partículas de resina que hacen que el radio de poro disminuya para la fracción molar de acetona de 0.4.

Cuando aumenta X_{acet} a partir de ese valor, se observa en la Tabla V.1 que el contenido de disolvente disminuye aunque el radio de poro aumenta. Esta disminución en el hinchado de la resina al ser el permeante menos polar, se traduce en un menor volumen de las partículas de resina y un aumento de la amplitud de los intersticios, lo que implica un aumento del radio de poro. De hecho, el aumento en la permeabilidad hidrodinámica es mayor que el que provocaría el descenso de la viscosidad del permeante, lo que únicamente puede producirse por una elevación del radio de poro de los capilares que supuestamente forman la membrana.

La justificación que hemos dado para los cambios de contenido de disolvente y radio de poro de la membrana, supone que el Teflon prácticamente permanece rígido y no se hincha en ninguna de las mezclas. Esta suposición, queda confirmada por los resultados obtenidos por Tealdo y col. (1981) sobre la permeación e hinchado en mezclas etanol-agua de láminas de Teflon a las que se ha injertado pequeñas cantidades de monómeros de vinil. A Estas membranas se les fijaron grupos iónicos sulfónicos por medio de reacciones de sulfonatación de las láminas

de Teflon. A pesar de los tratamientos a que fueron sometidas dichas láminas, el hinchado era en el caso máximo de aproximadamente un 7% para una mezcla de un 30% de etanol, y tendía a disminuir muy apreciablemente (hasta un 3%) para una mezcla con una proporción de un 90% de alcohol. Por tanto, parece acertado suponer que el Teflon prácticamente permanece rígido. En cuyo caso, únicamente las partículas de resina son las que varían de volumen.

Una vez analizadas las causas que pueden explicar la dependencia de la permeabilidad hidrodinámica con la composición del permeante, vamos a considerar la posibilidad de establecer alguna relación entre el coeficiente L_{11} y la fracción molar de uno de los disolventes.

A la vista de la Figura V.3, resulta claro que no es posible establecer una relación sencilla entre el coeficiente L_{11} y la composición del permeante. Otros autores en cambio si lo han conseguido (Hidalgo-Alvarez y col. 1980, 1982, Srivastava y Abraham 1976, Jain y Tewari 1979, etc.). Posiblemente, el motivo por el cual estos autores si pudieron establecer una relación analítica entre este coeficiente y la composición de la mezcla, es debido a que utilizaron diafragmas porosos de vidrio o de otro material inactivo desde el punto de vista del cambio iónico, que hacen que las interacciones membrana-permeante sean despreciables, y que el factor más importante sea solo la fluidez del permeante.

Pero por otro lado, no deja de ser sorprendente que

incluso con mezclas de acetona-agua o acetona-metanol, Srivastava y Abraham hayan encontrado que el coeficiente L_{11} depende linealmente de la fracción molar de agua o de metanol. Estos autores, explicaban esta dependencia como debida a la variación progresiva y continuada que sufre la viscosidad de la mezcla acetona-agua al pasar de $X_{\text{acet}}=0$ hasta $X_{\text{acet}}=1$. A la vista de los resultados mostrados en las Tablas V.2 y V.6, es obvio que η varía de un forma no-lineal, como también han obtenido otros autores (McAllister 1960, Dizechi y Marshall 1982), y por tanto la única posibilidad de explicación de los resultados obtenidos por estos autores puede venir de las condiciones experimentales de medida o de las posibles impurezas que hubieran podido producirse al hacer las mezclas, ya que, es difícil pensar en una interacción membrana-permeante, puesto que en estos sistemas dichas interacciones son generalmente despreciables.

Sin embargo, esta dependencia lineal entre el coeficiente L_{11} y la composición del permeante ha sido también encontrada por estos autores con mezclas acetona-metanol y agua-metanol, para diafragmas porosos de vidrio Pyrex. Por el contrario, Srivastava y Lal (1980) con mezclas acetona-agua y membranas formadas por compresión mecánica de partículas de óxido de torio (ThO_2), encontraron que la permeabilidad hidrodinámica variaba con la fracción molar de agua de una forma claramente no-lineal. Sin embargo para ninguna de las mezclas llegó a obtenerse un cambio en la tendencia de aumento del coeficiente L_{11} cuando aumentaba la cantidad de acetona, es decir, no apareció ningún punto singular como el encontrado aquí para $X_{\text{acet}}=0.2$. Estos autores concluían que, la dependencia lineal de L_{11}

con X_w se obtiene cuando los cambios en las interacciones entre los componentes de la mezcla y entre la membrana y el permeante son despreciables. En otro trabajo, Srivastava y Lal (1980) estimaron el radio de poro de las membranas de óxido de torio encontrando que, éste disminuía de una manera continuada al aumentar la fracción molar del agua en la mezcla acetona-agua. Esto fue justificado aduciendo que la membrana se hincha al añadir agua a la mezcla, y este hecho provoca una disminución del radio de poro. En consecuencia, la no-linealidad encontrada entre la permeabilidad hidrodinámica y la composición de la mezcla es debida a las interacciones membrana-permeante. Estas interacciones provocan además, cambios en la estructura de la membrana.

No es frecuente que, en los estudios realizados sobre la dependencia del coeficiente L_{11} con la composición de mezclas líquidas, se incluyan los valores de la viscosidad de las mezclas ni del contenido de disolvente o porosidad de las membranas. Esto conlleva el que las causas que dan lugar a una u otra forma de variación de la permeabilidad no se pueden conocer de una manera definitiva.

Al contrario que lo observado por los anteriores autores, Jain y col. (1979) trabajando también con diafragmas porosos de vidrio Pirex, encontraron que para la mezcla etanol-agua, la relación entre el coeficiente L_{11} y la fracción molar de etanol era no-lineal, apareciendo un mínimo en la permeabilidad hidrodinámica para una fracción molar de 0.5. En este caso, el cambio en la tendencia de variación del coeficiente L_{11} era explicado

por las modificaciones estructurales que ocurren en las mezclas etanol-agua. Una variación también no-lineal de la permeabilidad hidrodinámica con la composición, fue obtenida por Singh y Singh (1977) con diafragmas porosos de vidrio y con mezclas metanol-agua, encontrándose un mínimo para el coeficiente L_{11} cuando el contenido de agua en la mezcla era de un 10%. Un resultado similar fué observado por González-Caballero y col. (1982) con diafragmas de vidrio y mezclas metanol-agua, encontrándose un mínimo en la permeabilidad hidrodinámica cuando $X_m = 0.31$.

De igual forma, Hidalgo-Alvarez y col. (1980) encontraron dependencias no-lineales entre L_{11} y la composición, para diafragmas porosos de vidrio y mezclas etanol-agua y 2-propanol-agua, observando un mínimo para las fracciones molares de alcohol de 0.32 y 0.26 respectivamente. Sin embargo, estos autores ajustaron un polinomio de tercer orden a los puntos experimentales de L_{11} frente a X_{alcohol} , y observaron que la fluidez, $1/\eta$, presentaba una variación similar con la fracción molar de alcohol. Lo que confirmaba que, cuando se utilizan membranas inactivas existe una fuerte correlación entre L_{11} y η . En estas membranas es difícil que se puedan producir interacciones membrana-permeante que provocarían cambios estructurales en la propia membrana. En consecuencia, los mínimos observados son debidos a cambios en las interacciones entre los disolventes.

Confirmando explicaciones anteriores, Hidalgo-Alvarez y col. (1982) encontraron también dependencias lineales entre el coeficiente L_{11} y la composición de la mezcla. En este

caso, se usó un diafragma poroso formado con partículas de cuarzo y el permeante fue la mezcla ternaria acetona-2 propanol-agua. Estos autores comprobaron que la fluidez de las mezclas también variaba de una forma lineal con la composición, justificándose así el tipo de variación encontrada para la permeabilidad hidrodinámica.

Hasta este momento, solo hemos mencionado la dependencia que obtienen otros autores para el coeficiente L_{11} con la composición de la mezcla, en membranas que consisten en diafragmas porosos de materiales inactivos. Pero, existen también trabajos en los que se ha estudiado la influencia de la composición del permeante sobre las propiedades de transporte de membranas cambiadoras de iones y, en particular sobre la permeabilidad hidrodinámica de estas membranas. Por ejemplo, Singh y Kumar (1979) estudiaron la permeabilidad hidrodinámica de mezclas metanol-agua y metanol-agua pesada (D_2O), a través de m.c.i. heterogéneas formadas por compresión mecánica de una mezcla de adhesivo y partículas de resina tipo Dowex 1 en la forma Cl^- . Estos autores observaron que, al aumentar la cantidad de agua o de agua pesada en la mezcla (desde 0 hasta un 30% de H_2O ó D_2O) la permeabilidad descendía, resultando que, excepto para la mezcla que contenía un 10% de H_2O ó D_2O , el coeficiente L_{11} era similar para las dos mezclas. Puesto que el agua y el agua pesada tienen viscosidades diferentes, la igualdad del coeficiente L_{11} para las mezclas de un 20 y un 30% de H_2O ó D_2O debe producirse por el desigual hinchado que sufre el cambiador iónico en las dos mezclas, compensándose así la menor fluidez del permeante metanol-agua pesada. Esto supone que el radio de poro de la membrana en la mezcla metanol-agua

debe ser menor que en la mezcla metanol-agua pesada. Estos autores no analizaron cual era el tipo de dependencia de la permeabilidad hidrodinámica con la composición de la mezcla.

Empleando m.c.i. de características similares a las anteriores, pero con partículas de resina tipo Zeokarb 225 en las formas Na^+ , Ba^{2+} y Al^{3+} , Kumar (1979) observó con una mezcla metanol-agua, que la permeabilidad hidrodinámica disminuía al aumentar la fracción molar de agua (entre 0 y 0.5). Este autor obtuvo, en las formas iónicas utilizadas, un descenso del coeficiente L_{11} al incrementarse X_w . Asimismo encontró que la relación entre L_{11} y X_w era claramente no-lineal, aunque no presentaba ningún punto singular. Posteriormente, este mismo autor (Kumar 1980) con la misma mezcla y la misma membrana aunque en la forma H^+ , obtuvo resultados similares para la dependencia entre la permeabilidad hidrodinámica y la fracción molar de agua.

Más recientemente, Shabd y col. (1982) han estudiado la dependencia de la permeabilidad de una m.c.i. heterogénea tipo Dowex 1 en su forma Cl^- , con la composición de la mezcla metanol-agua. Estos autores observaron que el coeficiente L_{11} aumentaba al elevarse la fracción molar de agua de la mezcla, pese a que la viscosidad de ésta también aumentaba. Este resultado es contrario al observado por Singh y Kumar con una membrana similar y también con mezclas metanol-agua, pero estos autores no hacen ningún análisis sobre las causas que pueden explicar el aumento de la permeabilidad cuando el permeante se hace más viscoso. Por otro lado, ni Singh y Kumar, ni Shabd y col.,

suministraron datos sobre el contenido de disolvente o porosidad de las membranas. Así, no puede dilucidarse si la variación de la permeabilidad hidrodinámica con la composición se debe a las interacciones membrana-permeante o permeante-permeante. Si al aumentar el porcentaje de agua en la mezcla aumentara el hinchado de la membrana, entonces se trataría de interacciones membrana-permeante.

En consecuencia, y a la vista de los resultados que se encuentran en la bibliografía, parece que es necesario conocer el contenido de disolvente de la membrana para poder estudiar bien la dependencia de la permeabilidad hidrodinámica con la composición de la mezcla. Estos datos junto con los valores numéricos de la viscosidad del permeante parecen imprescindibles para explicar correctamente, en membranas cambiadoras de iones, el comportamiento del coeficiente L_{11} con la composición. Sin embargo, de los autores citados ninguno ha suministrado resultados del contenido de disolvente o porosidad de la membrana.

En este apartado hemos analizado la variación de la permeabilidad hidrodinámica con la composición de la mezcla acetona-agua, explicando los resultados en base a los datos de viscosidad y, a los resultados de contenido de disolvente y porosidad de la membrana, con esta mezcla.

Dada la complejidad de las interacciones que tienen lugar en nuestro sistema, no ha sido posible el establecer una relación sencilla entre la permeabilidad hidrodinámica y la composición de la mezcla. Además de los cambios que se producen en la interacción acetona-agua, al aumentar

la cantidad de aquella, existen cambios estructurales en el interior de la membrana que se reflejan en modificaciones de las características de hinchado de ésta.

V.3. CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.

Un aspecto importante en la determinación de las propiedades de transporte de una membrana, es su caracterización desde un punto de vista eléctrico. Para ello, es necesario medir la conductancia o conductividad eléctrica de la membrana en las mismas condiciones experimentales en las que se realizan las medidas de potencial de flujo.

En este apartado, vamos a presentar las medidas de conductancia eléctrica, L_{22} , de la membrana utilizada, cuando se encuentra en equilibrio con cada una de las mezclas acetona-agua y con las distintas concentraciones de urea. A continuación, analizaremos la variación del coeficiente L_{22} con la composición del permeante y, si es posible expresaremos mediante alguna relación sencilla la dependencia de la conductancia eléctrica de la membrana con la composición de la mezcla utilizada como permeante.

Los resultados experimentales de medida de la conductancia en las mezclas acetona-agua, cuando la concentración de urea es 0 se muestran en la Tabla V.8, acompañados de los datos de conductividad eléctrica de las propias mezclas.

TABLA V.8

x_{acet}	$L_{22} \cdot 10^6$ (Ω^{-1})	$K \cdot 10^6$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
0	17.2 ± 0.3	1.8 ± 0.1
0.2	15.6 ± 0.2	0.82 ± 0.02
0.4	16.4 ± 0.3	0.66 ± 0.02
0.6	5.9 ± 0.3	0.48 ± 0.02
0.8	1.72 ± 0.03	0.28 ± 0.02
1	0.48 ± 0.02	0.20 ± 0.02

Los valores de la conductividad eléctrica de la membrana en cada mezcla y para las distintas concentraciones de urea, se muestran en la Tabla V.9. Observando las Tablas V.8 y V.9 se puede comprobar que la conductancia eléctrica de la membrana presenta un descenso al aumentar la fracción molar de acetona de la mezcla, con un punto singular para la fracción $X_{\text{acet}}=0.4$. Este punto aparece para todas las concentraciones de urea cuando fijada ésta, se incrementa la proporción de acetona del permeante.

Para una mejor comparación de los valores del coeficiente L_{22} , en la Figura V.4 se muestran los datos numéricos de L_{22} frente a X_{acet} , cuando la concentración de urea es 0 y 10^{-3} M. En el resto de las concentraciones las tendencias son similares. En esta misma Figura aparecen los puntos experimentales de la conductividad eléctrica del permeante a las distintas fracciones molares de acetona, cuando la concentración de urea es nula.

Si tenemos en cuenta que para una membrana formada por n capilares cilíndricos, la conductancia eléctrica se puede expresar como (Rastogi 1969):

$$L_{22} = n\pi r^2 K / l \quad (V.3)$$

si la única contribución eléctrica de la membrana (L_{22}) es debida al permeante (K), entonces es probable que el coeficiente L_{22} y K varíen de la misma forma. Viendo la Figura V.4, es claro que esta analogía se rompe de una manera brusca para una fracción molar de acetona de 0.4, y se puede comprobar en la Tabla V.9 que

TABLA V.9

C(M)	x_{acetona}					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
10^{-5}	14.3 ± 0.2	10.8 ± 0.1	16.4 ± 0.3	6.3 ± 0.4	1.82 ± 0.03	0.40 ± 0.02
10^{-4}	20.4 ± 0.4	14.7 ± 0.2	22.2 ± 0.5	6.3 ± 0.4	2.94 ± 0.09	0.36 ± 0.01
10^{-3}	21.3 ± 0.4	14.9 ± 0.2	22.7 ± 0.5	5.0 ± 0.2	2.17 ± 0.05	0.95 ± 0.05
10^{-2}	23.8 ± 0.6	16.4 ± 0.3	29.4 ± 0.9	5.6 ± 0.3	2.33 ± 0.05	1.00 ± 0.05
10^{-1}	18.5 ± 0.3	11.8 ± 0.1	16.4 ± 0.3	5.6 ± 0.3	4.6 ± 0.2	
$5 \cdot 10^{-1}$					12.7 ± 0.2	
1	28.6 ± 0.8	11.8 ± 0.1	17.0 ± 0.3	17.9 ± 0.3		

NOTA.- Conductancia eléctrica de la membrana, $L_{22} \cdot 10^6$ (Ω^{-1}).

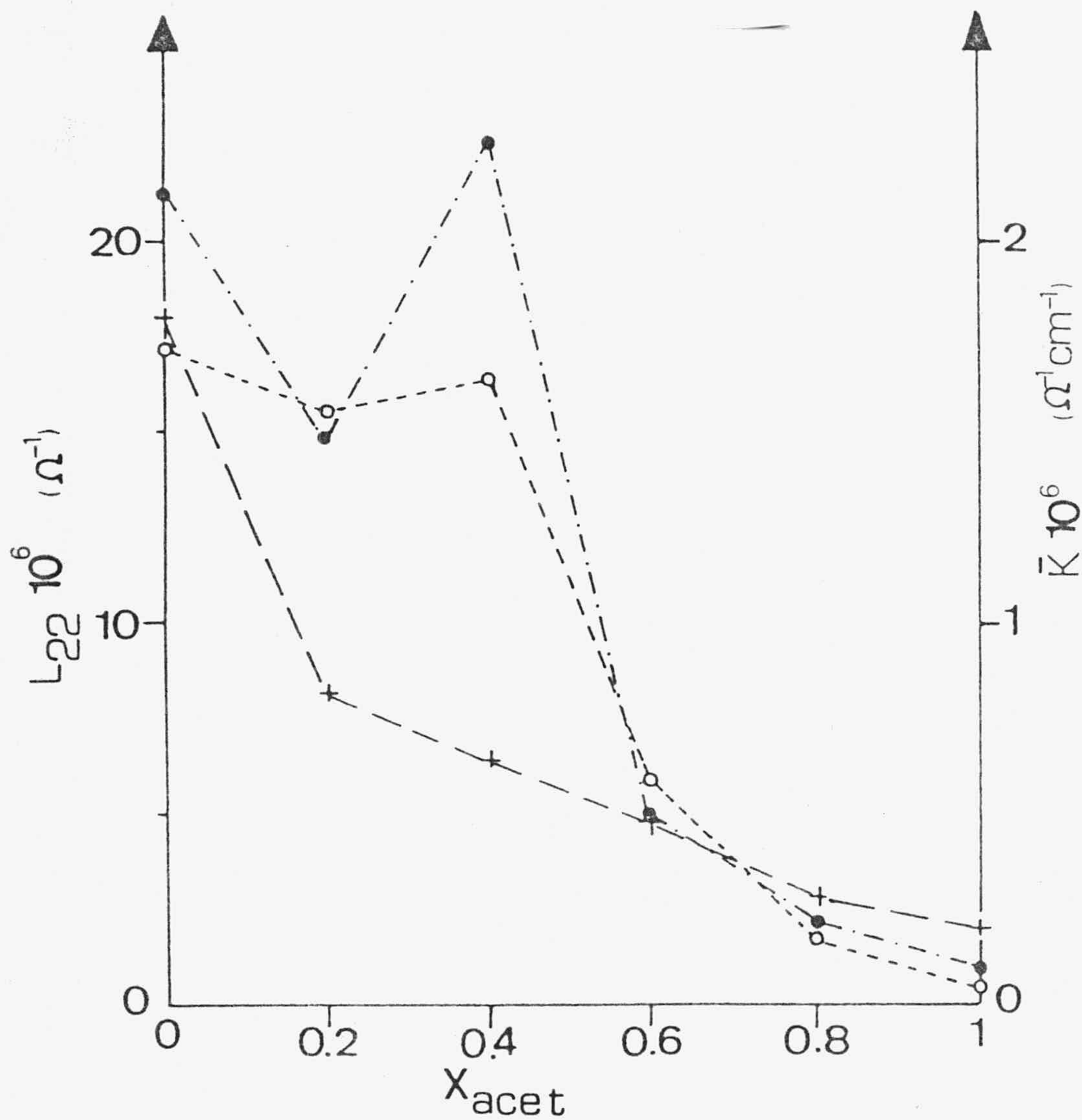


FIGURA V.4.- Conductancia de la membrana respecto de la fracción molar de acetona, para concentraciones de urea cero (o) y 10^{-3} M (•). Conductividad eléctrica del permeante sin urea (+).

ocurre lo mismo para todas las concentraciones de urea. Por tanto, mientras para las otras mezclas la conductividad del permeante es fundamental en la conductancia eléctrica de la membrana, para la mezcla $X_{\text{acet}}=0.4$ esto no es así. En principio, era de esperar que el coeficiente L_{22} disminuyera continuamente, puesto que el contenido iónico de la disolución que hay dentro de los poros de la membrana disminuye. Cuando se añade acetona ($D=21.4$) al agua ($D=80.1$) el cambiador iónico tiene más dificultades para disociarse. De hecho, Srivastava y Lal (1980, 1981) con membranas de óxido de torio observaron que la conductancia eléctrica de la membrana disminuye al aumentar la proporción de acetona en una mezcla acetona-agua. Asimismo, el coeficiente L_{22} de esta membrana disminuye también al aumentar la proporción de dimetilformamida en las mezclas binarias de éste componente y el agua. Igual tendencia de disminución de la conductancia eléctrica de la membrana, fue observada por Kumar (1980) con membranas Zeokarb 225, al incrementarse la cantidad de etanol en la mezcla etanol-agua, y también por Rastogi y col. (1977) para membranas Zeokarb 226 en las formas iónicas H^+ , Na^+ y Ba^+ , al elevarse la proporción de metanol en la mezcla acuosa de éste.

Con igual mezcla aunque, con membranas de vidrio, González-Caballero y col. (1982) encontraron que el coeficiente L_{22} disminuía de una forma continuada al aumentar la proporción de metanol. Este resultado coincidía con la disminución que se observaba en la conductividad específica de la mezcla.

A la vista de los resultados obtenidos para el coeficiente

L_{22} , parece que el descenso en el contenido iónico del permeante cuando aumenta la proporción de acetona, lo que se traduce en una disminución de la conductividad, no produce un descenso de la conductancia de la membrana cuando la fracción molar de acetona es 0.4.

Otros autores, trabajando con mezclas de disolventes y membranas cambiadoras de iones, han encontrado resultados también anormales en los que la conductancia eléctrica de la membrana no variaba de la forma esperada. Por ejemplo, Singh y Kumar (1979) utilizando m.c.i. heterogéneas tipo Dowex 1 en forma Cl^- , encontraron que la conductancia eléctrica de su membrana primero aumentaba para después disminuir cuando se añadía agua o agua pesada al metanol. Así, para una proporción del 10% de H_2O ó D_2O , el coeficiente L_{22} presentaba un máximo. Midiendo la conductividad del permeante estos autores observaron que, para la mezcla metanol-agua pesada, K presentaba efectivamente un máximo para un 10% de D_2O , lo que explicaba la variación de L_{22} , pero en cambio, ese máximo de la conductividad de la mezcla no aparecía para el metanol-agua. Este diferente comportamiento entre una y otra mezcla se explicaba considerando el diferente carácter eléctrico de la interfase debido a la desigual adsorción de iones y dipolos del permeante sobre la superficie de la membrana.

De igual forma, Singh y Shabd (1979) utilizando membranas tipo Ambertile IRC 50 en mezclas metanol-agua, encontraron que la resistencia de la membrana presentaba una brusca elevación cuando se añadía agua al permeante, para una fracción molar de agua de 0.27. Esta tendencia no se correspondía con los datos de conductividad eléctrica de la

mezcla que variaban de una forma continua. Estos autores no justificaron de una manera explícita este tipo de variación aunque, hacen alusión a una fuerte interacción entre el metanol y el agua que provocaría un cambio en las características de hinchado de la membrana.

En consecuencia, las tendencias de variación anormales del coeficiente L_{22} son explicadas por un cambio en la interacción entre los componentes de la mezcla y de éstos con la membrana, pero en ningún caso se explicaban esos cambios en las interacciones.

A continuación, nos proponemos analizar los cambios que tienen lugar en la interfase membrana-permeante y que pueden explicar los resultados observados para la variación de la conductancia eléctrica de la membrana con la composición de la mezcla.

En general, desde un punto de vista teórico, los disolventes se pueden clasificar en dos grupos (Helfferich 1962). Los disolventes del primer grupo, como el agua, se disocian parcialmente y forman aniones y cationes que pueden participar en el cambio iónico. Los disolventes del segundo grupo no forman aniones y, un caso típico es la acetona. Aunque los procesos de cambio iónico en disolventes del segundo grupo obedecen las mismas reglas que en medio acuoso, presentan algunas peculiaridades. Por ejemplo, los electrolitos se disocian más fuertemente en agua que en acetona, dado que la constante dieléctrica de ésta es más baja. Como consecuencia, la selectividad (exclusión Donnan) es menor y el cambio iónico viene acompañado por una pronunciada absorción de electrolito. Por otro lado,

el equilibrio en sistemas con acetona como disolvente se ve muy afectado por la presencia de agua que puede formarse durante el proceso (por ejemplo, por reacción de una base disuelta con una resina en forma H^+). El agua se acumula en la resina e incluso, pequeñas cantidades de ésta pueden afectar profundamente la conducta del sistema.

Por tanto, como se ha observado suficientemente en este capítulo, cuando se mezclan acetona y agua pueden producirse complicaciones debido a los cambios que tienen lugar en las interacciones entre los dos disolventes. Estos cambios, que ya fueron analizados en el apartado V.1, se producen porque al pasar de una fracción molar de acetona de 0.2 a 0.4, los enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua y de acetona disminuyen, apareciendo posibles uniones entre las propias moléculas de acetona por enlaces tipo Van der Waals, que son más débiles. En conjunto, cabe pensar que para $X_{acet}=0.4$ la disociación de los grupos iónicos de la membrana sería menor que para $X_{acet}=0.2$, pero debido al brusco descenso de los enlaces tipo hidrógeno, una mayor cantidad de moléculas de agua quedan libres, que es preferentemente absorbida por las partículas de resina. Esto mejora la disociación de los grupos iónicos con relación a la fracción molar 0.2, y mejorando así la conductancia eléctrica de la membrana en esa mezcla.

Para la fracción molar de acetona de 0.6 ($X_{acet}=0.6$) el número de moléculas de agua es menor y la disociación del cambiador iónico será menor, volviendo a ser normal el comportamiento de la conductancia eléctrica de la membrana.

Una vez analizada la tendencia de variación del coeficiente L_{22} respecto de la composición del permeante, vamos a intentar, si es posible, establecer alguna relación entre L_{22} y X_{acet} . A la vista de la Figura V.4 y de la Tabla V.9, es claro que no es posible establecer una relación sencilla entre el coeficiente L_{22} y la composición de la mezcla. Otros autores en cambio, si han llegado a establecer algún tipo de relación. Por ejemplo, Jain y Tewari (1979) obtuvieron una relación lineal entre L_{22} y la fracción molar de los componentes, para mezclas acetona-etanol y etilmetilketona-etanol y membranas de vidrio Pirex. Srivastava y Abraham (1976), también con membranas de vidrio Pirex, encontraron una relación hiperbólica entre L_{22} y la composición para mezclas acetona-agua, mientras que los mismos autores con mezclas acetona-etanol encontraron que L_{22} se podía expresar por un polinomio de segundo grado en X_{met} . También con membranas de vidrio pero con mezclas etanol-agua, Jain y col. (1979) obtuvieron una dependencia de segundo grado entre L_{22} y X_{etanol} . Igual dependencia obtuvieron Hidalgo-Alvarez y col. (1982) con diafragmas porosos de vidrio Pirex y, mezclas etanol-agua y 2 propanol-agua. Estos autores también comprobaron que la conductividad eléctrica del permeante dependía de igual forma con la composición de las mezclas, lo que supone una confirmación de la validez de la ecuación (V.3). En las membranas anteriores los cambios en la interacción membrana-permeante son débiles.

Estos mismos autores, con mezclas ternarias encontraron una dependencia lineal entre el coeficiente L_{22} y la fracción molar de isopropílico. Al igual que con mezclas binarias, estos autores observaron que la conductividad

eléctrica del permeante dependía de la composición en igual manera que la conductancia de la membrana.

Otros autores, que ya hemos mencionado, han estudiado la variación de L_{22} con la composición de la mezcla en m.c.i. con diferentes características. En ningún caso, se ha conseguido establecer una relación entre L_{22} y la composición de la mezcla, ya que, en este tipo de membranas las interacciones membrana-permeante son fundamentales y, su comportamiento con la composición resulta difícil de predecir.

En el caso de la membrana utilizada en este capítulo, el fuerte cambio en la interacción membrana-permeante para una fracción molar de acetona de 0.4, es lo que dificulta la obtención de algún tipo de relación entre la conductancia eléctrica de la membrana y la composición de la mezcla acetona-agua.

Una vez discutida la variación del coeficiente L_{22} con la fracción molar de acetona, vamos a analizar la influencia de la concentración de urea. En general, puede observarse (Tabla V.9) que existe un aumento del coeficiente L_{22} a altas concentraciones. No existe ninguna tendencia de variación entre L_{22} y la concentración de las disoluciones diluidas. Para estas disoluciones L_{22} es prácticamente independiente de la concentración de urea.

Por lo general, el incremento de concentración de electrolito supone una elevación de la conductividad eléctrica de la disolución, lo que provoca una subida de la

conductancia de la membrana, como ya se vió en el apartado III.2 para las disoluciones de NaOH. En el caso ahora considerado, la urea es un electrolito muy débil y no influye apreciablemente en la conductancia de las membranas. Solo cuando la concentración es alta, se deja notar su efecto sobre el coeficiente L_{22} , pues a pesar de no ser un electrolito fuerte, el número de iones en el interior de la membrana aumenta.

V.4. INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL PERMEANTE SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROCINETICO DE LA MEMBRANA.

En este apartado, pretendemos analizar el comportamiento electrocinético de nuestra membrana cambiadora de iones cuando se modifica la composición del permeante, bien porque la fracción molar de los disolventes varíe, o bien porque la concentración de urea se modifique.

Puesto que en el capítulo IV se comprobó que todas las membranas formadas verificaban las relaciones de Saxén, incluida una membrana de las mismas características que la utilizada en esta serie de medidas, hemos optado por determinar el coeficiente de acoplamiento mediante medidas de potencial de flujo, sin realizar para ninguno de los permeantes medidas de electroósmosis. Además, en el apartado IV.2 (A y B) se observó que en determinadas circunstancias experimentales, se pueden encontrar comportamientos anormales que no aparecen en las medidas de potencial de flujo. Por todo esto, se ha elegido esta última

técnica para estudiar la influencia de la composición del permeante sobre las propiedades electrocinéticas de la membrana.

Al igual que se hizo con las membranas utilizadas anteriormente, en este caso se comprobó que el potencial de flujo generado por el paso de líquido a través de la membrana era independiente de la dirección de flujo. Esto nos asegura el carácter simétrico de la membrana y, como consecuencia, el carácter escalar del coeficiente de acoplamiento L_{21} .

Con vistas a analizar la relación que existe entre el potencial de flujo y la presión aplicada, en la Figura V.5 se han representado los puntos experimentales del potencial, $\Delta\phi_s$, frente a la diferencia de presión, ΔP , para algunas de las mezclas puras, es decir, cuando la concentración de urea es cero. En la Figura V.5 se han representado los puntos experimentales de las fracciones molares de acetona 0, 0.2 y 0.4. Mientras que, dado el diferente valor de los potenciales y las no-linealidades obtenidas, no se incluyen los valores de $(\Delta\phi_s)$ para las mezclas de composición $X_{\text{acet}}=0.6, 0.8$ y 1. En esta Figura puede observarse que para las tres primeras mezclas la relación entre $\Delta\phi_s$ y ΔP es lineal. Por el contrario, para la fracción $X_{\text{acet}}=0.6$ la linealidad comienza a perderse, y para las fracciones 0.8 y 1, la relación entre el potencial y la diferencia de presión es claramente no-lineal..

Para una mejor comprobación de esta pérdida de la linealidad, en la Figura V.6 se ha representado el cociente $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ frente a ΔP , para las mezclas acetona-agua, $X_{\text{acet}}=0, 0.6,$

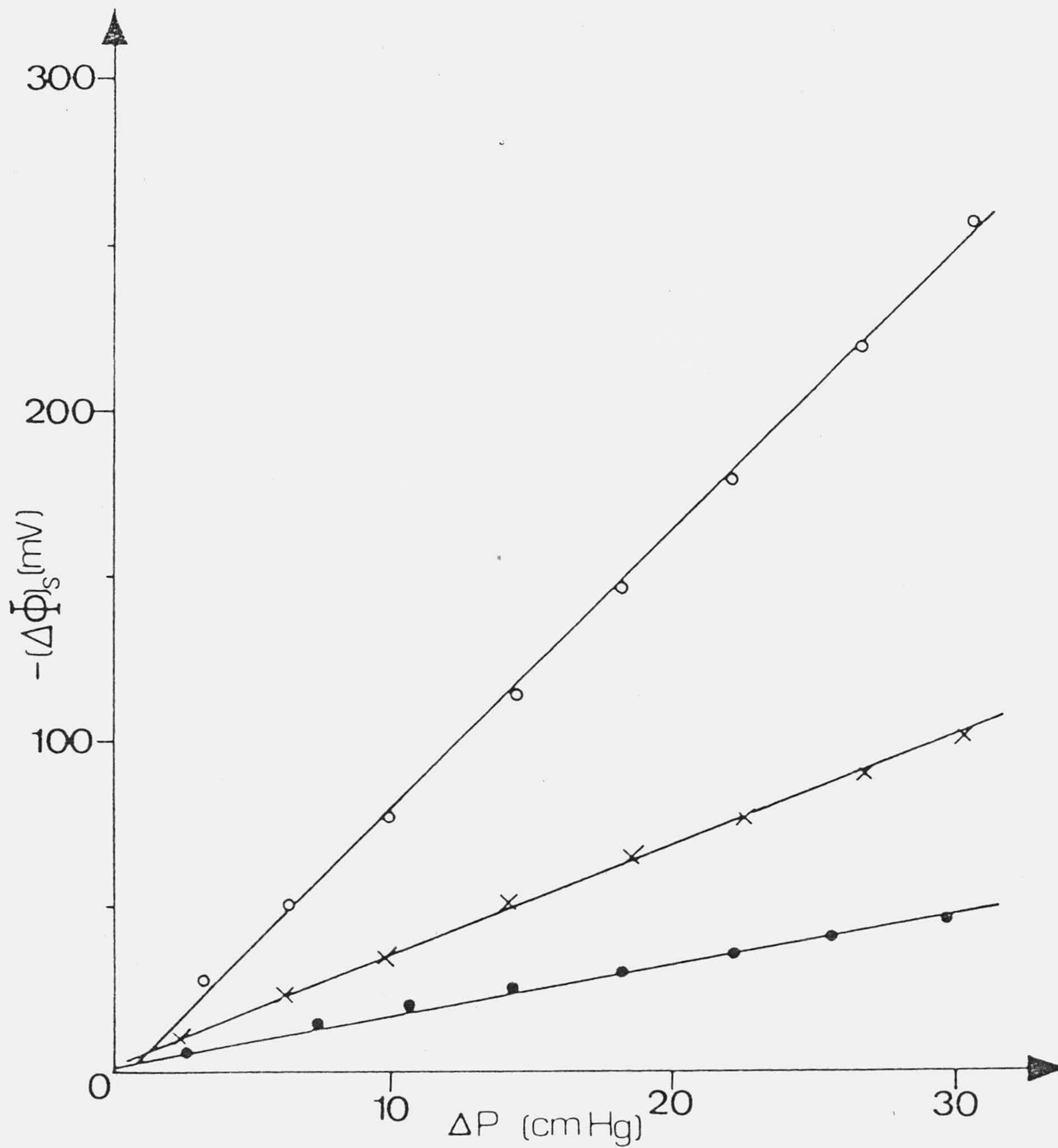


FIGURA V.5.- Potencial de flujo respecto de la presión aplicada para mezclas: $X_{acet}=0$, o; $X_{acet}=0.2$, •; $X_{acet}=0.4$, x.

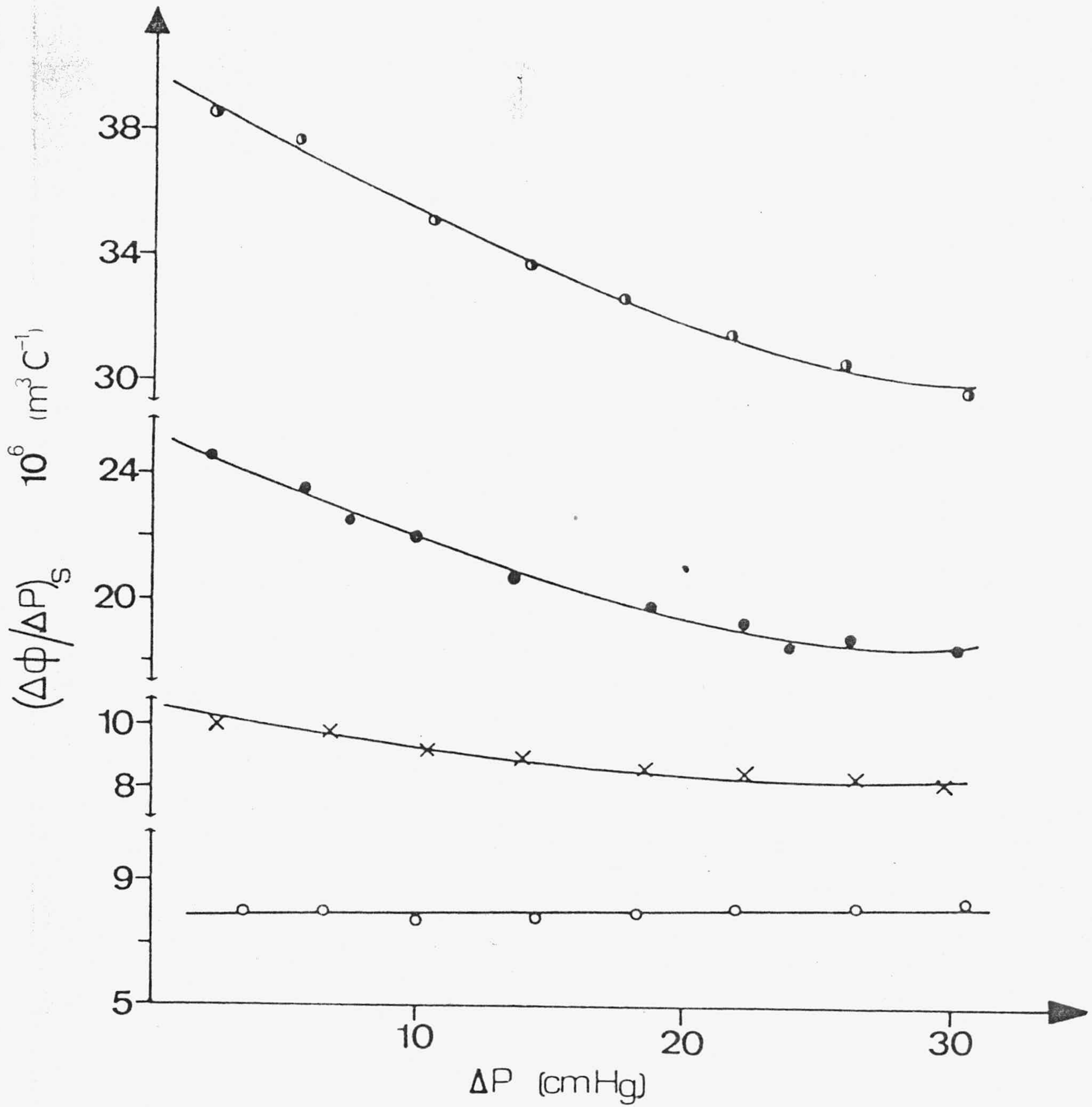


FIGURA V.6.- Cociente $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$, respecto de la presión aplicada para las mezclas: $X_{\text{acet}}=0$, o; $X_{\text{acet}}=0.6$, x; $X_{\text{acet}}=0.8$, ●; $X_{\text{acet}}=1$, ○.

0.8 y 1, cuando la concentración de urea es cero. En esta Figura queda claro que, para las mezclas 0.8 y 1 el potencial de flujo es no-lineal, mientras que para $X_{\text{acet}}=0$, $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ es constante frente a ΔP .

Otros autores han obtenido relaciones no-lineales para el potencial de flujo, tanto para membranas no cargadas (Hidalgo-Alvarez y col. 1981, Van Wageningen y col. 1980, Rutgers y col. 1957), como para membranas cambiadoras de iones (Rastogi y col. 1977, 1981).

La no-linealidad en los procesos electrocinéticos, y especialmente para el flujo electroosmótico, ha sido puesta en duda por algunos investigadores. Así, los efectos no-lineales que se observaron en experiencias de electroósmosis, fueron atribuidos a la polarización de los electrodos (Lorentz 1953), o al efecto disociador del campo (Onsager 1934, Haderman y col. 1974). Dentro de estas anomalías, que no se pueden considerar como debidas a un comportamiento electrocinético, se encuentran las experiencias del apartado IV.2 (A) que ya analizamos anteriormente.

Sin embargo, otros autores observaron pérdidas de la linealidad que sí fueron atribuidas a un comportamiento electrocinético del sistema (Rastogi y col. 1977, Srivastava y Lal 1980, Kumar 1980, Hidalgo-Alvarez y col. 1981, Shabd y col. 1982). Aunque es necesario precisar que las razones concretas por las cuales aparece la no-linealidad, están lejos de ser claramente entendidas (Singh y Kumar 1979), Rastogi y Shabd (1977) han demostrado que la no-linealidad del flujo electroosmótico respecto a

la diferencia de potencial, se origina como consecuencia de los cambios en la orientación de los dipolos adsorbidos de la doble capa eléctrica cuando se aplica un potencial eléctrico. De hecho, basándose en este razonamiento, los autores antes mencionados han explicado satisfactoriamente la diferencia en la conducta electrocinética de m.c.i. débil y fuertemente cargadas, y de diafragmas porosos no-cargados.

La no-linealidad que tiene lugar con el potencial de flujo podría explicarse por un mecanismo similar al empleado por Rastogi y Shabd para flujo electroosmótico solo que, ahora la diferencia de presión aplicada sería la responsable de los cambios en la orientación dipolar en la doble capa. Otros autores (Rutgers y col. 1957, Boumans 1957, Van Wagenen y col. 1980) han atribuido la pérdida de la linealidad, en experiencias de potencial de flujo, a una transición de flujo laminar a turbulento como consecuencia del incremento de la presión aplicada. Sin embargo, Horn y Onoda (1977) encontraron que la razón $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ permanecía invariable incluso cuando el flujo de permeante a través del lecho poroso era no-lineal, lo que sugiere que la distribución de densidad de carga no cambia con la presión (estos investigadores emplearon presiones máximas de solo 4 cmHg).

Ravina y Zaslavski (1968) indican que las razones que explican la no-linealidad en los procesos electrocinéticos son: 1º) para capilares finos se encuentra que la ecuación no-homogénea del flujo o los efectos no-lineales, son probablemente un resultado de la variación de la viscosidad del líquido (efecto electroviscoso); 2º) observaciones

experimentales indican que los acoplamientos entre capilares, en un diafragma poroso, en serie y en paralelo, o el valor promediado del flujo sobre un medio no-uniforme, no puede ser la única razón para explicar los efectos no-lineales, ya que un capilar recto y uniforme muestra también efectos no-lineales, y ninguna de las anteriores explicaciones justifican este comportamiento; 3º) un tercer tipo de efectos no-lineales se pueden justificar considerando la no-uniformidad de las fuerzas termodinámicas; y 4º) la no-uniformidad de la constante dieléctrica D puede también ser causa de no-linealidades.

Estos autores concluyeron que existen datos, en un amplio rango de experimentos, que indican que los fenómenos electrocinéticos son no-lineales.

Para explicar la no-linealidad observada en experiencias de fenómenos electrocinéticos, Rastogi (1969) ha demostrado que para un sistema markoffiano, los flujos de masa, J_V , y de carga, I , pueden describirse como funciones de las fuerzas generalizadas, X_1, X_2, \dots y del factor estructural G , es decir:

$$J_V = f(X_1, X_2, \dots, G) \quad (V.4)$$

$$I = f(X_1, X_2, \dots, G) \quad (V.5)$$

Si el factor estructural G se mantiene constante, se puede escribir para un sistema en donde solo actúan dos fuerzas que:

$$J_V = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{111}X_1^2 + L_{112}X_1X_2 + L_{122}X_2^2 \dots \quad (V.6)$$

$$I = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{211}X_1^2 + L_{212}X_1X_2 + L_{222}X_2^2 + \dots \quad (V.7)$$

Según estas ecuaciones, si la geometría del poro permanece invariable, los flujos de volumen y de carga eléctrica dependen solo del gradiente de presión y de potencial eléctrico.

Si tenemos en cuenta que las fuerzas X_1 y X_2 de las ecuaciones (V.6) y (V.7) son, en el caso que estudiamos, la diferencia de presión ΔP , y la diferencia de potencial eléctrico $\Delta\phi$, resulta:

$$J_V = L_{11}\Delta P + L_{12}\Delta\phi + L_{111}(\Delta P)^2 + L_{112}\Delta P\Delta\phi + L_{122}(\Delta\phi)^2 \dots \quad (V.8)$$

$$I = L_{21}\Delta P + L_{22}\Delta\phi + L_{211}(\Delta P)^2 + L_{212}\Delta P\Delta\phi + L_{222}(\Delta\phi)^2 \dots \quad (V.9)$$

Para el caso particular que aquí nos ocupa, potenciales eléctricos generados por el paso de líquido causado por un gradiente de presión, emplearemos la ecuación (V.9). Dado el amplio rango de validez de la ley de Ohm, despreciaremos los términos en $(\Delta\phi)^2$ y superiores. De esta forma, si en la ecuación (V.9) hacemos $I=0$, podemos expresar el cociente $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ de la siguiente manera:

$$(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} = -(L_{21}/L_{22}) - (L_{211}/L_{22})\Delta P - (L_{212}/L_{22})\Delta\phi \quad (V.10)$$

La validez de esta ecuación ha sido comprobada por Rastogi y col. (1977, 1981) y por Hidalgo-Alvarez y col. (1981).

Los datos experimentales de $\Delta\phi$ y ΔP , se han ajustado según el método de mínimos cuadrados multivariable, que nos

suministra el valor numérico de los coeficientes de primer y segundo orden. Para realizar estos cálculos numéricos se han utilizado las subrutinas BECOVM, RLMUL y BDTRGI de la librería I.M.S.L., DP. REV.9.LB. Este procedimiento se ha utilizado con todas las mezclas y cada una de las concentraciones de urea, aunque como era de esperar a la vista de la Figura V.6, solo a partir de la fracción molar de acetona 0.6, los coeficientes de segundo orden (L_{211} y L_{212}) resultan significativos. En las Tablas V.10 y V.11 se muestran los valores del potencial de flujo para las mezclas puras y las distintas concentraciones de urea.

Debe destacarse que para las fracciones molares de acetona 0, 0.2 y 0.4 el cociente $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ se obtiene por un ajuste lineal entre los datos de diferencia de potencial y presión, resultado en todos los casos un coeficiente de correlación mayor que 0.99. Para las mezclas restantes, los valores que aparecen en dichas Tablas coinciden con la ordenada en el origen de las curvas resultantes entre $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ y ΔP . Obviamente, para las tres primeras mezclas la ordenada en el origen de estas curvas prácticamente coincide con la pendiente de las rectas $\Delta\phi$ frente ΔP .

Los valores numéricos de los coeficientes fenomenológicos L_{21} correspondientes a las mezclas puras se muestran en la Tabla V.10, mientras los correspondientes a cada mezcla acetona-agua con distintas concentraciones de urea se muestran en la Tabla V.12.

Por otro lado, los valores numéricos de los coeficientes fenomenológicos de segundo orden, L_{211} y L_{212} , se muestran en las Tablas V.13 y V.14 respectivamente, para las mezclas

TABLA V.10

x_{acet}	$(\Delta\phi/\Delta P) \cdot 10^6$ (m ³ /C)	$-\zeta_{\text{sm}}$ (mV)	$-\zeta_{\text{c}}$ (mV)	$L_{21} \cdot 10^{11}$ (m ³ /Vs)
0	6.3±0.1	1.93	29.4	10.9±0.2
0.2	1.11±0.03	0.36	10.9	1.73±0.04
0.4	2.48±0.03	0.60	24.0	4.06±0.05
0.6	5.97±0.09	0.78	15.3	3.52±0.05
0.8	13.4±0.3	0.77	7.53	2.31±0.05
1	30.0±0.3	1.29	4.95	1.44±0.01

TABLA V.11

C (M)	X_{acetona}					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
10^{-5}	2.72 ± 0.05	2.20 ± 0.02	2.64 ± 0.02	6.16 ± 0.02	14.20 ± 0.05	28.7 ± 0.7
10^{-4}	2.22 ± 0.08	1.63 ± 0.02	2.70 ± 0.07	6.20 ± 0.02	10.4 ± 0.1	29.1 ± 0.5
10^{-3}	1.69 ± 0.03	1.85 ± 0.05	2.41 ± 0.04	6.31 ± 0.04	14.3 ± 0.4	15.9 ± 0.2
10^{-2}	1.65 ± 0.03	1.77 ± 0.02	1.98 ± 0.02	6.86 ± 0.07	14.4 ± 0.2	17.1 ± 0.2
10^{-1}	1.32 ± 0.03	1.56 ± 0.03	2.73 ± 0.09	10.98 ± 0.24	11.03 ± 0.06	
$5 \cdot 10^{-1}$					11.6 ± 1.1	
1	0.85 ± 0.03	1.15 ± 0.02	2.83 ± 0.08	5.33 ± 0.06		

NOTA.- Potencial de flujo, $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{C}$.

TABLA V.12

C(M)	X_{acetona}					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
10^{-5}	3.90 ± 0.08	2.37 ± 0.03	4.32 ± 0.04	3.85 ± 0.01	2.58 ± 0.01	1.14 ± 0.03
10^{-4}	4.53 ± 0.02	2.39 ± 0.04	6.0 ± 0.2	3.87 ± 0.01	3.05 ± 0.02	1.05 ± 0.02
10^{-3}	3.59 ± 0.05	2.76 ± 0.07	5.47 ± 0.09	3.12 ± 0.02	3.11 ± 0.08	1.51 ± 0.02
10^{-2}	3.93 ± 0.06	2.91 ± 0.04	5.81 ± 0.06	3.83 ± 0.05	3.38 ± 0.04	1.72 ± 0.02
10^{-1}	2.44 ± 0.07	1.84 ± 0.04	4.5 ± 0.2	6.1 ± 0.1	5.02 ± 0.04	
$5 \cdot 10^{-1}$					14.8 ± 1.4	
1	2.43 ± 0.07	1.35 ± 0.02	4.8 ± 0.1	9.5 ± 0.1		

NOTA.- Coeficiente fenomenológico de acoplamiento, $L_{21} \cdot 10^{11} \text{ m}^3/\text{Vs}$.

de $X_{\text{acet}}=0.6, 0.8$ y 1, a las distintas concentraciones de urea empleadas (incluidas las mezclas puras, es decir, concentración de urea cero). Puede observarse en estas Tablas, que para la fracción molar 0.6, hay dos casos en los que estos coeficientes de segundo orden no aparecen, pues los valores numéricos no eran significativos. Esto nos indica que estamos aún en una mezcla, en la cual, la no-linealidad no es todavía definitiva. Incluso, para la mezcla $X_{\text{acet}}=0.8$, aparecen algunos casos en los que estos coeficientes tienen una significación relativa.

En consecuencia, hemos observado que la no-linealidad en las medidas de potencial de flujo aparece, para nuestros sistemas, cuando la proporción de acetona en el permeante es alta. Este comportamiento concuerda con los resultados observados por Hidalgo-Alvarez y col. (1981), que encontraron que el intervalo de linealidad para el potencial de flujo es mayor cuanto más alta es la viscosidad del permeante. En nuestro caso, al ser la acetona menos viscosa que el agua, el intervalo de linealidad debe ser más pequeño para fracciones de acetona más altas, como se ha encontrado experimentalmente.

En la Tabla V.13, se puede ver que el coeficiente L_{211} tiende a disminuir cuando aumenta la fracción molar de acetona, aunque esto no ocurre para todas las concentraciones de urea. Estos resultados no coinciden con la tendencia encontrada por Rastogi y col. (1977) que observaron que para membranas Zeokarb 225 en la forma H^+ , el coeficiente L_{211} mostraba una tendencia de aumento cuando se eleva la proporción de metanol en la mezcla acuosa. Estos autores encontraron que para esta membrana el coeficiente era del orden de



TABLA V.13

C (M)	X_{acetona}		
	0.6	0.8	1
0	$(-1.7 \pm 0.7) 10^{-15}$	$(-5.3 \pm 1.8) 10^{-16}$	$(-0.89 \pm 0.50) 10^{-16}$
10^{-5}	$(1.4 \pm 0.3) 10^{-15}$	$(2.6 \pm 0.6) 10^{-16}$	$(-4.1 \pm 2.0) 10^{-16}$
10^{-4}	$(1.43 \pm 0.25) 10^{-15}$	$(5.5 \pm 1.6) 10^{-16}$	$(-5.3 \pm 1.3) 10^{-16}$
10^{-3}		$(8.0 \pm 2.8) 10^{-16}$	$(-5.1 \pm 0.9) 10^{-16}$
10^{-2}	$(0.82 \pm 0.43) 10^{-15}$	$(-10.6 \pm 2.0) 10^{-16}$	$(-5.9 \pm 1.6) 10^{-16}$
10^{-1}		$(-15.6 \pm 4.4) 10^{-15}$	

NOTA.- Coeficiente fenomenológico de segundo orden
 L_{211} en $m^4 A/N^2$.

TABLA V.14

C(M)	X_{acetona}		
	0.6	0.8	1
0	$(-3.2 \pm 1.2) 10^{-10}$	$(-5.6 \pm 1.3) 10^{-11}$	$(-0.82 \pm 0.23) 10^{-11}$
10^{-5}	$(2.2 \pm 0.6) 10^{-10}$	$(1.46 \pm 0.45) 10^{-11}$	$(-2.0 \pm 0.9) 10^{-11}$
10^{-4}	$(2.3 \pm 0.4) 10^{-10}$	$(5.0 \pm 1.7) 10^{-11}$	$(-2.5 \pm 0.6) 10^{-11}$
10^{-3}		$(-10 \pm 3) 10^{-11}$	$(-4.6 \pm 0.8) 10^{-11}$
10^{-2}	$(1.17 \pm 0.67) 10^{-10}$	$(-11 \pm 2) 10^{-11}$	$(-4.8 \pm 1.2) 10^{-11}$
10^{-1}	$(-1.4 \pm 0.6) 10^{-10}$	$(-3.4 \pm 2.0) 10^{-11}$	
$5 \cdot 10^{-1}$		$(-31 \pm 8) 10^{-10}$	

NOTA.- Coeficiente fenomenológico de segundo orden
 L_{212} en $m^2 A/NV$.

$10^{-15} \text{ m}^4 \text{ A/N}^2$. Posteriormente, con esta misma membrana pero en la forma Na^+ , Rastogi y col. (1981) encontraron que el coeficiente L_{211} tenía también un orden de magnitud de $10^{-15} \text{ m}^4 \text{ A/N}^2$. Para esta forma iónica, el coeficiente no mostró ninguna tendencia de variación clara con la fracción molar de metanol, al contrario de lo que se observó para la misma membrana, pero en la forma H^+ .

Empleando diafragmas de vidrio Pirex, Hidalgo-Alvarez y col. (1981) encontraron que el coeficiente de segundo orden L_{211} era también del orden de $10^{-15} \text{ m}^4 \text{ A/N}^2$. Estos autores utilizaron como permeantes agua, metanol, etanol y 2-propanol, y estudiaron la influencia del espesor del diafragma y del tamaño de partícula sobre este coeficiente, obteniendo que era mayor cuanto menor era el espesor y mayor el tamaño de la partículas que formaban el diafragma.

Por otro lado, en la Tabla V.13 no se observa una variación definida del coeficiente L_{211} con la concentración de urea. Así, puede comprobarse que para una misma mezcla, el coeficiente a veces resulta positivo o negativo, sin seguir una tendencia fija. Por tanto, la concentración de urea no muestra ningún tipo de influencias sobre el coeficiente L_{211} , aunque a las mayores concentraciones, en valor absoluto L_{211} parece ser mayor.

En las Tablas V.13 y V.14 se observa que el coeficiente L_{211} es varios órdenes de valor más pequeño que L_{212} . Esta tendencia coincide con las encontradas por Rastogi y col., y por Hidalgo-Alvarez y col., para los mismos coeficientes. En nuestro caso, el orden de magnitud del coeficiente L_{212} , 10^{-10} ó $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ A/NV}$, coincide con los

obtenidos por los citados autores. En la Tabla V.14 se puede observar que este coeficiente no presenta ninguna tendencia de variación con la fracción molar de acetona, aunque de una manera muy general se podría decir que tiende a descender al aumentar la cantidad de acetona. Rastogi y col., también observaron que este coeficiente muestra una tendencia alternante con la fracción molar de metanol, obteniéndose que cuando el permeante se acercaba al 100% de metanol, el coeficiente L_{212} disminuía de valor.

Al igual que ocurría con el coeficiente L_{211} , el coeficiente L_{212} no muestra ninguna tendencia de variación con la concentración de urea. Solo a concentraciones muy elevadas, parece encontrarse una fuerte elevación del coeficiente de segundo orden L_{212} .

Hasta aquí hemos calculado los coeficientes fenomenológicos de segundo orden, pero no hemos analizado la causa de aparición de la no-linealidad para las mezclas de mayor contenido de acetona. Tampoco hemos considerado el significado físico de los coeficientes de 2º orden.

En general, la no-linealidad en experiencias de potencial de flujo se ha asociado con la aparición de flujo turbulento, aunque existen trabajos en los que a pesar de que se produce la transición de un régimen a otro, la relación se ha mantenido lineal. Por ejemplo, Bocquet y col. (1956) observaron que el cociente $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ permanecía constante para tubos de diferentes materiales y radios, cuando el número de Reynolds variaba entre 10^2 y 10^4 . Estos autores, y anteriormente Reichardt (1935), indicaron que la condición fundamental para la verificación

de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski, no es que el flujo sea laminar, sino que esté completamente establecido independientemente de su carácter, es decir, en opinión de Bocquet y col. lo que invalida a la ecuación mencionada no es el que exista un flujo turbulento durante todo el intervalo de presiones aplicadas, sino el que se produzca una transición entre uno y otro régimen de paso del líquido a través del medio poroso. Esta transición puede producirse al variar la presión aplicada, o bien según estos autores, por efectos perturbadores que se originan cuando se mide el potencial entre los extremos del lecho poroso.

De acuerdo con esto, las medidas realizadas por Bocquet y col. indicaron que en la mitad de los tubos, $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ era constante, pero si las medidas se hacían en los extremos los efectos de entrada y salida provocaban que la relación potencial-presión no fuera constante. Estos autores incluso afirmaron que la ecuación de Smoluchowski puede no ser válida en régimen laminar.

Sin embargo, en la bibliografía se acepta que la no-linealidad en el potencial de flujo es debida a la turbulencia. Incluso con el mismo tipo de dispositivo que el empleado por Bocquet y col., otros autores (Stewart y Street 1961) encontraron que los cambios en las pendientes $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$, se producían cuando el número de Reynolds se aproximaba a un valor de 2000. Posteriormente Tuman (1963) observó que a altas diferencias de presión, además del efecto de la turbulencia, la no-linealidad en el potencial de flujo era debida a un fenómeno de relajación. Este autor propuso

dos funciones empíricas, de las muchas posibles, que fijaban los datos experimentales. Estas funciones relacionaban el potencial con la velocidad del fluido, en la forma:

$$E = K_1 V^2 e^{-\alpha V} \quad (V.11)$$

o bien:

$$E = (2K_2/\pi^{1/2}) \int_0^{V_m} e^{-V^2} dV \quad (V.12)$$

donde V era la velocidad del fluido, α es una constante y, K_1 y K_2 unos coeficientes. Sin embargo, no estableció ninguna relación con el fenómeno de histéresis observado, por la complejidad de este efecto.

Boumans (1957) estudió también la influencia de la turbulencia sobre la corriente y el potencial de flujo, pero empleando la densidad de carga media, $\bar{\rho}$, como cantidad característica que describe la carga transportada por el flujo. Este autor estableció una relación entre $\bar{\rho}$ y $\bar{\rho}_0$ (densidad de carga cuando el flujo es laminar). Cuando $\kappa a \gg 1$, siendo κ^{-1} el espesor de la doble capa y a el radio hidráulico del medio poroso, puede ocurrir que el flujo sea laminar con lo que $\bar{\rho} = \bar{\rho}_0$, o que el flujo sea turbulento, en cuyo caso el cociente $\bar{\rho}/\bar{\rho}_0$ estaría dado por la ecuación:

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_t/\bar{\rho}_0 = (N\lambda/64) \left\{ 1 - \left(1 + 1.64 \frac{\kappa a}{N\sqrt{\lambda}} \right) \exp\left(-67.9 \frac{\kappa a}{N\sqrt{\lambda}}\right) + \right. \\ \left. + 14.1 \frac{\kappa a}{N\sqrt{\lambda}} \operatorname{Ei}\left(-67.9 \frac{\kappa a}{N\sqrt{\lambda}}\right) \right\} \end{aligned} \quad (V.13)$$

Si la parte difusa de la doble capa eléctrica cae dentro de la subcapa laminar, entonces la ecuación (V.13) se reduce a:

$$\bar{\rho}/\bar{\rho}_0 = N\lambda / 64 \quad (V.14)$$

En este caso Boumans encontró que la ecuación de Smoluchowski era válida. Si $\kappa a \ll 1$, o N es muy grande, ocurre que la mayor parte de la capa difusa se encuentra dentro del centro turbulento, con lo que la expresión (V.13) se reduce a:

$$\bar{\rho}/\bar{\rho}_0 = \kappa a / 4 \quad (V.15)$$

y en este caso el cociente $(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0}$ se hace más pequeño. Por consiguiente, cuando el flujo pase a ser turbulento y se verifique la ecuación (V.15), el potencial de flujo será no-lineal.

En consecuencia, parece que el estudio de la no-linealidad en el fenómeno electrocinético del potencial de flujo, debe enfocarse según sea el régimen del flujo que tiene lugar a través del sistema en estudio.

Por todo lo dicho, parece necesario determinar cual es el régimen de flujo a través de la membrana, para cada una de las mezclas empleadas. Para ello, vamos a utilizar la ecuación propuesta por Horn y Onoda (1977) para calcular el número de Reynolds:

$$N = (D_p v \rho / \eta) (1 - \epsilon)^{-1} \quad (V.16)$$

En este caso η y ρ , fueron medidos para cada mezcla, y v sería la velocidad del permeante que se puede calcular de los datos de permeabilidad hidrodinámica:

$$v = L_{11} \Delta P/S \quad (V.17)$$

Debemos señalar que en las experiencias de flujo hidrodinámico, las presiones aplicadas eran pequeñas y el intervalo de variación también lo era. Así, la linealidad observada corresponde a un intervalo muy pequeño del rango de presiones aplicadas en las experiencias de potencial de flujo y, puede suceder que en éstas últimas, la linealidad no se mantenga.

El cálculo de la velocidad del fluido mediante la ecuación (V.17) supone considerar el flujo laminar para todo el intervalo de presiones. Dada la pérdida de linealidad que hemos encontrado en las medidas de potencial de flujo, puede suceder que esto no sea así, es decir, que el flujo no sea laminar en todos los casos. Horn y Onoda utilizaron la función de Ergun para relacionar la presión y el flujo de volumen cuando el régimen es turbulento, y encontraron que esa función ajustaba bastante bien los puntos experimentales del flujo hidrodinámico frente a la diferencia de presión.

En nuestro caso no se ha medido la permeabilidad hidrodinámica a presiones relativamente altas, como las aplicadas en experiencias de potencial de flujo. Por esta razón, la velocidad del fluido se ha calculado aplicando la citada función de Ergun. Según esta función la presión y el flujo de volumen están relacionados mediante la

expresión:

$$\Delta P = (K_2/K_1)J_v + (1.75/K_1)J_v^2 \quad (V.18)$$

donde las constantes K_1 y K_2 dependen de las características de la membrana y del permeante. Las expresiones de estas constantes son:

$$K_1 = \{\epsilon^3/(1-\epsilon)\}(D_p/L)(\pi^2 r^4/\rho) \quad (V.19)$$

$$K_2 = 150\{(1-\epsilon)/D_p\}(\pi r^2/\rho)\eta \quad (V.20)$$

En nuestro caso πr^2 sería la superficie de la membrana y D_p el diámetro de poro.

Estos datos son conocidos, y por lo tanto, se pueden calcular K_1 y K_2 . A continuación se resuelve la ecuación (V.18) para un valor concreto de ΔP . De esta solución obtendremos un valor de J_v que dividiéndolo por la superficie de la membrana, nos dará la velocidad del fluido que sustituiremos en la ecuación (V.16) para calcular el número de Reynolds.

La velocidad del fluido ha sido calculada de esta manera para las mezclas cuya fracción molar de acetona era 0.4, 0.6, 0.8 y 1. Sus valores numéricos se muestran en la Tabla V.15, en la segunda columna bajo el enunciado v_t . En la tercera columna se muestran los valores de la velocidad del fluido calculados suponiendo un flujo laminar, es decir, mediante la ecuación (V.17). Puede comprobarse observando esta Tabla, que para la fracción $X_{acet}=0.4$ las dos velocidades son prácticamente iguales,

TABLA V.15

X_{acet}	$v_t \cdot 10^2$ (cm/s)	$v_l \cdot 10^2$ (cm/s)	$N \cdot 10^3$
0.4	1.93	2.02	0.74
0.6	3.20	4.72	2.05
0.8	4.40	8.38	3.71
1	8.63	27.14	14.6

y al aumentar la cantidad de acetona, esta diferencia se va haciendo paulatinamente mayor. En consecuencia, parece ser que la función de Ergun confirma que, la pérdida de la linealidad, empieza a producirse a partir de una composición $X_{\text{acet}}=0.6$, pues para menores fracciones molares de acetona ocurre que $v_l=v_t$.

En la misma Tabla se muestra en la cuarta columna, los números de Reynolds de las citadas mezclas. Puede comprobarse que el número de Reynolds para $X_{\text{acet}}=1$ es aproximadamente 20 veces el correspondiente a la mezcla $X_{\text{acet}}=0.4$. Por tanto, aunque los números de Reynolds de nuestros sistemas son muy pequeños, aparece un gran aumento de éstos cuando la proporción de acetona en la mezcla se incrementa. Por tanto, parece que en nuestros sistemas la transición de flujo laminar a turbulento

ocurre a un número de Reynolds más pequeño que el que se considera para medios porosos ($N=10$). Las características de los medios que habitualmente se emplean, bastante diferentes comparadas con las membranas cambiadoras de iones utilizadas aquí, justificarían esta diferencia entre los valores de N . De hecho, los resultados que se encuentran en la literatura parecen indicarnos que el valor del número de Reynolds para el cual ocurre la transición de uno a otro régimen, depende de las características del sistema en estudio. Así, para capilares de vidrio Pirex, Stewart y Street (1961) encontraron que la transición de régimen laminar a turbulento, ocurría cuando N era aproximadamente 2000. Mientras que, Bird y col. (1966) consideran que si el $N > 10$, el flujo que atraviesa el lecho poroso lo hace de forma turbulenta.

En consecuencia, a pesar de que los números de Reynolds son muy bajos, la transición de flujo laminar a turbulento tiene lugar para valores de N del orden de 10^{-3} .

Por tanto, la brusca elevación del número de Reynolds, cuando se eleva la proporción de acetona en el permeante, se traduce en un paso a flujo turbulento que provoca la aparición de la no-linealidad en el potencial de flujo. Esto supone que los coeficientes de segundo orden L_{212} y L_{211} , dan cuenta del hecho de que el potencial de flujo decrece para altos valores de la presión, a causa de la turbulencia que tiene lugar durante el paso de líquido.

Una vez discutidos los efectos no-lineales que aparecen en las experiencias de potencial de flujo, vamos a

estudiar la variación del coeficiente fenomenológico de acoplamiento, L_{21} , con la composición del permeante.

En primer lugar, vamos a analizar la variación de este coeficiente con la fracción molar de acetona en la mezcla. Para ello, en la Figura V.7, vamos a representar los valores de L_{21} correspondientes a las mezclas puras, es decir, cuando la concentración de urea es cero. Puede observarse en dicha Figura y en las Tablas V.10 y V.12, que el coeficiente L_{21} más alto se encuentra cuando $X_{\text{acet}}=0$ y $C=0$ M. Esto es debido a que en la medida inicial de $X_{\text{acet}}=0$ y cero de urea, la membrana estaba en la forma H^+ , mientras que para el resto de las mezclas la membrana, previsiblemente, tendrá una forma iónica, $NH_2CONH_3^+$ (Ryu y Miller 1971).

Por tanto, como la membrana ya ha sido utilizada con las distintas concentraciones de urea, aunque sea lavada con agua, para pasar de una mezcla a otra y con el fin de eliminar los restos de urea de su interior, no cambia la forma iónica al estado inicial (H^+), y consecuentemente, las propiedades electrocinéticas tienen ya una diferencia propia de la membrana, además de la provocada por el cambio en la composición del disolvente.

También puede observarse en la Tabla V.12, que los coeficientes de acoplamiento L_{21} , para las otras concentraciones de urea, tienen comportamientos similares con la fracción molar de acetona.

Otros autores han estudiado la variación del coeficiente L_{21} ó L_{12} , con la composición de mezclas binarias de

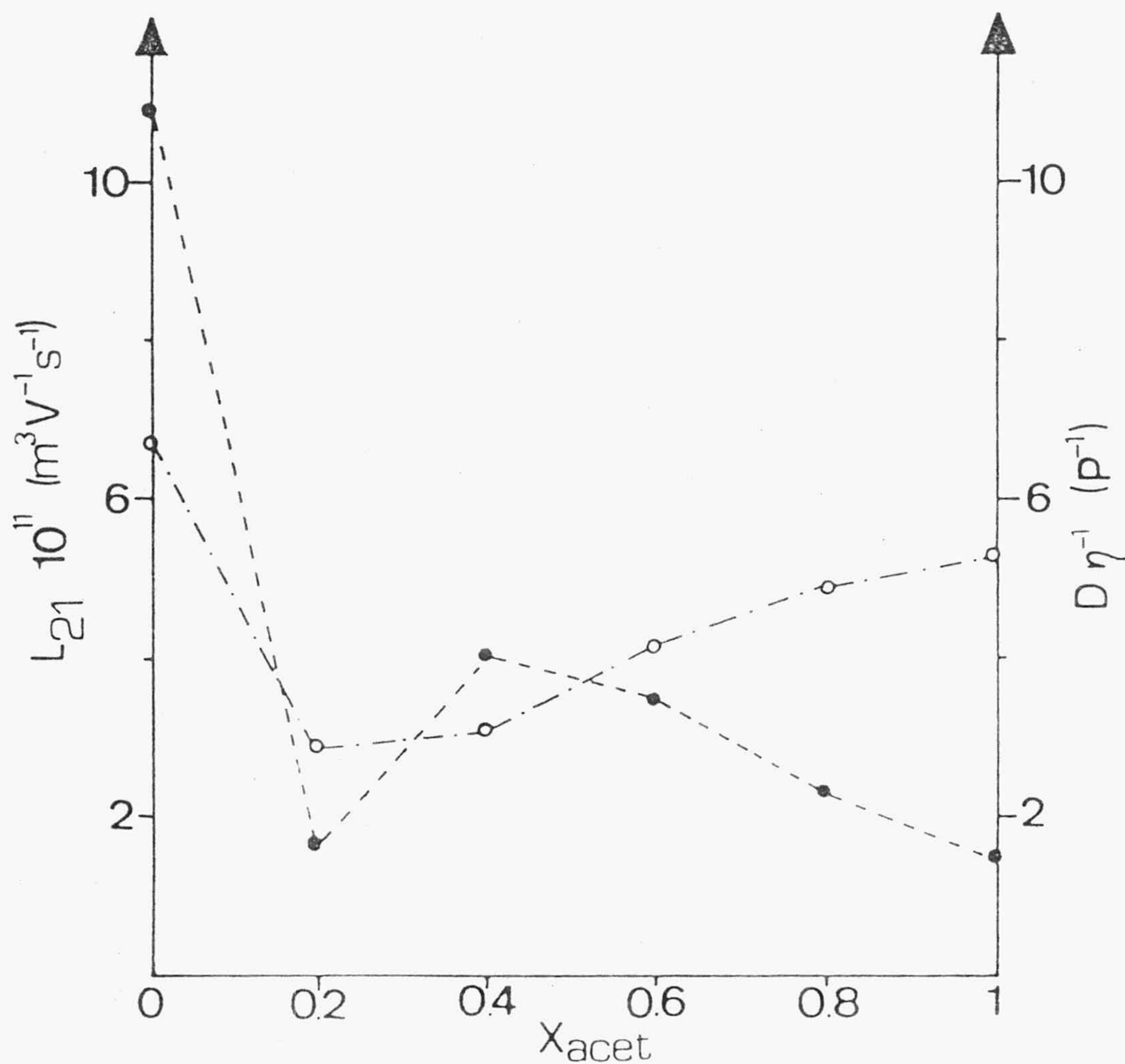


FIGURA V.7.- Coeficiente fenomenológico L_{21} (●), y cociente D/η (○), respecto de la fracción molar de acetona.

disolventes, tanto en membranas o diafragmas porosos de materiales inactivos, como en m.c.i. Por ejemplo, Srivastava y Abraham con mezclas metanol-acetona (1976), y agua-acetona (1976), y diafragmas porosos de vidrio Pirex, encontraron que el coeficiente L_{12} dependía linealmente de la fracción molar de metanol y de agua, respectivamente. Para la segunda mezcla, igual a la utilizada por nosotros, el coeficiente L_{21} descendía al aumentar la fracción molar de acetona. Con diafragmas de vidrio Pirex, pero con mezclas metanol-agua, Srivastava y col. (1977) observaron una dependencia lineal del coeficiente L_{21} con la fracción molar de metanol. También con este tipo de diafragmas, pero con mezclas etanol-agua (Jain y col. 1979), acetona-etanol y, etilmetilcetona-etanol (Jain y Tewari 1979), se ha encontrado que el coeficiente L_{21} no dependía linealmente con la composición, sino de una manera cuadrática.

En consecuencia, para membranas no-cargadas como las mencionadas, el tipo de dependencia mostrado por el coeficiente de acoplamiento con la composición de la mezcla depende de las características del permeante. Esto es cierto, siempre y cuando los parámetros característicos de la membrana permanecieran constantes. En este sentido, Hidalgo-Alvarez y col. (1980), usando la teoría clásica de los fenómenos electrocinéticos, que relaciona el coeficiente L_{21} con las características de la membrana y del permeante mediante la ecuación

$$L_{21} = n D r^2 \zeta / 4 \eta l \quad (V.18)$$

comprobaron que, para un diafragma de vidrio Pirex y mezclas

etanol-agua y 2 propanol-agua, la dependencia del coeficiente L_{21} con la composición tenía la forma de un polinomio de cuarto orden, lo que justamente coincidía con la dependencia observada para el cociente D/η . Igualmente, empleando mezclas metanol-agua y diafragmas de vidrio Pirex, González-Caballero y col. (1982) observaron que el cociente del coeficiente L_{21} y D/η era constante e independiente de la fracción molar de metanol.

Por consiguiente, es claro que la variación de L_{21} con la composición del permeante, se debe fundamentalmente al cambio que sufre el cociente D/η , permaneciendo prácticamente constantes los parámetros característicos de la membrana (ζ y r). Confirmando este resultado, Hidalgo-Alvarez y col. (1982), empleando mezclas ternarias acetona-2 propanol-agua y diafragmas de cuarzo, encontraron que el coeficiente L_{21} dependía en forma cuadrática con la fracción molar de isopropílico, y que lo mismo le ocurría al cociente D/η .

Por tanto, para membranas débilmente cargadas en las que la interacción membrana-permeante es muy débil, la variación del coeficiente fenomenológico de acoplamiento L_{21} , depende principalmente de las interacciones permeante-permeante, y de los cambios que éstas pueden sufrir al cambiar la proporción de uno y otro componente en la mezcla usada.

Otros autores, han estudiado el comportamiento electrocinético de m.c.i. heterogéneas cuando se modifica la composición del permeante. Por ejemplo, Rastogi y col. (1977) usando membranas tipo Zeokarb 225 y mezclas metanol-

agua, encontraron que el coeficiente L_{21} variaba de una forma alternativa con la fracción molar de agua. Singh y Kumar (1979) observaron que, para membranas tipo Dowex 1, el coeficiente L_{12} presentaba un máximo en las mezclas metanol-agua y metanol-agua pesada, cuando la proporción de metanol en las dos mezclas era del 90%. Estos autores determinaron el potencial zeta de la membrana, observando un máximo de éste cuando la composición de la mezcla era del 90% de metanol. Por tanto, para estas membranas la variación encontrada para el coeficiente L_{12} es debida a las modificaciones del cociente D/η , pero también a los cambios en la interacción membrana-permeante, que se traducen en una variación del potencial zeta de la interfase membrana-líquido.

En este mismo sentido, Singh y Shabd (1979) empleando mezclas metanol-agua y una membrana tipo Amberlite IRC50, encontraron que el coeficiente L_{12} no dependía de una manera lineal con la composición, ya que la membrana se hinchaba de distinta forma para cada mezcla y, se producía un cambio en la interacción membrana-permeante. Como consecuencia de esto, dichos autores observaron que el potencial zeta sufría incluso un cambio de signo para $X_w = 0.57$. Evidenciándose así, los cambios que experimenta la interfase membrana-mezcla líquida.

Empleando membranas Zeokarb 225 y mezclas metanol-agua, Kumar (1979) observó que el coeficiente L_{12} descendía de una manera continua al aumentar la fracción molar de agua. Esto se explica por un descenso del potencial zeta como consecuencia de que, al añadir agua al metanol, se incrementa la disociación del cambiador iónico y aumenta la

interacción membrana-permeante, debido al enlace de hidrógeno en éste, lo que hace que la doble capa eléctrica se vuelva más compacta y consecuentemente, que el potencial zeta descienda. Estos autores también encontraron que el radio de poro de la membrana descendía al aumentar la fracción molar de agua, de acuerdo con la modificación del hinchado de la membrana en los distintos medios.

Por consiguiente, se puede observar en la bibliografía que la variación del coeficiente fenomenológico de acoplamiento L_{21} ó L_{12} , con la composición del permeante en membranas cambiadoras de iones, es una consecuencia de los cambios en las interacciones permeante-permeante y permeante-membrana, lo que provoca una variación de los parámetros de la membrana y del cociente D/η . Este resultado dificulta el establecimiento de una relación simple entre L_{21} y la composición. En el caso particular que presentamos aquí, puede observarse que la tendencia global de descenso del coeficiente L_{21} con X_{acet} , queda alterada para una fracción molar de acetona de 0.4, para la cual se produce un brusco aumento del coeficiente. Si tenemos en cuenta la forma de variación para las mezclas puras del cociente D/η , que representamos también en la Figura V.7, puede deducirse que D/η inicialmente desciende hasta un mínimo para $X_{acet}=0.2$. A partir de esa composición, el término D/η aumenta de una manera continua. Por tanto, el descenso inicial que presenta el coeficiente L_{21} frente a X_{acet} , se explicaría por este descenso de D/η , pero el brusco aumento del coeficiente de acoplamiento para la fracción molar de acetona 0.4, y el posterior descenso de ese coeficiente, no puede justificarse por el tipo de variación que muestran las características del permeante. Por tanto, debe existir una modificación de

los parámetros característicos de la membrana.

Anteriormente, se ha calculado el radio de poro para cada una de las mezclas, y ahora vamos a proceder a calcular el potencial zeta de la membrana para cada una de las mezclas puras. Para ello, utilizaremos la expresión:

$$\zeta_{sm} = (4\pi\eta/D) K(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} \quad (V.19)$$

Como ya se comprobó (apartado III.2) la conductividad superficial tiene, sobre las membranas que presentamos en este trabajo, una influencia decisiva. Por lo tanto, será necesario utilizar la corrección mencionada en el capítulo IV y, la expresión del potencial zeta quedará:

$$\zeta_c = (4\pi\eta/D) (C_d/R) (\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} \quad (V.20)$$

donde C_d es la constante de la membrana que ya fue determinada (apartado III.2) y su valor, para una membrana de iguales características a la utilizada en este capítulo es, $C_d=1.60 \text{ cm}^{-1}$. R representa la resistencia de la membrana en equilibrio con el permeante de conductividad eléctrica K . Los resultados obtenidos para el potencial zeta con cada una de las mezclas puras, se muestran en la Tabla V.10. En dicha Tabla se muestran el potencial zeta de Smoluchowski, ζ_{sm} , y el potencial zeta corregido del efecto de la conductividad superficial, ζ_c .

Si tuviéramos en cuenta el valor de ζ_{sm} , resulta que a altas fracciones molares de acetona el potencial zeta aumenta, al igual que le ocurre a r (Tabla V.1) y al cociente D/η (Tabla V.2), y por tanto el coeficiente de

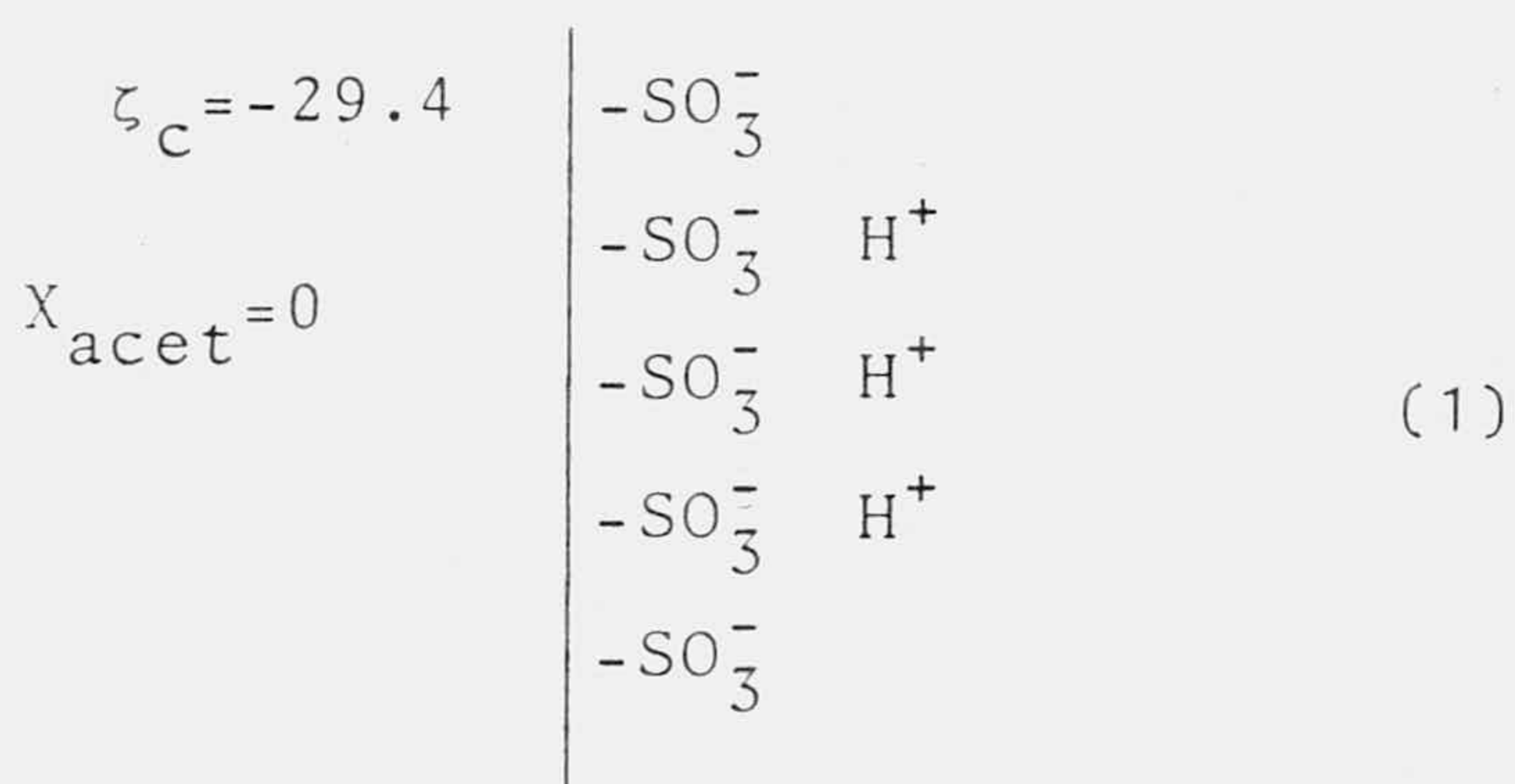
acoplamiento debería aumentar. En cambio, si tenemos en cuenta ζ_c , ocurre que para una fracción molar de acetona de 0.4, el potencial zeta aumenta fuertemente, produciendo la brusca elevación del coeficiente L_{21} , a pesar de la disminución que se observa en el radio de poro de la membrana para dicha mezcla. El posterior descenso de L_{21} , al incrementarse X_{acet} , quedaría justificado por el descenso mostrado en ζ_c , a pesar de la elevación que muestran r y D/η .

La explicación de los cambios que experimenta el potencial zeta, ζ_c , al aumentar la fracción molar de acetona, podría ser la siguiente. Inicialmente, al llegar a la fracción molar $X_{\text{acet}}=0.4$, ya se observó en el apartado anterior que la conductancia eléctrica de la membrana presentaba una elevación, ya que, al romperse los enlaces tipo hidrógeno que existen entre las moléculas de acetona y de agua, se producía una mayor disociación de los grupos fijos de la membrana. Esto se traduce en un aumento de la carga superficial del sólido, lo que supone, según el modelo de Gouy-Chapman de la doble capa, un aumento del potencial zeta. Al incrementar aún más la fracción molar de acetona de la mezcla, la disociación de los grupos iónicos fijos es menor, como se observa al disminuir la conductancia de la membrana, y como consecuencia también disminuye la carga superficial y el potencial zeta. Este último efecto se ve reforzado por la compresión de la d.c.e. al disminuir D .

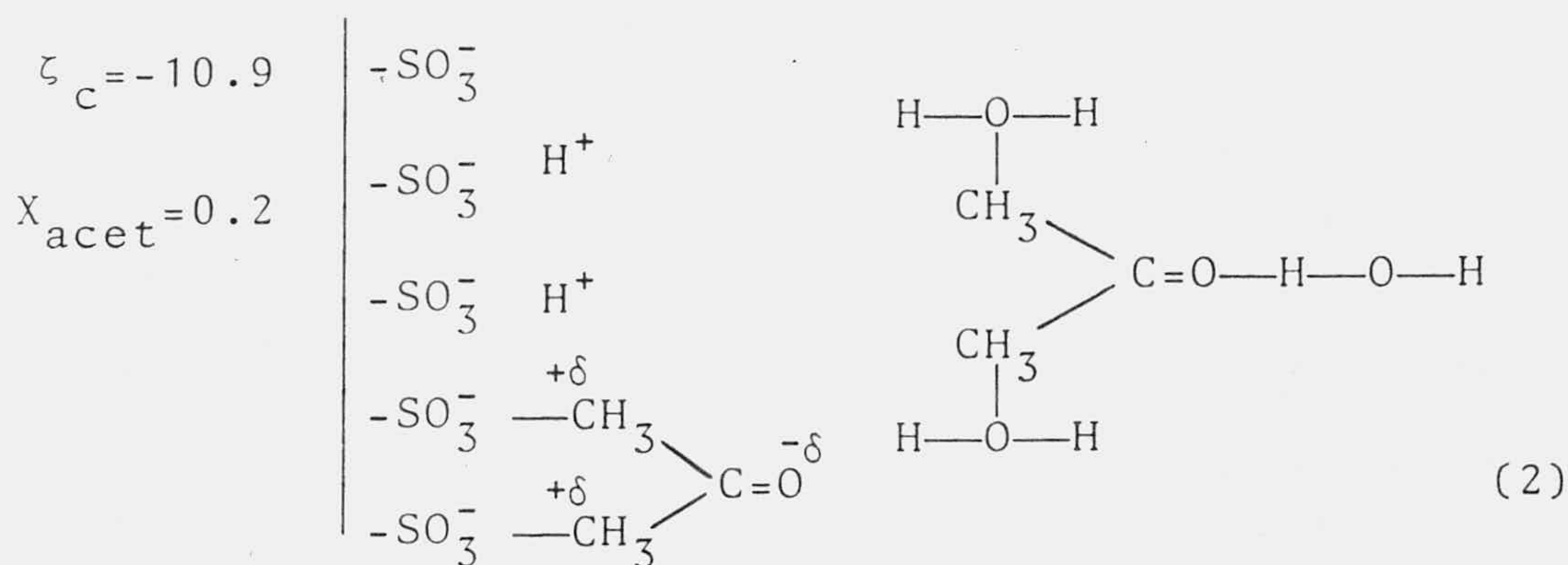
El descenso del potencial zeta cuando la fracción molar de acetona es mayor que 0.4, es semejante a la variación encontrada por Eremenko y Sergienko(1981) con el ζ del cuarzo en mezclas alcohol-agua. La disminución del potencial

zeta al aumentar la proporción de alcohol en la mezcla, es debida a la compresión que sufre la parte difusa de la doble capa eléctrica cuando disminuye la constante dieléctrica del permeante.

Con el objeto de aclarar el proceso que tiene lugar en la doble capa eléctrica cuando varía la composición del permeante, a continuación mostramos unos esquemas sobre las distintas situaciones. Inicialmente, las cargas fijas del cambiador iónico, SO_3^- , estarían parcialmente contrarrestadas por los contraiones, lo que supone un potencial zeta negativo. Esto quedaría plasmado en el esquema (1).

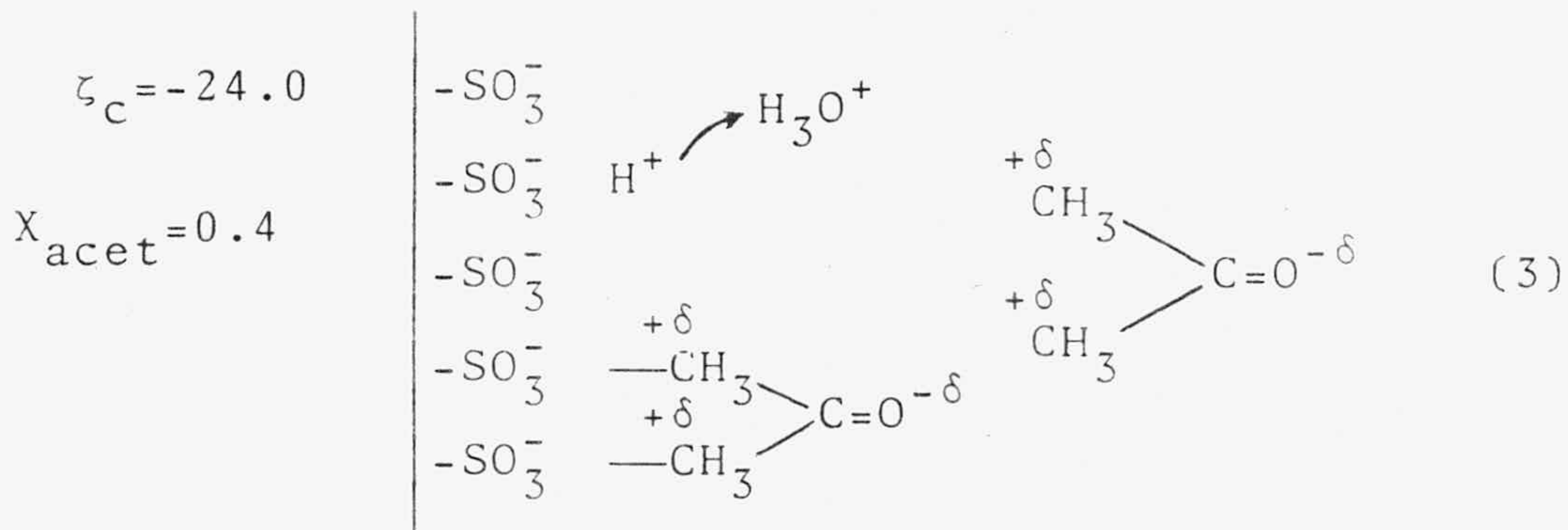


A continuación, al añadir acetona al agua la situación sería como la mostrada en el esquema (2).



Es decir, la acetona se vería rodeada por moléculas de agua a causa de los enlaces por puente de hidrógeno, y alguna de ellas reemplazaría alguno de los contraiones, disminuyendo la carga superficial y haciéndose el potencial zeta menos negativo. De hecho, hemos observado en el apartado V.1 que la viscosidad de la mezcla es máxima para $X_{\text{acet}}=0.2$, debido a esa formación de agregados moleculares entre agua y acetona.

Cuando nuevamente añadimos más acetona a la mezcla, estos enlaces de tipo hidrógeno disminuye (la viscosidad disminuye como se ha observado experimentalmente) y las moléculas de agua que se liberan serían las que hidratarían los contraiones de la resina por el descenso de agua en la mezcla, produciendo una desorción de éstos y provocando que el potencial zeta sea más negativo. Esta situación quedaría reflejada en el esquema (3).



El posterior aumento de la proporción de acetona en el permeante tendería a la situación que presentamos en el esquema (4) y que produciría una disminución en el potencial zeta, haciéndose este cada vez menos negativo por la adsorción de mayor cantidad de moléculas de acetona.

óxido de torio. Por otro lado, resulta por lo menos sorprendente que el cambio que ocurre en la interacción permeante-permeante no se vea reflejado en las propiedades electrocinéticas que presenta la membrana.

También trabajando con una mezcla acetona-agua, aunque con diafragmas de vidrio Pirex, Srivastava y Abraham (1976) observaron que el coeficiente fenomenológico de acoplamiento descendía al aumentar la fracción molar de acetona en la mezcla. Este comportamiento contrario a lo observado por Srivastava y Lal, coincide en general con el encontrado por nosotros, aunque en este caso L_{21} dependía linealmente de la composición y, nuevamente no se observaba ningún efecto debido al cambio de interacción permeante-permeante. A pesar de que la mezcla empleada ha sido la misma (agua-acetona), el diferente papel jugado por las membranas (de Pirex, óxido de torio y m.c.i. heterogéneas) hace que el coeficiente L_{21} varíe con la composición de forma muy diferente, dependiendo de las características de la interfase membrana-mezcla líquida bajo estudio. En conclusión, para las membranas presentadas en este trabajo, no es posible establecer una relación sencilla entre el coeficiente fenomenológico de acoplamiento L_{21} y la composición de la mezcla, ya que el comportamiento de éste, es bastante irregular debido a los cambios que tienen lugar en la interacción entre la membrana y el permeante. Estos cambios se traducen en variaciones del radio de poro de la membrana y del potencial zeta de la interfase permeante-superficie de la membrana, que han sido determinados y presentados en las Tablas V.1 y V.10, respectivamente.

Una vez analizada la influencia de la composición del disolvente sobre el coeficiente L_{21} , vamos a estudiar el efecto que sobre éste tiene la concentración de urea.

En la Tabla V.12 se muestran los valores numéricos de L_{21} para las distintas concentraciones de urea de cada una de las mezclas. Para una mejor comparación, en las Figuras V.8 y V.9 se han representado los coeficientes L_{21} frente a la concentración de urea para cada una de las mezclas utilizadas. En dichas Figuras y en la Tabla V.12, se puede observar que el coeficiente L_{21} es prácticamente constante a bajas concentraciones de urea (aproximadamente hasta 10^{-2} M) y para mayores concentraciones el coeficiente muestra diferentes tendencias según la mezcla de que se trate.

Así, en la Figura V.8 se puede comprobar que para $X_{\text{acet}}=0$ y 0.2 el coeficiente desciende claramente al incrementarse la concentración de urea, mientras para una fracción de 0.4 el descenso no es tan claro e incluso para una concentración 1 M se eleva suavemente. En cambio, en la Figura V.9 se puede comprobar que para las fracciones molares de acetona 0.6 y 0.8 el coeficiente L_{21} muestra una brusca elevación al elevar la concentración de urea a partir de 10^{-2} M. Para $X_{\text{acet}}=1$, el coeficiente parece incrementarse ligeramente con la concentración.

Para buscar la explicación a esta conducta, en la Tabla V.16 se muestran los valores numéricos del cociente D/η . Estos valores nos van a permitir determinar si la variación observada para L_{21} con la concentración, se debe solo al cambio en las características del permeante. De la observación de esta Tabla es claro que esto no es así, es decir,

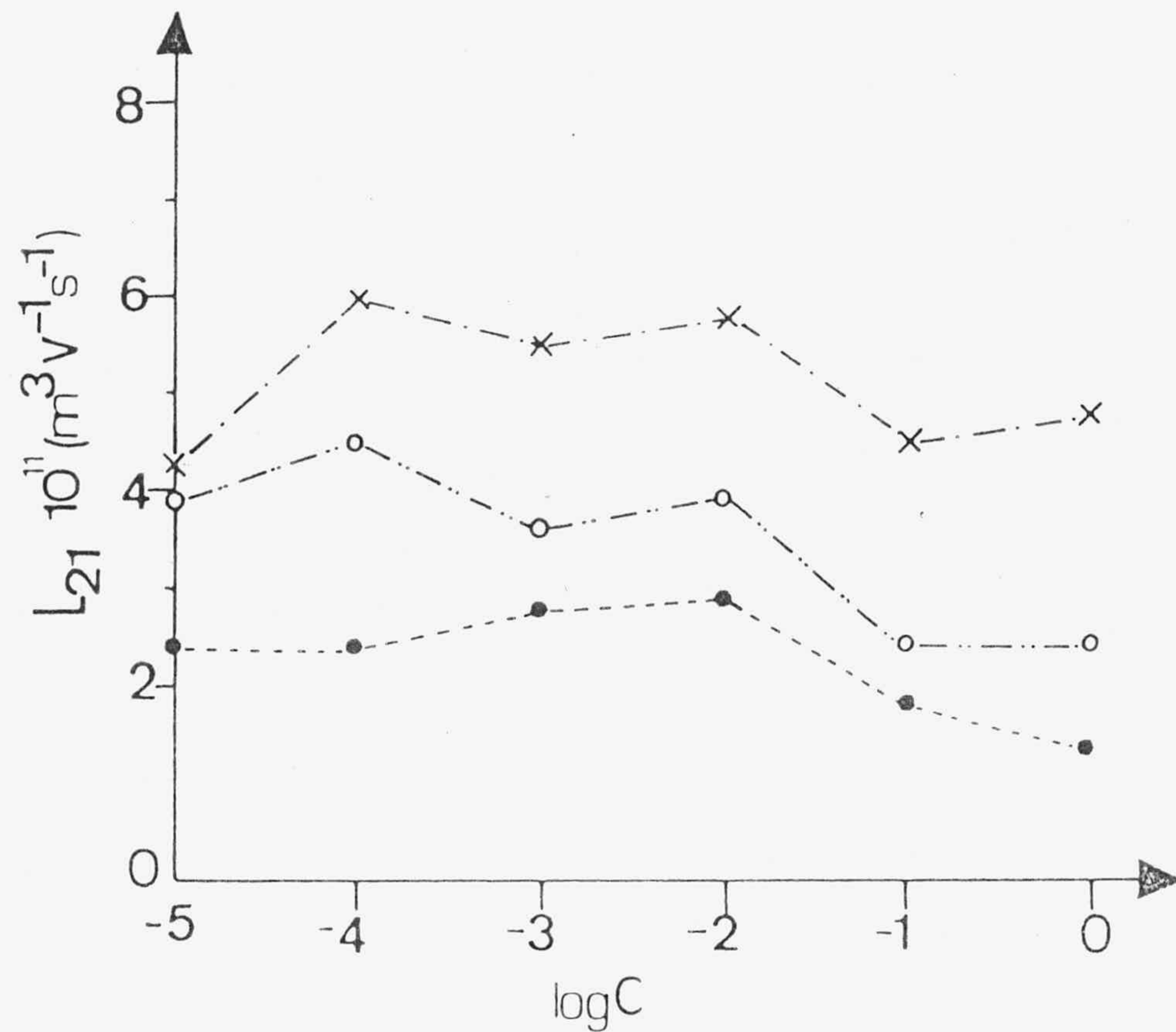


FIGURA V.8.- Coeficiente fenomenológico L_{21} respecto de la concentración de urea para las mezclas: $X_{\text{acet}}=0$, o; $X_{\text{acet}}=0.2$, ●; $X_{\text{acet}}=0.4$, x.

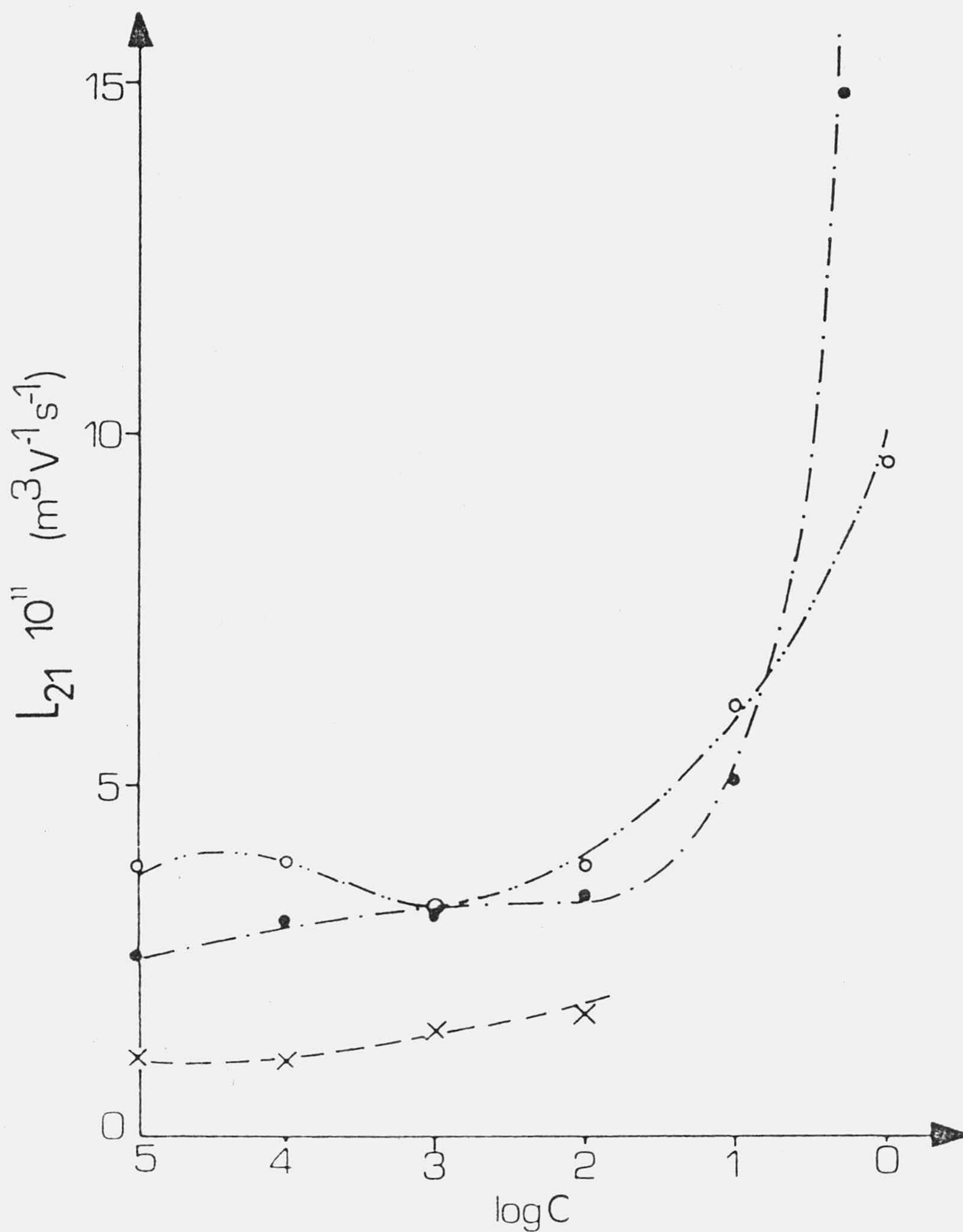


FIGURA V.9.- Coeficiente fenomenológico L_{21} respecto de la concentración de urea para las mezclas:

$X_{\text{acet}} = 0.6$, o; $X_{\text{acet}} = 0.8$, ●; $X_{\text{acet}} = 1$, x.

TABLA V.16

C(M)	X_{acetona}					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
10^{-5}	65.3	28.1	31.9	40.7	48.4	55.3
10^{-4}	63.5	28.1	30.5	39.3	48.5	54.2
10^{-3}	63.7	27.3	30.9	41.5	50.7	54.5
10^{-2}	64.8	28.5	31.0	40.4	48.0	53.3
10^{-1}	62.3	28.2	30.4	40.1	50.2	
$5 \cdot 10^{-1}$					46.0	
1	48.5	28.3	30.6	36.9		

NOTA.- Valores numéricos del cociente D/η (10^{-2} poise $^{-1}$).

la variación del cociente D/η con la concentración, es una disminución a altas concentraciones. Esto explicaría la tendencia observada para las mezclas de fracción molar de acetona 0 y 0.4, pues para ellas, D/η desciende y posteriormente se mantiene constante en coincidencia con la variación mostrada por L_{21} . En cambio, para las otras mezclas ocurre que, mientras para $X_{\text{acet}}=0.2$ el cociente D/η es prácticamente constante con la concentración de urea, para $X_{\text{acet}}=0.6, 0.8$ y 1 ese cociente sufre un fuerte descenso para la concentración más alta, justamente lo contrario de lo que le sucede al coeficiente L_{21} . Por tanto, los cambios en el coeficiente fenomenológico L_{21} con la concentración de urea, se deben, además del cambio en las características del permeante (D/η), a la modificación que sufren los parámetros característicos de la membrana. Por consiguiente, es necesario determinar los valores de r y ζ para las distintas mezclas y para cada una de las concentraciones de urea.

Para calcular los valores del radio de poro de la membrana, es necesario conocer la porosidad para cada una de las concentraciones. Esta se ha determinado para cada una de las mezclas cuando la concentración de urea era cero, y para la mezcla $X_{\text{acet}}=0$ con las distintas concentraciones de urea. Para este último caso se observó que ϵ tendía a descender ligeramente a altas concentraciones. Entonces, excepto para las disoluciones más concentradas utilizaremos la porosidad de la mezcla pura y, para las últimas concentraciones, disminuirémos ϵ en un porcentaje similar al observado cuando la concentración de urea era $1 \text{ ó } 10^{-1} \text{ M}$ y $X_{\text{acet}}=0$.

Los valores numéricos de r así determinados, se muestran en la Tabla V.17. Puede observarse que los valores del radio de poro son prácticamente constante o muestran un ligero descenso al aumentar la concentración de urea, como sucede para las mezclas 0.6 y 0.8. Por tanto, las modificaciones debidas al cambio de estructura de la membrana, no son tampoco las que explican los cambios en el coeficiente L_{21} . En consecuencia la variación de L_{21} con la concentración de urea debe explicarse, fundamentalmente, por la variación del potencial zeta de la membrana. Los potenciales zeta, corregidos del efecto de la conductividad superficial, o sea, calculados mediante la ecuación (V.20), se muestran en la Tabla V.18.

Puede observarse en dicha Tabla que las tendencias de variación del coeficiente L_{21} con la concentración de urea, son similares a las encontradas para ζ_c . Esto supone que los cambios del coeficiente L_{21} no se deben a cambios en las características del permeante o en la estructura interna de la membrana (r), sino a las variaciones del potencial zeta producidas por las modificaciones que tienen lugar en la interfase membrana-permeante. Estas modificaciones serían como sigue. Inicialmente, cuando se eleva la concentración de urea, el descenso observado de ζ_c para las mezclas $X_{\text{acet}}=0$ y 0.2, es debido al aumento de la fuerza iónica de la disolución, que comprime la doble capa eléctrica y disminuye el potencial zeta. Cuando se trata de las mezclas 0.6 y 0.8, el brusco aumento del potencial zeta a altas concentraciones, se debe probablemente al hecho de que la urea se disuelve más difícilmente cuanto mayor es la proporción de acetona en la mezcla, y es previsible que en estas condiciones, la urea

TABLA V.17

C (M)	X_{acetona}					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
10^{-5}	2.3	1.3	1.1	1.1	1.3	1.9
10^{-4}	2.3	1.2	0.9	1.1	1.2	1.9
10^{-3}	2.0	1.2	1.0	1.1	1.2	1.9
10^{-2}	1.8	1.0	0.9	1.1	1.2	1.8
10^{-1}	1.6	1.2	0.8	1.0	0.8	
$5 \cdot 10^{-1}$					1.1	
1	1.9	1.2	0.9	0.8		

NOTA.- Valores numéricos estimados para el radio de poro de la membrana, $r \cdot 10^4$ cm.

TABLA V.18

C(M)	X_{acetona}					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
10^{-5}	10.7	15.3	25.4	17.1	12.3	3.75
10^{-4}	12.8	15.4	35.5	17.8	11.4	3.49
10^{-3}	10.2	18.3	32.0	13.8	11.1	5.19
10^{-2}	10.9	18.5	33.8	17.1	12.7	5.80
10^{-1}	7.04	11.9	26.7	27.5	18.1	
$5 \cdot 10^{-1}$					57.9	
1	9.15	8.67	28.5	46.8		

NOTA.- Potencial zeta de la membrana, $\zeta_c \cdot 10^3$ V.

se adsorba sobre la superficie de la membrana. Así, aumenta la carga superficial de la parte fija de la doble capa (superficie del sólido), y aumenta el potencial zeta. Esta adsorción de la urea sobre la matriz de la membrana, ya fue observada por Ryu y Miller (1971) con membranas cambiadoras de iones tipo RAI y Ioplex. Estos autores encontraron que la urea interaccionaba fuertemente con las membranas allí estudiadas, como resultado de una presumible formación de enlaces tipo hidrógeno. De hecho, dichos autores comprobaron que los coeficientes de distribución de la urea en la membrana eran muy altos, lo que reafirma la fuerte adsorción de urea por parte de la matriz de la membrana.

Este efecto no aparece muy pronunciado para la fracción molar de acetona 1, pues, la cantidad de urea que se disuelve es muy baja, pero aún así, se observa que el potencial zeta aumenta, posiblemente como consecuencia de una pequeña adsorción de urea. Para la mezcla $X_{\text{acet}}=0.4$, la situación intermedia entre disociación de la urea en disolución y adsorción sobre la superficie, provoca que el potencial zeta no muestre una variación clara con la concentración y, es prácticamente constante.

En resumen, las distintas variaciones encontradas para el coeficiente fenomenológico de acoplamiento, L_{21} , con la concentración de urea, se deben principalmente a los cambios que tienen lugar en el potencial zeta como consecuencia de las modificaciones que ocurren en la interfase membrana-permeante, debidas a los cambios de composición del disolvente empleado. Este cambio en el disolvente provoca que la interacción membrana-urea sea diferente, según la proporción de acetona de la mezcla.

VI. RENDIMIENTO MAXIMO EN LA CONVERSION DE ENERGIA EN LOS
PROCESOS ELECTROKINETICOS EN MEMBRANAS CAMBIADORAS DE
IONES HETEROGENEAS.

VI. RENDIMIENTO MAXIMO EN LA CONVERSION DE ENERGIA EN LOS PROCESOS ELECTROKINETICOS EN M.C.I. HETEROGENEAS.

INTRODUCCION.-

Los fenómenos electrocinéticos del potencial de flujo y la electroósmosis, son dos ejemplos en los que tiene lugar la conversión de energía de una a otra forma. En el primer caso, la energía mecánica es convertida en energía eléctrica, mientras en el segundo ocurre lo contrario, es decir, la energía eléctrica es transformada en energía mecánica. En estas circunstancias, puede resultar ventajoso el diseño de aparatos de conversión de energía.

Recientemente, se han publicado bastantes trabajos con el objeto de analizar la variación del rendimiento máximo en la conversión de energía, η_{\max} , con la composición de mezclas de líquidos (Srivastava y Abraham 1976, Hidalgo-Alvarez y col. 1981, Hidalgo-Alvarez y González-Caballero 1983). Sin embargo, algunos aspectos de esta dependencia no se conocen todavía bien.

Por ejemplo, Srivastava y Abraham empleando mezclas acetona-agua, encontraron que la dependencia de η_{\max} con la composición no era lineal. Estos autores empleando mezclas acetona-metanol (1976) y metanol-agua (1977), observaron que η_{\max} dependía linealmente de la composición. Por otro lado, Jain y Tewari (1979), empleando mezclas binarias, obtuvieron que el acoplamiento entre flujos de materia y electricidad era muy débil para todas

las mezclas, aunque es más alto para el etanol y la acetona puros. Sin embargo, Hidalgo-Alvarez y col. (1983) obtuvieron que η_{\max} era mayor para una fracción molar de etanol de aproximadamente 0.2, que para el etanol puro, e igual resultado obtuvieron para la mezcla metanol-agua.

Por otro lado, Kumar (1979) ha estudiado la eficiencia en la conversión de energía para la permeación electroosmótica de mezclas metanol-agua, a través de membranas cambiadoras de iones. Este autor encontró que η_{\max} disminuía cuando la fracción molar de agua y la valencia del contraión aumentaban. Estos resultados eran consistentes con el descenso que sufre el radio de poro medio de la membrana debido al hinchado de las partículas del cambiador iónico, así como con los cambios en las propiedades del permeante.

A la vista de las discrepancias existentes entre las tendencias de variación de η_{\max} con la composición, obtenidas por diversos autores, así como las diversas explicaciones dadas sobre esta variación, hemos considerado que es necesario realizar un estudio detallado sobre la dependencia del rendimiento máximo en la conversión de energía, con la composición del permeante.

Por otro lado, a parte del permeante, la eficiencia en la conversión de energía depende de una manera fundamental de las características particulares de la membrana en cuestión. En este sentido, no se han encontrado en la bibliografía estudios sistemáticos sobre la influencia que las características estructurales de las m.c.i., tienen sobre η_{\max} . En concreto, solo con membranas porosas de partículas de vidrio Pirex, Hidalgo-Alvarez y col. (1981)

estudiaron la influencia del espesor de la membrana y del tamaño de las partículas sobre η_{\max} .

En consecuencia, puede resultar interesante analizar la incidencia que las características de la membrana (composición, espesor, compacidad y % de D.V.B. del cambiador iónico) tienen sobre la eficiencia en la conversión de energía. Para ello, utilizaremos las medidas de flujo electroosmótico y potencial de flujo. Posteriormente, utilizando las medidas de potencial de flujo con mezclas acetona-agua, para diferentes concentraciones de urea (capítulo V), consideraremos la variación de η_{\max} con la composición del permeante.

VI.1. VARIACION DEL RENDIMIENTO MAXIMO EN LA CONVERSION DE ENERGIA, CON LAS CARACTERISTICAS DE LA MEMBRANA.

En este capítulo, queremos examinar la situación en la que tiene lugar la conversión de energía en un sistema en el que coexisten dos procesos acoplados. Si en el sistema actúan dos fuerzas que provocan dos flujos, según la T.P.I. cada uno de estos flujos es una función lineal de ambas fuerzas:

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \quad ; \quad J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \quad (\text{VI.1})$$

donde se cumplirá la relación de reciprocidad de Onsager, $L_{21}=L_{12}$. Para este sistema el grado de acoplamiento, q , estaría definido por la relación (Kedem y Caplan 1965):

$$q = L_{12} / \sqrt{L_{11}L_{22}} \quad (\text{VI.2})$$

donde $-1 \leq q \leq 1$. Cuando q es cercano a la unidad existe un estrecho acoplamiento entre los dos procesos. Si $q=0$, esto supone que J_i es proporcional a X_i y los dos procesos son independientes, es decir, cada flujo es proporcional a su fuerza conjugada sin ninguna influencia de la otra fuerza. Por tanto, para que en un sistema se produzca la conversión de energía entre los dos procesos, estos deben estar acoplados, es decir, su grado de acoplamiento deber ser distinto de cero.

La condición para que la conversión de energía exista, está contenida en la función de producción de entropía $d_i S/dt$. Si en un sistema se producen dos procesos irreversibles la producción de entropía por unidad de tiempo, tiene la forma de suma de dos productos (de Groot y Mazur 1962):

$$d_i S / dt = J_1 X_1 + J_2 X_2 \quad (\text{VI.3})$$

Esta suma deberá ser siempre positiva, aunque separadamente $J_1 X_1$ ó $J_2 X_2$ podrán ser positivos o negativos. Si ocurriera por ejemplo, que $J_1 X_1$ fuera negativo, esto supondría que el proceso 1 consume entropía a expensas del proceso 2 y en consecuencia, parte de la energía liberada por el proceso 2 y característica de él, será convertida en la forma característica del proceso 1. La entropía extraída al sistema de esta manera, puede o no hacer su aparición simultánea en el mundo exterior. Si lo hace, el sistema está en un estado estacionario y la energía convertida está siendo disipada externamente. Si no lo hace, el sistema está almacenando energía (por ejemplo, cargando un

condensador o desarrollando un gradiente de concentración a través de la membrana).

La eficiencia en la conversión de energía es una función de estado y, por tanto depende del tiempo en los procesos no-estacionarios. En tales sistemas el valor instantáneo puede ser útil si la velocidad de cambio es lenta. En general, el rendimiento en la conversión de energía se define como (Osterle 1964):

$$\eta = - J_1 X_1 / J_2 X_2 = 1 - (d_i S / dt) / J_2 X_2 \quad (\text{VI.4})$$

η representa la fracción de la producción de entropía del proceso 2 consumida por el proceso 1 y por tanto, η estará comprendido entre cero y la unidad, $0 \leq \eta \leq 1$.

Si definimos las variables:

$$x = X_1 / X_2 \quad ; \quad j = J_1 / J_2 \quad \text{y} \quad z = (L_{11} / L_{22})^{1/2} \quad (\text{VI.5})$$

Kedem y Caplan (1965) han relacionado el rendimiento en la conversión de energía con el grado de acoplamiento, q , mediante la expresión:

$$\eta = - (q + zx) / (q + \frac{1}{zX}) \quad (\text{VI.6})$$

o bien, se puede expresar η en función de q y de la razón de los flujos, j , mediante la ecuación:

$$\eta = - (q - \frac{j}{z}) / (q - \frac{z}{j}) \quad (\text{VI.7})$$

Claramente η y q no son las únicas características del

sistema, puesto que, puede haber un cierto número de formas alternativas de elegir los flujos y las fuerzas, siempre y cuando la producción de entropía se mantenga invariante.

Generalmente, por consideraciones físicas, se habla de flujos y fuerzas de "entrada" y "salida" al sistema. Así, la ecuación (VI.4) se escribe:

$$\eta = - J_o X_o / J_i X_i \quad (VI.8)$$

donde el subíndice o, se refiere a las cantidades de salida (output) y el i a las cantidades de entrada (input). El signo menos indica que las direcciones de los flujos y fuerzas de entrada son contrarias a las direcciones de salida.

Si ahora queremos obtener la expresión del rendimiento máxima en la conversión de energía, η_{max} , cuando las fuerzas generalizadas son la diferencia de presión, ΔP , y la de potencial eléctrico, $\Delta\phi$, primero sustituimos en la ecuación (VI.8), resultando:

$$\eta = - J_v \Delta P / I \Delta\phi \quad (VI.9)$$

El paso siguiente sería hacer máximo η . Para ello, mantenemos fijo $\Delta\phi$ y sustituimos ΔP e I mediante las ecuaciones de acoplamiento entre flujos y fuerzas. De esta forma se obtendrá:

$$\eta = \frac{(J_v/L_{11})(J_v - L_{12}\Delta\phi)}{\Delta\phi\{(L_{21}/L_{11})(J_v - L_{12}\Delta\phi) + L_{22}\Delta\phi\}} \quad (VI.10)$$

Si queremos conocer el valor de J_v que hace máximo η , en

la ecuación (VI.10) derivaríamos respecto de J_v e igualamos a cero, como condición de máximo. Introduciendo el J_v resultante en la ecuación (VI.10), obtenemos para la eficiencia máxima en la conversión de energía la siguiente expresión:

$$\eta_{\max} = \frac{\sqrt{1+\beta} - 1}{\sqrt{1+\beta} + 1} \quad (\text{VI.11})$$

donde la llamada "figura de mérito", β , estaría definida por la expresión (Morrison y Osterle 1965):

$$\beta = \left(\frac{L_{22}L_{11}}{L_{12}^2} - 1 \right)^{-1} \quad (\text{VI.12})$$

Si tenemos en cuenta la ecuación (VI.2) que, define al grado de acoplamiento, podremos escribir el parámetro β en la forma:

$$\beta = q^2 / (1-q^2) \quad (\text{VI.13})$$

Puesto que en general, β suele ser mucho menor que la unidad, la ecuación (VI.11) se puede aproximar a:

$$\eta_{\max} \cong \beta / 4 \quad (\text{VI.14})$$

En consecuencia, en sistemas en los que las fuerzas generalizadas son la diferencia de presión y de potencial eléctrico, la determinación de η_{\max} necesita del conocimiento previo de la conductancia de la membrana, L_{22} , de su permeabilidad hidrodinámica, L_{11} , y del coeficiente fenomenológico L_{21} . Si el sistema en cuestión verifica la

relación de reciprocidad de Onsager, $L_{21}=L_{12}$, entonces se puede determinar este coeficiente mediante experiencias de potencial de flujo o de electroósmosis.

Una vez definido el rendimiento máximo en la conversión de energía de los procesos electrocinéticos, vamos a calcularlo para los sistemas empleados en este trabajo. Inicialmente, calcularemos el grado de acoplamiento q , y η_{\max} para membranas de diferentes características estructurales, empleando como permeante agua desionizada. Para calcular estos parámetros, emplearemos los datos de permeabilidad hidrodinámica y de conductividad eléctrica, que fueron presentados en el capítulo III para cada una de las membranas, y los datos de potencial de flujo y electroósmosis, que se mostraron en el capítulo IV.

Los valores numéricos de q_s , q_e , β_s , β_e , $(\eta_{\max})_s$ y $(\eta_{\max})_e$ se muestran en la Tabla VI.1. Los subíndices empleados s y e se refieren a los parámetros correspondientes, pero calculados mediante medidas de potencial de flujo (s), o medidas de flujo electroosmótico (e).

En general, se puede observar en esta Tabla que el grado de acoplamiento para estos dos procesos es muy pequeño, y consecuentemente el rendimiento máximo en la conversión de energía también es muy bajo (del orden de 10^{-7}). Kumar (1980) obtuvo también valores muy bajos para η_{\max} , empleando m.c.i. heterogéneas, tipo Zeokarb 225 en su forma H^+ , en mezclas metanol-agua. Este autor observó, que para el metanol puro η_{\max} era del orden de 10^{-6} . En este caso el grado de acoplamiento, q , fue también muy pequeño, del orden de 10^{-3} , y esto explica el bajo rendimiento

TABLA VI.1

<u>Memb.</u>	<u>$q_s \cdot 10^3$</u>	<u>$q_e \cdot 10^3$</u>	<u>$\beta_s \cdot 10^6$</u>	<u>$\beta_e \cdot 10^6$</u>	<u>$(\eta_{\max})_s \cdot 10^7$</u>	<u>$(\eta_{\max})_s \cdot 10^7$</u>
1	5.82	5.67	33.9	32.1	84.7	80.3
2	2.36	2.40	5.59	5.75	14.0	14.4
3	1.00	0.90	1.00	0.81	2.50	2.03
4	0.87	0.88	0.76	0.78	1.90	1.95
5	1.24	1.19	1.54	1.41	3.85	3.53
6	1.04	1.04	1.08	1.08	2.70	2.70
7	0.72	0.73	0.52	0.53	1.30	1.33
8	1.10	1.02	1.20	1.03	3.00	2.58
9	0.64	0.64	0.40	0.41	1.00	1.03
10	1.31	1.29	1.73	1.68	4.33	4.20

en la conversión de energía. Anteriormente, Kumar (1979) empleando el mismo tipo de membrana y de mezcla, pero con aquella en las formas iónicas Na^+ , Ba^{2+} y Al^{3+} , encontró que el rendimiento máximo era del orden de 10^{-3} . Parece que las membranas en estas formas iónicas tienen un grado de acoplamiento mucho mayor.

Utilizando membranas de óxido de torio y diferentes mezclas (acetona-agua, metanol-agua), Srivastava y Lal (1980) observaron que cuando el permeante es solo agua, la eficiencia máxima en la conversión de energía era del orden de 10^{-8} , o sea, incluso más pequeña que la observada para nuestras membranas. Sin embargo, cuando la fracción molar de acetona o metanol era la unidad, entonces η_{max} pasaba a ser del orden de 10^{-6} , es decir, cien veces mayor que cuando solo se empleaba agua. Con el mismo tipo de membranas, pero empleando como permeante dimetilformamida, Srivastava y Lal (1980) encontraron que la eficiencia era del orden de 10^{-5} . En este caso el grado de acoplamiento era algo mayor que en los casos precedentes, y era del orden de 10^{-3} .

Empleando diafragmas porosos de vidrio Pirex y mezclas de acetona-agua y de acetona-metanol, Srivastava y Abraham (1976) encontraron que η_{max} , para sus sistemas, era del orden de 10^{-4} para la primera mezcla, mientras para la segunda era de 10^{-5} . También trabajando con diafragmas porosos de vidrio Pirex, Hidalgo-Alvarez y col. (1983) encontraron que para mezclas metanol-agua, cuando $X_w=1$ la eficiencia máxima en la conversión de energía era del orden de 10^{-5} .

En consecuencia, a la vista de estos resultados, no es de

extrañar el bajo valor numérico del η_{\max} para nuestros sistemas, pues para membranas de características muy diferentes, la eficiencia máxima en la conversión de energía resulta también muy baja y, a veces incluso menor que la obtenida por nosotros.

Para explicar la variación de η_{\max} con las diferentes características estructurales de las membranas, es necesario expresar este parámetro en función de los parámetros propios de la membrana. Así, si tenemos en cuenta la dependencia de los coeficientes fenomenológicos con los parámetros que caracterizan la membrana y al permeante, y que corresponderían a las ecuaciones suministradas por Gyarmati y Sandor (1966), el parámetro β se puede escribir:

$$\beta_e = \beta_s = \zeta^2 D^2 / 2\pi^2 r^2 \mu K \quad (\text{VI.15})$$

Para obtener esta relación, se ha considerado en la expresión (VI.12) que la unidad es despreciable frente a $L_{22}L_{11}/L_{12}^2$. En esta ecuación, para evitar posibles confusiones, μ representa la viscosidad absoluta del permeante, cuya conductividad eléctrica es K .

Sustituyendo β en la ecuación (VI.14) obtendríamos para la eficiencia máxima en la conversión de energía la siguiente expresión aproximada:

$$\eta_{\max} \cong \zeta^2 D^2 / 8\pi^2 r^2 \mu K \quad (\text{VI.16})$$

Una vez expresado η_{\max} en función de las características de la membrana y del permeante, vamos a analizar los

resultados presentados en la Tabla VI.1. En esta Tabla se puede observar que η_{\max} es mayor para las membranas que se forman con un mayor contenido de Teflon (membranas 1, 2, 3, 4). Si tenemos en cuenta que el permeante es el mismo, esta variación de η_{\max} debe obedecer a los cambios que sufren el potencial zeta y el radio de poro de la membrana. En el capítulo IV se puede ver que ζ desciende ligeramente al elevarse el contenido de resina en la membrana, mientras que el radio de poro aumenta de una forma relativamente fuerte. Estas variaciones explican el descenso observado en η_{\max} para las membranas de mayor contenido de resina.

Para membranas de diferente espesor, (membranas 5, 3, 6), η_{\max} debería ser constante, según nos indica la ecuación (VI.46). En la Tabla VI.1, se observa que η_{\max} oscila cuando varía el espesor, sin seguir una tendencia clara, aunque parece ser más alto para las membranas de menor espesor. Hidalgo-Alvarez y col. (1981) también estudiaron la influencia del espesor de diafragmas de vidrio, sobre η_{\max} . Estos autores observaron que cuando el permeante era agua, η_{\max} descendía conforme el espesor de la membrana era menor. Incluso cuando la tendencia de variación no era clara, como ocurría cuando el permeante era metanol o etanol, la eficiencia máxima en la conversión de energía era mayor para la membrana más gruesa. Este resultado es justamente contrario al observado por nosotros. En nuestro caso, la constancia inicialmente prevista para η_{\max} respecto del espesor, no se cumple porque el propio carácter heterogéneo de la membrana provoca que el cociente $L_{22}L_{11}$ sea más pequeño respecto de L_{21}^2 cuando el espesor de la membrana desciende.

En el caso de membranas formadas con diferente presión de compactación (7, 3, 8), puede observarse que η_{\max} es mayor para las membranas más compactas. Este aumento se debe a que, al aumentar la compacidad, se eleva el potencial zeta (ver apartado IV.1), y el radio de poro disminuye (ver apartado III.5). En consecuencia estos cambios en ζ y r provocan de acuerdo con la ecuación (VI.16) el aumento de η_{\max} .

Cuando las membranas se forman con partículas de resinas, que poseen diferentes porcentajes de divinilbenceno (9, 3, 10), en la Tabla VI.1 se puede observar que η_{\max} aumenta conforme el grado de D.V.B. es menor. En los apartados III.5 y IV.1 se puede observar que el radio de poro aumenta, al igual que el potencial zeta cuando el grado de D.V.B. de la membrana es menor. Por consiguiente, los cambios que sufren los dos parámetros parece que tienden a contrarrestarse, pero debido a la fuerte elevación del potencial zeta (casi un orden de magnitud respecto al potencial zeta de la membrana de mayor grado de D.V.B., $\zeta_{10} \cong 10\zeta_9$), el incremento que sufre el radio de poro ($r_{10} \cong 2r_9$) queda contrarrestado, y el resultado final es un incremento de la eficiencia máxima en la conversión de energía.

Por otro lado, en los apartados IV.1 (B) y IV.2 (B) se presentaron las medidas de potencial de flujo y electroósmosis para membranas tipo IR112, IR120 e IR122, pero con distintas concentraciones de NaOH. Además, en los apartados III.2 y III.4, también fueron presentados los valores de la conductividad eléctrica y de la permeabilidad hidrodinámica para cada membrana a las distintas

concentraciones de NaOH. Por consiguiente podemos ya saber como varía η_{\max} con la concentración de electrolito. Puesto que en el apartado IV.2 se comprobó que para todos los casos se verificaban las relaciones de reciprocidad de Onsager, solo calcularemos η_{\max} de los datos de potencial de flujo. En la Tabla VI.2 se muestran los resultados de η_{\max} para las tres membranas, a cada una de las concentraciones de NaOH. En esta Tabla puede comprobarse que, al igual que ocurría para las membranas 9, 3 y 10, la eficiencia máxima en la conversión de energía es más elevada para las membranas que poseen un mayor grado de entrecruzamiento, es decir, para cualquier concentración de NaOH ocurre siempre que $(\eta_{\max})_{\text{IR122}} > (\eta_{\max})_{\text{IR120}} > (\eta_{\max})_{\text{IR112}}$. También puede observarse en dicha Tabla que, η_{\max} desciende fuertemente al aumentar la concentración de electrolito. Este descenso, que a bajas concentraciones de NaOH (hasta aproximadamente $5 \cdot 10^{-5}$ M) es relativamente suave, a mayores concentraciones ocurre de una manera más brusca. Si de nuevo observamos la ecuación (VI.16), es claro que, este fuerte descenso era de esperar, pues la conductividad eléctrica del permeante aumenta fuertemente, compensando los posibles cambios que pudieran sufrir los parámetros de la membrana ζ y r . Además, se midió la constante dieléctrica y la viscosidad de la disolución 10^{-3} M de NaOH, encontrándose que los valores eran prácticamente iguales a los del agua ($D=79.9$ y $\mu=1.17$ cp), D y μ son prácticamente constantes para todas las concentraciones. En consecuencia, cuando se incrementa la concentración de electrolito de la disolución externa de la membrana, el descenso observado en el rendimiento máximo en la conversión de energía es debido, fundamentalmente, al incremento que experimenta la conductividad eléctrica

TABLA VI.2

C (M)	$\eta_{\max} \cdot 10^7$		
	IR112	IR120	IR122
10^{-6}	5.29	7.23	18.1
10^{-5}	3.48	9.51	16.0
$5 \cdot 10^{-5}$	2.66	4.91	17.1
10^{-4}	1.64	2.53	9.18
$5 \cdot 10^{-4}$	0.24	0.90	1.96
10^{-3}	0.18	0.48	1.18

del líquido.

VI.2. VARIACION DEL RENDIMIENTO MAXIMO EN LA CONVERSION DE ENERGIA CON LA COMPOSICION DEL PERMEANTE.

Como ya se ha mencionado anteriormente, existe un gran número de trabajos en los que se ha considerado la influencia de la composición del permeante sobre la eficiencia máxima en la conversión de energía, para membranas formadas con partículas de vidrio. En cambio, los trabajos en los que se emplean m.c.i. son más escasos. Por otro lado, se han encontrado diferentes tendencias de variación de η_{\max} con la composición de permeante. En consecuencia, hemos considerado conveniente analizar la variación que presenta η_{\max} con la composición de la mezcla acetona-agua, cuando se utilizan membranas cambiadoras de iones como las presentadas en este trabajo.

Para calcular η_{\max} , haremos uso de los datos de los coeficientes fenomenológicos L_{22} , L_{11} y L_{21} , que fueron mostrados en los diferentes apartados del capítulo V. A continuación presentaremos los datos numéricos de η_{\max} para el proceso de potencial de flujo.

En la Tabla VI.3, se muestran los valores numéricos del grado de acoplamiento, q , del parámetro β y de η_{\max} para la membrana utilizada en el capítulo V, cuando el permeante era la mezcla líquida acetona-agua. En esta

TABLA VI.3

x_{acet}	$q \cdot 10^3$	$\beta \cdot 10^5$	$\eta_{\text{max}} \cdot 10^5$	$(D^2/\mu\text{K}) \cdot 10^{-10} (\text{m}^4\text{C}^{-2})$
0	8.51	7.24	1.81	2.97
0.2	4.25	1.81	0.45	2.01
0.4	7.24	5.24	1.31	1.98
0.6	6.83	4.67	1.17	2.82
0.8	6.24	3.89	0.97	4.64
1	4.09	1.67	0.42	5.63

Tabla puede observarse que, en general la eficiencia resulta mayor que en los casos anteriores pero, no sigue ninguna tendencia definida frente a X_{acet} , mostrando un comportamiento oscilante. Para una mejor observación de la tendencia de variación mostrada por η_{max} respecto a la fracción molar de acetona, en la Figura VI.1 hemos representado η_{max} frente a X_{acet} . Es de destacar la fuerte analogía que hay entre la variación observada para la eficiencia máxima, y las encontradas en el capítulo V para los coeficientes L_{22} y L_{21} (ver Figuras V.4 y V.8).

Estos coeficientes mostraron un mínimo para la fracción molar de acetona de 0.2, con una brusca elevación para $X_{\text{acet}}=0.4$ y, a partir de ahí, un descenso continuado. El coeficiente L_{11} mostraba también un mínimo para $X_{\text{acet}}=0.2$, pero a partir de ahí aumentaba de una forma continuada. En consecuencia, la variación observada para η_{max} a las fracciones molares de acetona 0.2 y 0.4, es debida a las variaciones características que para estas mezclas muestran los coeficientes fenomenológicos, y que fueron explicadas en el capítulo anterior.

Otros autores han estudiado la variación de η_{max} con la composición en mezclas acetona-agua. Así, Srivastava y Abraham (1976) para diafragmas porosos de vidrio Pirex, encontraron que la eficiencia máxima era del orden de 10^{-4} y que, aumentaba de una manera continuada, al incrementarse la cantidad de agua en la mezcla. En principio, esta tendencia es similar a la encontrada por nosotros, excepto para el punto singular que aparece en $X_{\text{acet}}=0.2$, en el que, como se mencionó en el capítulo V, los cambios en las interacciones permeante-permeante provocan una singula-

ridad en el comportamiento de los parámetros de transporte. Estos autores en cambio, no encontraron ningún comportamiento particular ni en los coeficientes fenomenológicos, ni en η_{\max} . Sin embargo, diferentes autores, además de nosotros, han señalado que esas interacciones existen y no se pueden obviar (McAllister 1960, Dizechi y col. 1982).

Srivastava y Abraham (1976) empleando el mismo tipo de diafragmas, pero mezclas metanol-acetona, encontraron que la eficiencia máxima en la conversión de energía variaba de una forma lineal con la fracción molar de metanol. La variación lineal encontrada para los coeficientes L_{11} , L_{22} y L_{12} respecto de X_{met} , explica este resultado.

Una tendencia de variación de η_{\max} con X_{acet} , justamente contraria a la observada en este trabajo y a la obtenida por Srivastava y Abraham, fue encontrada por Srivastava y Lal (1980) con membranas de óxido de torio. Estos autores encontraron que el rendimiento máximo en la conversión de energía disminuía al aumentar la proporción de acetona de la mezcla. Este descenso también es continuo, y no se observa ningún punto singular en todo el intervalo que va desde 0 a 100% de acetona. Trabajando también con una membrana del mismo tipo pero con mezclas agua-dimetilformamida, Srivastava y Lal (1981) observaron que η_{\max} disminuía al aumentar el porcentaje de agua de la mezcla.

En este sentido, Hidalgo-Alvarez y col. (1983) empleando diafragmas de vidrio y mezclas acuosas de metanol, etanol

e isopropílico, encontraron que η_{\max} no variaba de una manera continuada con la fracción molar de alcohol, sino que mostraba un mínimo para fracciones molares intermedias. Para explicar sus resultados estos autores hicieron uso de la ecuación (VI.16). Puesto que previamente, estos autores encontraron que para sus diafragmas el radio de poro era prácticamente constante frente a la fracción molar de alcohol (Hidalgo-Alvarez y col. 1982) y que igual ocurría con el potencial zeta (Hidalgo-Alvarez 1979), escribieron la ecuación (VI.16) en la forma:

$$\eta_{\max} = cD^2 / \mu K \quad (\text{VI.17})$$

donde c es una constante cuyo valor es $1/8 (\zeta/\pi r)^2$. En consecuencia, la variación de η_{\max} debería ser igual que la del cociente del segundo miembro de la ecuación (VI.17), que solo depende de las características del permeante. Estos autores comprobaron que justamente la tendencia cuadrática de η_{\max} con la fracción molar de alcohol, era semejante a la encontrada para $D^2/\mu K$, con respecto a la composición de la mezcla. Por tanto la variación encontrada para η_{\max} en membranas inactivas, depende fundamentalmente de las características del permeante, existiendo una estrecha correlación entre η_{\max} y $D^2/\mu K$.

Confirmando estos resultados, Hidalgo-Alvarez y González-Caballero (1983) empleando mezclas ternarias acetona-2 propanol-agua y diafragmas porosos de cuarzo, encontraron que el cociente entre η_{\max} y las características del permeante, $\eta_{\max}/(D^2/\mu K)$, era independiente de la fracción molar de alcohol, o sea, era una cantidad constante. Este resultado reafirma nuevamente la analogía

en los cambios de η_{\max} y $D^2/\mu K$, para membranas inactivas en las cuales, el cambio en la interacción membrana-permeante debido a la variación en la composición de éste, es muy débil.

En este sentido, buscando una comparación entre las variaciones del rendimiento máximo en la conversión de energía de nuestra membrana, y la del cociente $D^2/\mu K$, en la Figura VI.1 se han representado los datos de ese cociente para cada una de las diferentes mezclas. Es de destacar la semejanza entre la variación de $D^2/\mu K$ para la mezcla acetona-agua, y la encontrada por Hidalgo-Alvarez y col. (1983) para las mezclas acuosas de metanol, etanol e isopropílico. Por consiguiente sería de esperar que, si las interacciones membrana-permeante no cambian de una forma pronunciada al hacerlo la composición de la mezcla, la eficiencia máxima en la conversión de energía inicialmente debería descender para después aumentar al elevarse X_{acet} . A pesar de que Srivastava y Abraham (1976) utilizaron membranas formadas por partículas de vidrio Pirex, no encontraron ninguna de estas tendencias aunque, en principio era de esperar que la interacción membrana-permeante fuera débil.

En el caso particular de la membrana cambiadora de iones utilizada en el capítulo V, es claro de la Figura VI.1 que, η_{\max} no sigue la tendencia de variación mostrada por $D^2/\mu K$. Por tanto, en este caso, no solo cambian las características del permeante, sino que los parámetros que caracterizan la membrana (potencial zeta y radio de poro) también son diferentes. En consecuencia, pese a la tendencia mostrada por el cociente $D^2/\mu K$, como se observó

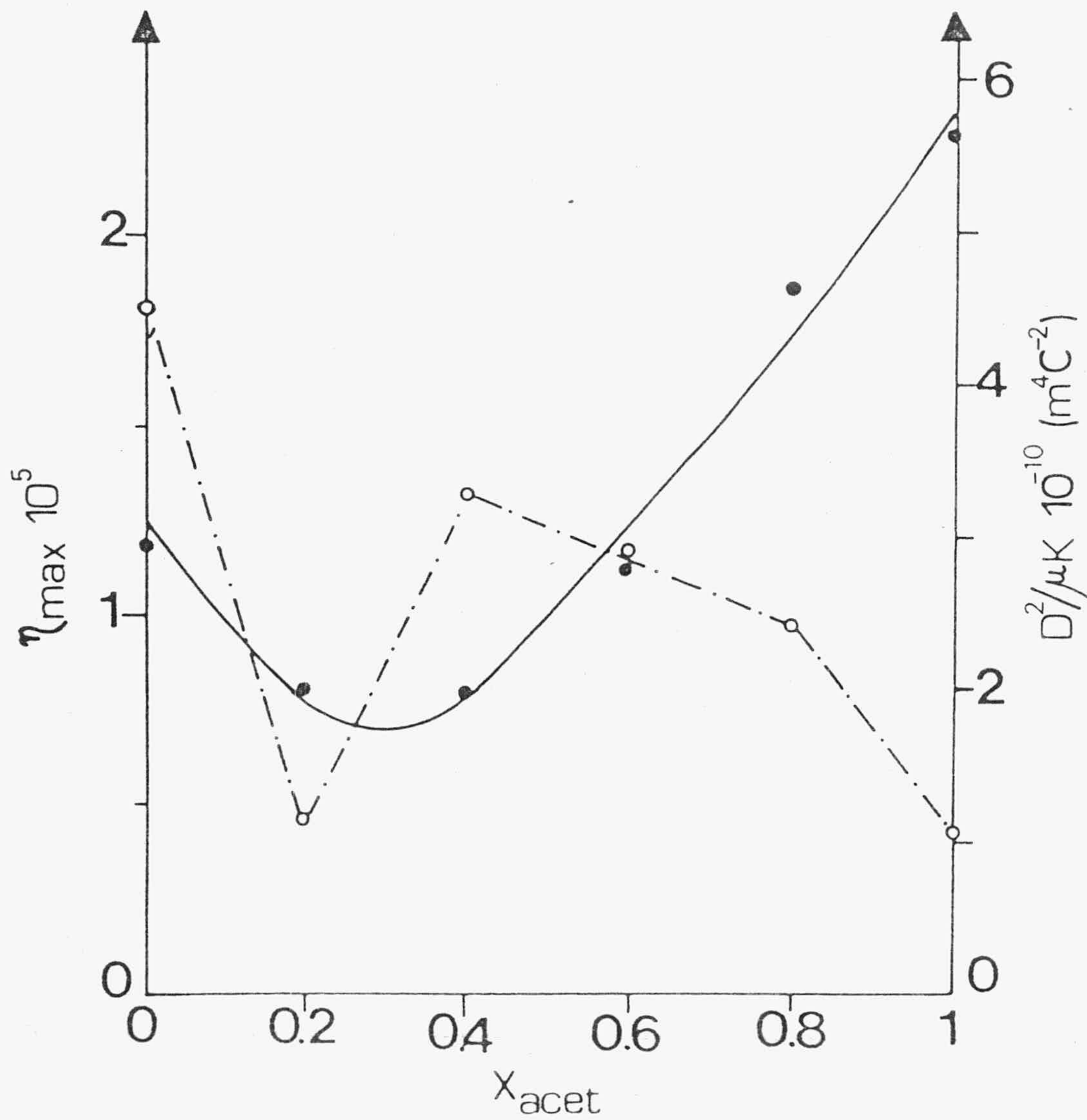


FIGURA VI.1.- Rendimiento máximo en la conversión de energía (○) respecto de la fracción molar de acetona. Cociente $D^2/\mu K$ (●) respecto de la fracción molar de acetona.

en el apartado V.3, el potencial zeta inicialmente descien- de para presentar una elevación para $X_{\text{acet}}=0.4$, que provoca el pico que se observa para la eficiencia máxima a esa fracción molar. El posterior descenso mostrado por ζ , bastante pronunciado, contrarresta la elevación que experimenta $D^2/\mu K$ y el aumento del radio de poro (ver Tabla V.1), produciéndose globalmente un descenso en η_{max} .

Empleando también membranas cambiadoras de iones tipo Zeokarb 225, en sus formas Na^+ , Ba^{2+} y Al^{3+} , Kumar (1979) observó que la eficiencia máxima en la conversión de energía descendía al aumentar la fracción molar de agua en la mezcla metanol-agua. En este caso, el descenso era continuado y η_{max} era del orden de 10^{-3} . De los datos suministrados por este autor, es posible calcular el cociente $D^2/\mu K$ y, se observa que desciende también de una manera continuada al incrementarse el porcentaje de agua de la mezcla. Sin embargo, si realizamos el cociente entre η_{max} y $D^2/\mu K$, el resultado no es un valor constante, pues dado el carácter de cambiador iónico de la membrana los parámetros r y ζ no se mantienen constantes.

En consecuencia, en este caso además de las variaciones en las características del permeante, las variaciones en el potencial zeta y el radio de poro de la membrana son factores determinantes del comportamiento de η_{max} . Posteriormente, este mismo autor (Kumar 1980), empleando una membrana del mismo tipo pero en su forma H^+ , encontró que η_{max} nuevamente descendía al aumentar la cantidad de de agua de la mezcla metanol-agua, pero en este caso la eficiencia máxima era del orden de 10^{-6} . En general, este autor explica el comportamiento de η_{max} en base a los

cambios en las características del permeante, sin mencionar los parámetros r y ζ . Tampoco da ninguna explicación de la gran diferencia observada en η_{\max} cuando la forma iónica de la membrana es H^+ .

Por tanto, si la membrana es inactiva y la interacción membrana-permeante es débil, entonces, la dependencia de η_{\max} con la composición de la mezcla se puede explicar sobre la base de las variaciones en los parámetros característicos de la mezcla líquida utilizada como permeante. Cuando la membrana bajo estudio es cambiadora de iones, además de las características del permeante, los cambios que sufren los parámetros de la membrana también influyen sobre η_{\max} . Consecuentemente, la explicación de la conducta de η_{\max} , debe ir acompañada del conocimiento del potencial zeta y del radio de poro de la membrana, además de las características del permeante.

En el caso particular de este apartado, no es posible establecer una relación simple entre η_{\max} y X_{acet} , como en cambio si han hecho otros autores (Srivastava y Abraham 1976, 1977, Hidalgo-Alvarez y col. 1983). Los cambios en las interacciones permeante-permeante y permeante-membrana, para las membranas cambiadoras de iones, son los causantes del irregular comportamiento mostrado por el máximo rendimiento en la conversión de energía.

APENDICE.- TEORIA GENERAL DEL FLUJO ELECTROKINETICO.

APENDICE.- TEORIA GENERAL DEL FLUJO ELECTROKINETICO.

Cuando a un haz de capilares, lleno con una disolución de electrolito, se le aplica un gradiente de presión o de potencial eléctrico, se ponen de manifiesto los denominados procesos de transporte electrocinéticos. Las ecuaciones fundamentales que permiten, en una primera aproximación, estudiar estos procesos, se deben a Smoluchowski (1903). Sin embargo, este tratamiento teórico de los procesos electrocinéticos, se basa en ciertas hipótesis que pueden ser, en determinadas condiciones experimentales, muy restrictivas.

El tratamiento de Smoluchowski es estrictamente válido solo cuando el radio electrocinético κa es muy grande ($\kappa a > 100$), siendo κ^{-1} el espesor de la doble capa eléctrica y a el radio capilar. Con posterioridad al tratamiento de Smoluchowski, diferentes autores han intentado desarrollar teorías que superen esta limitación. Así por ejemplo, y por citar únicamente a los autores que utilizan una geometría cilíndrica para el capilar, Rice y Whitehead (1965) han obtenido los factores correctivos que hay que aplicar a los resultados de Smoluchowski, cuando el radio electrocinético toma un valor pequeño. Debe hacerse notar, sin embargo, que en el tratamiento teórico de estos autores se hace uso de la aproximación de Debye-Hückel, lo cual implica que los resultados obtenidos solo serán válidos si el potencial zeta de la interfase es menor de 25 mV.

Recientemente, Levine y col. (1975) han ampliado la teoría de Rice y Whitehead, de forma que se puede aplicar a

sistemas con un valor alto de ζ y cualquier valor de κa ($0 < \kappa a < \infty$). Para conseguir este objetivo Levine y col., utilizan una aproximación analítica a la ecuación de Poisson-Boltzmann para calcular el perfil de potenciales dentro del capilar.

Dada su generalidad, será ésta la teoría que vamos a incluir en el apéndice y que, se aplicará en la interpretación de los resultados experimentales obtenidos con el potencial de flujo y la conductancia eléctrica.

19) Teoría general del flujo electrocinético.

Consideraremos un capilar circular uniforme de radio, a , que está lleno de un electrolito 1:1, de constante dieléctrica D y viscosidad η , uniformes. Supongamos que, se establece un gradiente de presión $-P$ y un campo eléctrico E , en la dirección axial, que producen un flujo laminar estacionario a través del capilar.

Consideramos coordenadas cilíndricas (r, x) , con todas las cantidades independientes del ángulo azimutal, θ , dada la simetría axial del sistema. El potencial electrostático ϕ , en cualquier punto del capilar será por tanto:

$$\phi(r, x) = \phi_0 - Ex + \psi(r) \quad (1)$$

donde ϕ_0 es el potencial debido al campo eléctrico axial en $x=0$; E es la intensidad del campo eléctrico igual a $-(\partial\phi/\partial x)$; y $\psi(r)$ es el potencial debido específicamente al efecto de la doble capa, en la ausencia de E . La

ecuación (1) describe la superposición del potencial aplicado externamente y el potencial de equilibrio de la doble capa, $\psi(r)$.

Para obtener el perfil de velocidad dentro del capilar, partimos de la ecuación de movimiento para un flujo estacionario a través de un tubo capilar de bajo número de Reynolds:

$$\eta \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{du(r)}{dr} \right) = -P - E\rho(r) \quad (2)$$

donde P es el gradiente de presión $-(dp/dx)$, $u(r)$ es la velocidad axial del fluido en cualquier punto, y $\rho(r)$ es la densidad de volumen de carga debida a la doble capa. $\rho(r)$ está definida por la ecuación de Poisson que tiene la forma:

$$\eta(r) = - \frac{D}{4\pi} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\psi(r)}{dr} \right) \quad (3)$$

en la ecuación (2) se ha supuesto que la viscosidad es independiente de la concentración local de electrolito. Las condiciones frontera sobre $u(r)$ y $\psi(r)$ son:

$$u(a) = 0 \quad ; \quad \left(\frac{du(r)}{dr} \right)_{r=0} = 0 \quad (4)$$

$$\psi(a) = \zeta \quad ; \quad \left(\frac{d\psi(r)}{dr} \right)_{r=0} = 0 \quad (5)$$

Sustituyendo (3) en (2), integrando y haciendo uso de las condiciones frontera (4) y (5), podemos obtener la siguiente expresión para el perfil de velocidades en el

capilar:

$$u(r) = \frac{1}{4\eta}(a^2 - r^2)P - \frac{D}{4\pi\eta} |\zeta - \psi(r)| E \quad (6)$$

A partir de (6) la velocidad del flujo de volumen es:

$$V = 2\pi \int_0^a ru(r)dr = \frac{\pi a^4 P}{8\eta} - \frac{D\zeta a^2 (1-G)E}{4\eta} \quad (7)$$

donde

$$G = \frac{2}{\zeta a^2} \int_0^a r\psi(r)dr \quad (8)$$

que es la razón del potencial electrostático medio a través del capilar, respecto al potencial ζ .

Para un capilar ancho $\kappa a \gg 1$ y G será muy pequeña, con lo que cuando $P=0$, obtendremos la conocida expresión de Smoluchowski para la electroósmosis.

Si ahora queremos obtener el perfil de la densidad de corriente, suponemos un electrolito 1:1, que tiene iguales movilidades, m , para cationes y aniones, y entonces la densidad de corriente axial i_x , a una distancia r del eje será:

$$i_x(r) = me_0(n_+(r) + n_-(r)) E + \rho(r) u(r) \quad (9)$$

donde e_0 es la carga del protón y $n_+(r)$ y $n_-(r)$ se refieren a las densidades de volumen de cationes y aniones. Estas estarían definidas por la ecuación de Boltzmann:

$$n_{\pm}(r) = n_0 \exp\left(\mp \frac{e_0\psi(r)}{kT}\right) \quad (10)$$

donde n_0 es la densidad correspondiente a cationes o aniones, en el electrolito neutro. De (9) y (10) podemos obtener:

$$i_x(r) = \lambda E \cosh \Psi(r) + \rho(r) u(r) \quad (11)$$

donde $\lambda = 2me_0 n_0$ es la conductividad del electrolito neutro y donde

$$\Psi(r) = e_0 \psi(r) / kT \quad (12)$$

se refiere al "potencial adimensional" debido solamente al efecto de la doble capa en cualquier punto.

La corriente total que fluye se obtiene integrando (11):

$$I = 2\pi \int_0^a r i_x(r) dr = I_1 + I_2 \quad (13)$$

donde

$$I_1 = 2\pi \lambda E \int_0^a r \cosh \Psi(r) dr \quad (14)$$

se refiere a la contribución puramente conductiva a la corriente total, y donde

$$I_2 = 2\pi \int_0^a r \rho(r) u(r) dr \quad (15)$$

se refiere a la contribución puramente convectiva. Como puntualizaron Morrison y Osterle (1965), la presencia del término hiperbólico en (14) tiene en cuenta el hecho de que la conductividad dentro de la doble capa es mayor que en el seno del electrolito neutro, debido al exceso de iones cercanos a la superficie. Así, el fenómeno conocido como

conductancia superficial, se debe parcialmente a la presencia de la capa difusa. Si se desprecia la conductancia superficial se obtiene:

$$I_1 = 2\pi\lambda E \int_0^a r dr = \pi a^2 \lambda E \quad (16)$$

Esta es una buena representación para todo κa y $\Psi \ll 1$ y para todo Ψ si $\kappa a \gg 1$, pero no lo es cuando $\Psi \geq 1$ y κa no es grande comparado con 1.

Si ahora queremos establecer una relación entre electroósmosis y potencial de flujo, sustituimos (3) y (6) en (15), e integramos la expresión resultante para I_2 utilizando las condiciones frontera (4) y (5), resultando:

$$I_2 = - \frac{D\zeta a^2 (1-G)P}{4\eta} + \frac{D^2 R^2 T^2 E}{8\pi n_0 e_0^2} \int_0^{\kappa a} R \left(\frac{d\Psi(R)}{dR} \right)^2 dR \quad (17)$$

donde R es la coordenada radial adimensional:

$$R = \kappa r \quad ; \quad \kappa = (8\pi n_0 e_0^2 / DkT)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Escribiendo (14) en forma normalizada se obtiene:

$$I_1 = (2\pi\lambda F / \kappa^2) \int_0^{\kappa a} R \cosh\Psi(R) dR \quad (19)$$

El factor G definido en (8) puede escribirse en forma normalizada:

$$G = G(\kappa a, \Psi_s) = |2 / (\kappa a)^2 \Psi_s| \int_0^{\kappa a} R \Psi(R) dR \quad (20)$$

donde

$$\Psi_s = \Psi(\kappa a) = e_0 \zeta / kT \quad (21)$$

es la razón entre las energías eléctrica y térmica.

Teniendo en cuenta (13), (17) y (20) a la vez que (7) se puede escribir:

$$(E / P)_{I=0} = - (V / I)_{P=0} = (D\zeta / 4\pi\lambda\eta) F \quad (22)$$

donde F es el factor que debe aplicarse al resultado clásico de Smoluchowski para electroósmosis (P=0) y potencial de flujo (I=0), cuando se trata de capilares finos y altos potenciales zeta. La expresión de F es la siguiente:

$$F = F(\kappa a, \Psi_s, \beta^*) = \frac{1/2 (\kappa a)^2 (1-G)}{\int_0^{\kappa a} R \cosh \Psi(R) dR + \beta^* \int_0^{\kappa a} R \left(\frac{d\Psi(R)}{dR} \right)^2 dR} \quad (23)$$

donde

$$\beta^* = (D^2 k^2 T^2 \kappa^2 / 16\pi^2 \eta \lambda e_0^2) \quad (24)$$

es un parámetro adimensional que depende solamente de las propiedades del electrolito.

Dados los valores de κa , Ψ_s y β^* , la determinación de las cantidades que describen el flujo electrocinético en un capilar, o sea, G y F, depende totalmente de la especificación de $\Psi(R)$. El cálculo de esta función lo trataremos a continuación.

29) Cálculo de $\Psi(R)$.

La ecuación de Poisson-Boltzmann, que gobierna la distribución de potencial, $\Psi(R)$, dentro del capilar, se puede escribir en forma adimensional como:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d\Psi(R)}{dR} \right) = \sinh\Psi(R) \quad (25)$$

Las condiciones frontera que deben satisfacerse son:

$$\Psi(\kappa a) = \Psi_s \quad (26)$$

$$\left(\frac{d\Psi(R)}{dR} \right)_{R=0} = 0 \quad (27)$$

Debido a la no existencia de una solución analítica de (25) para el caso de simetría cilíndrica, se utiliza la aproximación matemática debida a Philip y Wooding (1970):

$$\sinh\Psi = \Psi \quad \text{si } 0 \leq \Psi < 1 \quad (28)$$

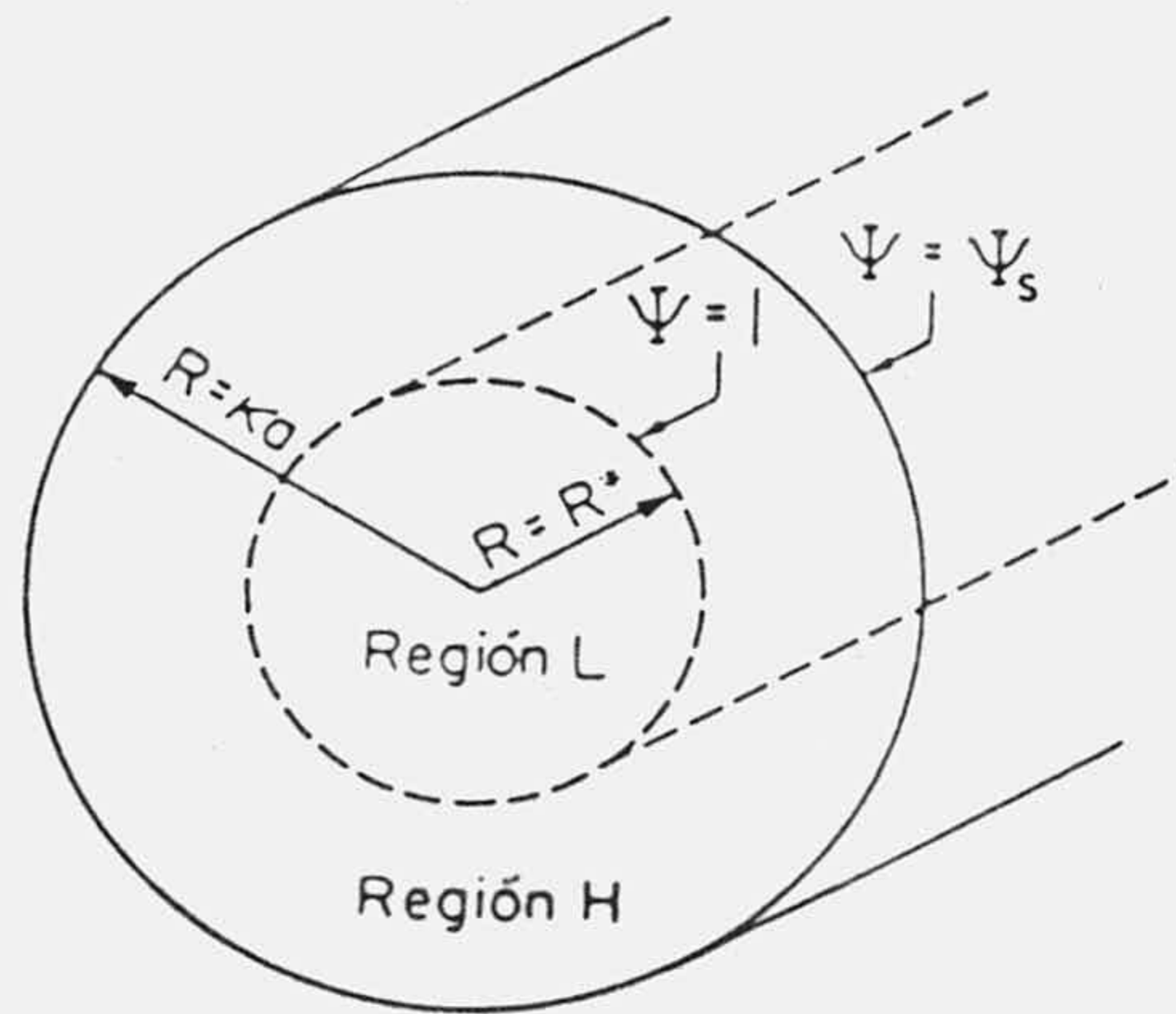
$$\sinh\Psi = (1/2)\exp(\Psi) \quad \text{si } \Psi > 1 \quad (29)$$

Así, el capilar se supone que está formado por dos regiones hipotéticas (región L y región H) tales que, en su unión ($R=R^*$) se cumple que $\Psi=1$. La figura siguiente ilustra esta situación.

Por lo tanto, lo que se propone es resolver, en vez de la ecuación (25), el siguiente par de ecuaciones:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d\Psi_L(R)}{dR} \right) = \Psi_L(R) \quad 0 \leq R \leq R^* \quad (30)$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d\psi_H(R)}{dR} \right) = (1/2) \exp |\psi_H(R)| \quad R^* \leq R \leq \kappa a \quad (31)$$



Geometria esencial del sistema capilar.

que estarían sujetas a las condiciones frontera:

$$\psi_L(R^*) = \psi_H(R^*) = 1 \quad (32)$$

$$\left(\frac{d\psi_L(R)}{dR} \right)_{R=R^*} = \left(\frac{d\psi_H(R)}{dR} \right)_{R=R^*} \quad (33)$$

El subíndice L designa la región inerte (o de bajo potencial) y el H la otra región (o de alto potencial). Dentro de la región L se adopta la aproximación de Debye-Hückel: si $\Psi_s < 1$, entonces la región L comprende todo el capilar; si $\Psi(0) \geq 1$, entonces la región H ocupa el total del tubo capilar.

La solución general de la ecuación (30) es bien conocida.

En este caso $\Psi_s \leq 1$ y, se considera que la región L ocupa todo el capilar, de forma que la solución de la ecuación (30), con las condiciones (26) y (27), resulta ser:

$$\Psi_L(R) = \Psi_s \left| I_0(R) / I_0(\kappa a) \right|, \quad 0 \leq R \leq \kappa a \quad (34)$$

donde I_0 es la función de Bessel modificada de orden cero.

Sustituyendo la expresión de $\Psi_L(R)$ en la ecuación (20), se obtiene el mismo resultado que ya suministraron Rice y Whitehead:

$$G = (2 / \kappa a) \left| I_1(\kappa a) / I_0(\kappa a) \right| \quad (35)$$

donde I_1 es la función de Bessel modificada de primer orden.

En el denominador de la expresión de F aparecen las integrales

$$I' = \int_0^{\kappa a} R \cosh \Psi(R) dR \quad (36)$$

$$I'' = \int_0^{\kappa a} R \left(\frac{d\Psi(R)}{dR} \right)^2 dR \quad (37)$$

La integral I' se calcula por integración numérica sustituyendo (34) en (36). La integral I'' se obtiene sustituyendo (34) en (37) y resolviendo la integral resultante:

$$I'' = \Psi_s^2 \int_0^{\kappa a} R \frac{I_1^2(R)}{I_0^2(\kappa a)} dR = \frac{\Psi_s^2 (\kappa a)^2}{2 I_0^2(\kappa a)} \left| I_1^2(\kappa a) - I_0(\kappa a) I_2(\kappa a) \right| \quad (38)$$

siendo I_2 la función de Bessel modificada de segundo orden. Sustituyendo los valores correspondientes de G , I' e I'' podremos obtener el valor numérico del factor F .

Para resolver la ecuación (31), se consideran tres subdominios (dentro del dominio en el cual $\Psi_s > 1$) según sea el valor de una constante de integración C . Esta constante aparece cuando se resuelve la ecuación (31) y, queda definida por la ecuación:

$$C = |2 + R^* \{I_1(R^*) / I_0(R^*)\}|^2 - eR^{*2} \quad (39)$$

En esta ecuación resulta que: $C=0$ en $R^*=R_0^*=2.158$; $4 > C > 0$ para $0 < R^* < R_0^*$; $C < 0$ para $R^* > R_0^*$; $C=4$ en $R^*=0$.

Para los subdominios I y II, se dan soluciones particulares de Ψ_L y Ψ_H , pues en estos subdominios coexisten las dos regiones de potencial (alta y baja). En cambio, en el subdominio III solo habrá una solución, Ψ_H , pues la región de alto potencial ocupa todo el capilar.

Para el subdominio I, en el cual $C < 0$, en la región de bajo potencial la solución es:

$$\Psi_L(R) = I_0(R) / I_0(R^*) \quad , \quad 0 \leq R \leq R^* \quad (40)$$

y para la región de alto potencial resulta:

$$\Psi_H(R) = \ln \left| \frac{-C}{R^2 \cos^2 \{A_- + (\frac{1}{2}) \sqrt{-C} \ln(R/R^*)\}} \right| \quad (41)$$

donde

$$A_- = \arccos(-C/eR^{*2})^{\frac{1}{2}} \quad (42)$$

En el subdominio II, ocurre que $4 > C > 0$ y la solución para la región de bajo potencial es igual que el subdominio I, o sea, coincide con la solución (40). La solución de la región de alto potencial es

$$\Psi_H(R) = \ln \left| \frac{4A_+ C (R/R^*)^{\sqrt{C}}}{R^2 \{1 - A_+ (R/R^*)^{\sqrt{C}}\}^2} \right| \quad (43)$$

donde

$$A_+ = \frac{\sqrt{C+eR^{*2}} - \sqrt{C}}{\sqrt{C+eR^{*2}} + \sqrt{C}} \quad (44)$$

En el caso en que $C=0$ resulta para $\Psi_H(R)$:

$$\Psi_H(R) = -2 \ln \left| (R/R_0^*) e^{-\frac{1}{2}} - (R/2) \ln(R/R_0^*) \right| \quad (45)$$

En el subdominio III, $C=4$, y aquí la región de alto potencial ocupa todo el capilar incluyendo el eje, $R=0$. En este caso la solución a la ecuación (31) resulta ser:

$$\Psi_H(R) = \Psi_H(0) - 2 \ln \left| 1 - (R^2/16) \exp\{\Psi_H(0)\} \right| \quad (46)$$

donde $\Psi_H(0)$ es el valor del potencial en el eje del capilar:

$$\Psi_H(0) = \ln \left| 16B_+^0 / (\kappa a)^2 \right| \quad (47)$$

y B_+ es:

$$B_+ = \frac{\sqrt{C+\exp\{\Psi_S\}}(\kappa a)^2 - \sqrt{C}}{\sqrt{C+\exp\{\Psi_S\}}(\kappa a)^2 + \sqrt{C}} \quad (48)$$

siendo B_+^0 igual a B_+ cuando $C=4$.

Una vez conocidos los valores de $\Psi_L(R)$ y $\Psi_H(R)$ en cada subdominio, debemos conocer los valores que toma G y las integrales I' e I'' en cada uno de los subdominios, con el fin de calcular F .

En el primer y segundo subdominios resultará que G es suma de dos contribuciones:

$$G = G_L + G_H \quad (49)$$

Sustituyendo los valores $\Psi_L(R)$ resulta para el primer y segundo subdominios que:

$$G_L = \frac{2R^*}{\Psi_S(\kappa a)^2} \frac{I_1(R^*)}{I_0(R^*)} \quad (50)$$

Para G_H en el primer subdominio ($C < 0$) resulta:

$$G_H = \frac{1}{\Psi_S} \left| 1 - 2 \ln \left(\frac{\kappa a}{\sqrt{-C}} \right) - \left(\frac{R^*}{\kappa a} \right)^2 \left\{ 1 - 2 \ln \left(\frac{R^*}{\sqrt{-C}} \right) \right\} - \frac{4}{(\kappa a)^2} \int_{R^*}^{\kappa a} R \ln \cos \left\{ A_- + \frac{1}{2} \sqrt{-C} \ln \left(\frac{R}{R^*} \right) \right\} dR \right| \quad (51)$$

Para el caso en que $C=0$, resulta:



$$G_H = \frac{1}{\Psi_s} \left| 1 - 2 \ln \left\{ \exp\left(-\frac{1}{2}\right) (\kappa a / R^*) - (\kappa a / 2) \ln(\kappa a / R^*) \right\} - \right. \\ \left. - 2(R^* / \kappa a)^2 \left\{ 1 + \int_0^{\ln(\kappa a / R^*)} \frac{e^{2z} dz}{(2e^{-\frac{1}{2}} / R^*) - z} \right\} \right| \quad (52)$$

donde $z = \ln(R / R^*)$.

Para el segundo subdominio ($4 \geq C > 0$) resulta:

$$G_H = \frac{1}{\Psi_s} \left| 1 - 2 \ln(\kappa a / \sqrt{C}) + \sqrt{C} \ln(\kappa a / R^*) + \ln(4A_+) - \frac{1}{2} \sqrt{C} - \right. \\ \left. - (R^* / \kappa a)^2 \left\{ 1 - 2 \ln(R^* / \sqrt{C}) + \ln(4A_+) - \frac{1}{2} \sqrt{C} \right\} - \right. \\ \left. - \frac{4}{(\kappa a)^2} \int_{R^*}^{\kappa a} R \ln \left\{ 1 - A_+ (R / R^*)^{\sqrt{C}} \right\} dR \right| \quad (53)$$

En estos resultados, (51), (52) y (53) las integrales resultantes se evalúan numéricamente.

Para el tercer subdominio en el que $C=4$, resulta:

$$G_H = \frac{1}{\Psi_s} \left| \ln \left\{ 16 B_+^0 / (\kappa a)^2 \right\} + 2 + \frac{2}{B_+^0} (1 - B_+^0) \ln(1 - B_+^0) \right| \quad (54)$$

Una vez conocido G vamos a calcular I' e I'' en cada subdominio.

Para los tres subdominios la integral I' se calcula por integración numérica utilizando los valores correspondientes de $\Psi(R)$.

La integral I'' para los subdominios I y II toma la forma:

$$I'' = \frac{R^{*2}}{2I_0^2(R^*)} | I_1^2(R^*) - I_0(R^*)I_2(R^*) | + \int_{R^*}^{ka} R \left(\frac{d\psi_H(R)}{dR} \right)^2 dR \quad (55)$$

La integral resultante en (55), debe ser de nuevo evaluada numéricamente.

Para el subdominio III la integral que resulta es:

$$I'' = 8 | \{ B_+^0 / (1 - B_+^0) \} + \ln(1 - B_+^0) | \quad (56)$$

Igual que para el caso en que $\Psi_s < 1$, cuando $\Psi_s > 1$, se determina el subdominio en el que nos encontramos y se calculan los valores de G , I' e I'' mediante la sustitución del correspondiente $\Psi(R)$. Conocidos esos factores podremos obtener el valor de F para el caso particular de que se trate.

Para membranas de diferentes características estructurales la solución utilizada para $\Psi(R)$ corresponde con la solución lineal de la ecuación de Poisson-Boltzmann. A la vista de las ecuaciones (35), (37) y (38) es necesario conocer los valores de las funciones hiperbólicas de Bessel de ordenes cero, uno y dos. Dado que en las Tablas que disponemos, los argumentos de estas funciones varían de 0.2 en 0.2 y con un valor máximo de 8, fue necesario obtener un listado de las funciones de Bessel de orden 0 y 1, con un argumento máximo de 177.9 y variando de décima en décima. Para ello, se utilizaron las rutinas MMBSIO y MMBSI1 de la librería International Mathematical

& Statistical Libraries, DP. REV.9.LB.

Para obtener los valores numéricos de la función de Bessel hiperbólica de segundo orden, se utilizó la siguiente fórmula de recurrencia:

$$I_{n-1}(x) - I_{n+1}(x) = \frac{2n}{x} I_n(x) \quad (57)$$

Los valores de I_0 , I_1 e I_2 utilizados para las membranas de diferentes características, se muestran en la Tabla A.1.

Por otro lado, los valores numéricos de las integrales I' e I'' de las ecuaciones (36) y (37), necesarios para el cálculo de F , para membranas de distintas características, se muestran en la Tabla A.2. Para realizar la integración numérica de la expresión (36), se utilizó una rutina DCADRE de la librería I.M.S.L., DP.REV.9.LB.

Para las tres membranas utilizadas con diferentes concentraciones de NaOH, los valores de las funciones de Bessel empleadas, y de las integrales I' e I'' , se muestran en las Tablas A.3, A.4 y A.5. Los procedimientos de cálculo son idénticos a los descritos anteriormente.

Como se observa en las Tablas, para κa superiores a 178, las rutinas no suministraban valores de las funciones de Bessel, con lo que dichas funciones, para κa mayores a dicho número, se deberían haber calculado mediante fórmulas asintóticas. Pero observando las Figuras A.1 y A.2 sobre la variación de $1-G$ y F con respecto a κa para Ψ_s comprendido entre 0 y 1, se puede comprobar que para

TABLA A.1

<u>Membrana</u>	<u>κa</u>	<u>$I_0(\kappa a)$</u>	<u>$I_1(\kappa a)$</u>	<u>$I_2(\kappa a)$</u>
1	8.9	$9.9524 \cdot 10^2$	$9.3754 \cdot 10^2$	$7.8456 \cdot 10^2$
2	14.8	$2.7999 \cdot 10^5$	$2.7036 \cdot 10^5$	$2.4345 \cdot 10^5$
3	28.9	$1.4921 \cdot 10^7$	$1.4521 \cdot 10^7$	$1.3384 \cdot 10^7$
4	29.1	$3.2272 \cdot 10^{11}$	$3.1713 \cdot 10^{11}$	$3.0093 \cdot 10^{11}$
5	21.6	$2.0750 \cdot 10^8$	$2.0264 \cdot 10^8$	$1.8874 \cdot 10^8$
6	15.0	$3.3965 \cdot 10^5$	$3.2813 \cdot 10^5$	$2.9590 \cdot 10^5$
7	27.5	$6.7043 \cdot 10^{10}$	$6.5813 \cdot 10^{10}$	$6.2257 \cdot 10^{10}$
8	15.9	$8.1100 \cdot 10^5$	$7.8507 \cdot 10^5$	$7.1225 \cdot 10^5$
9	12.9	$4.4916 \cdot 10^4$	$4.3138 \cdot 10^4$	$3.8228 \cdot 10^4$
10	16.4	$1.3162 \cdot 10^6$	$1.2755 \cdot 10^6$	$1.1607 \cdot 10^6$

TABLA A.2

<u>Membrana</u>	<u>I'</u>	<u>I''</u>
1	48.00	1.651
2	129.2	2.522
3	208.5	3.104
4	481.5	4.122
5	247.2	1.304
6	118.3	0.753
7	399.2	1.604
8	207.3	9.121
9	83.73	0.078
10	192.6	6.585

TABLA A.3

<u>C(M)</u>	<u>κa</u>	<u>I₀(κa)</u>	<u>I₁(κa)</u>	<u>I₂(κa)</u>	<u>I'</u>	<u>I''</u>
10 ⁻⁶	22.1	3.3817 10 ⁸	3.3043 10 ⁸	3.0827 10 ⁸	270.27	2.387
10 ⁻⁵	73.0	2.3632 10 ³⁰	2.3469 10 ³⁰	2.2989 10 ³⁰	2949.0	9.211
5 · 10 ⁻⁵	161.2	3.2051 10 ⁶⁸	3.1951 10 ⁶⁸	3.1654 10 ⁶⁸	14180.5	20.009
10 ⁻⁴	237.2					

TABLA A.4

<u>C(M)</u>	<u>κa</u>	<u>I₀(κa)</u>	<u>I₁(κa)</u>	<u>I₂(κa)</u>	<u>I'</u>	<u>I''</u>
10 ⁻⁶	21.7	2.2879 10 ⁸	2.2345 10 ⁸	2.0819 10 ⁸	270.87	3.266
10 ⁻⁵	63.1	1.2757 10 ²⁶	1.2655 10 ²⁶	1.2356 10 ²⁶	2342.8	12.695
5 · 10 ⁻⁵	133.9	4.8973 10 ⁵⁶	4.8790 10 ⁵⁶	4.8244 10 ⁵⁶	10074.9	21.544
10 ⁻⁴	199.3					

TABLA A.5

$C(M)$	κa	$I_0(\kappa a)$	$I_1(\kappa a)$	$I_2(\kappa a)$	I'	I''
10^{-6}	15.9	$8.1100 \cdot 10^5$	$7.8507 \cdot 10^5$	$7.1225 \cdot 10^5$	142.75	1.987
10^{-5}	49.4	$1.6192 \cdot 10^{20}$	$1.6027 \cdot 10^{20}$	$1.5543 \cdot 10^{20}$	1350.0	5.970
$5 \cdot 10^{-5}$	106.0	$4.2071 \cdot 10^{44}$	$4.1873 \cdot 10^{44}$	$4.1281 \cdot 10^{44}$	6431.7	19.222
10^{-4}	156.9	$4.4081 \cdot 10^{66}$	$4.3940 \cdot 10^{66}$	$4.3521 \cdot 10^{66}$	14365.0	34.907
$5 \cdot 10^{-4}$	350.4					

altos valores del radio electrocinético y, en nuestro caso particular, para valores superiores a 178, $1-G$ y F toman valores muy próximos a la unidad. Así, para estos casos consideraremos que los valores numéricos de $1-G$ y F son iguales a 1, y por tanto no se han calculado ni las funciones hiperbólicas de Bessel, ni las integrales correspondientes (I' e I'').

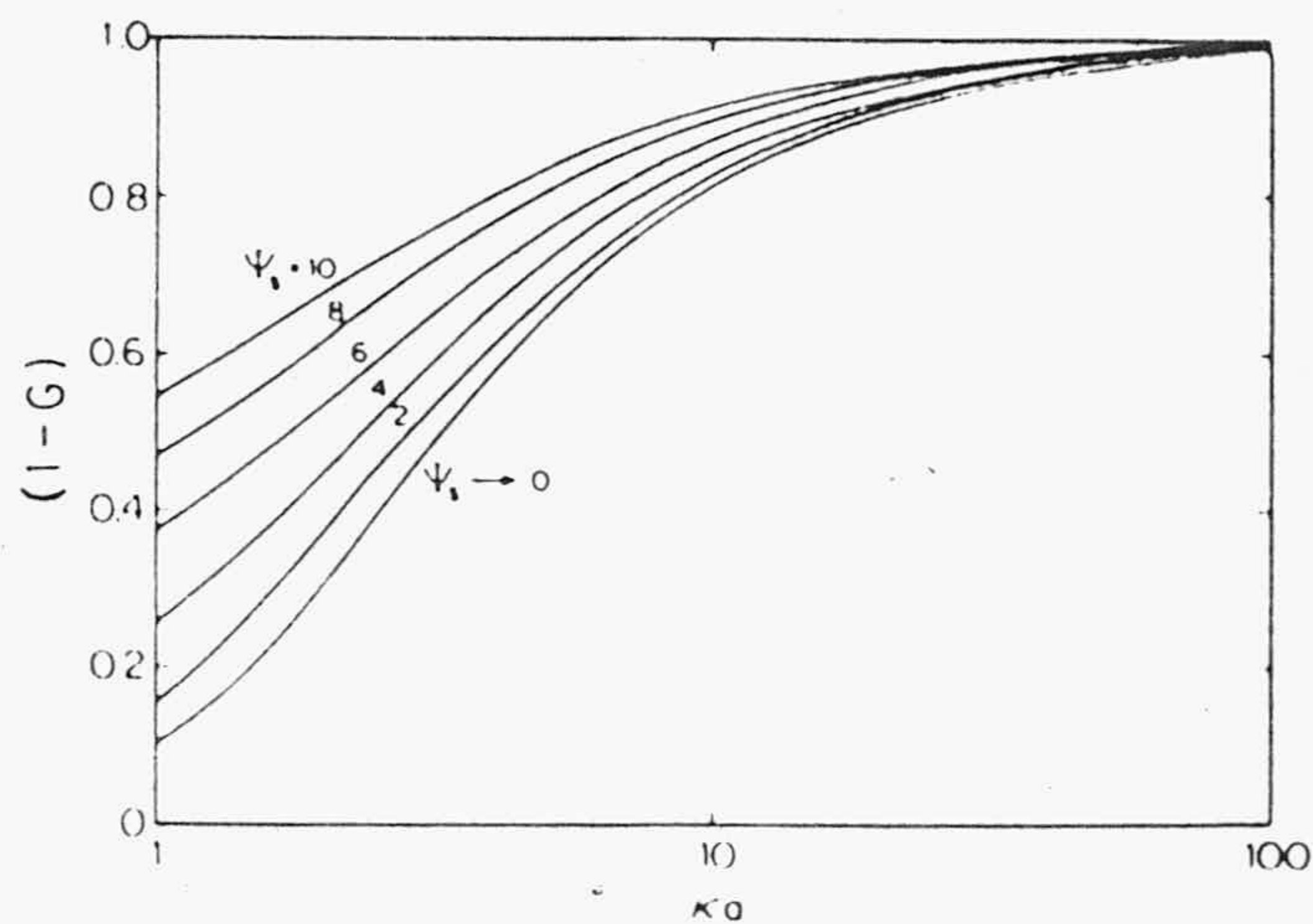


FIGURA A.1

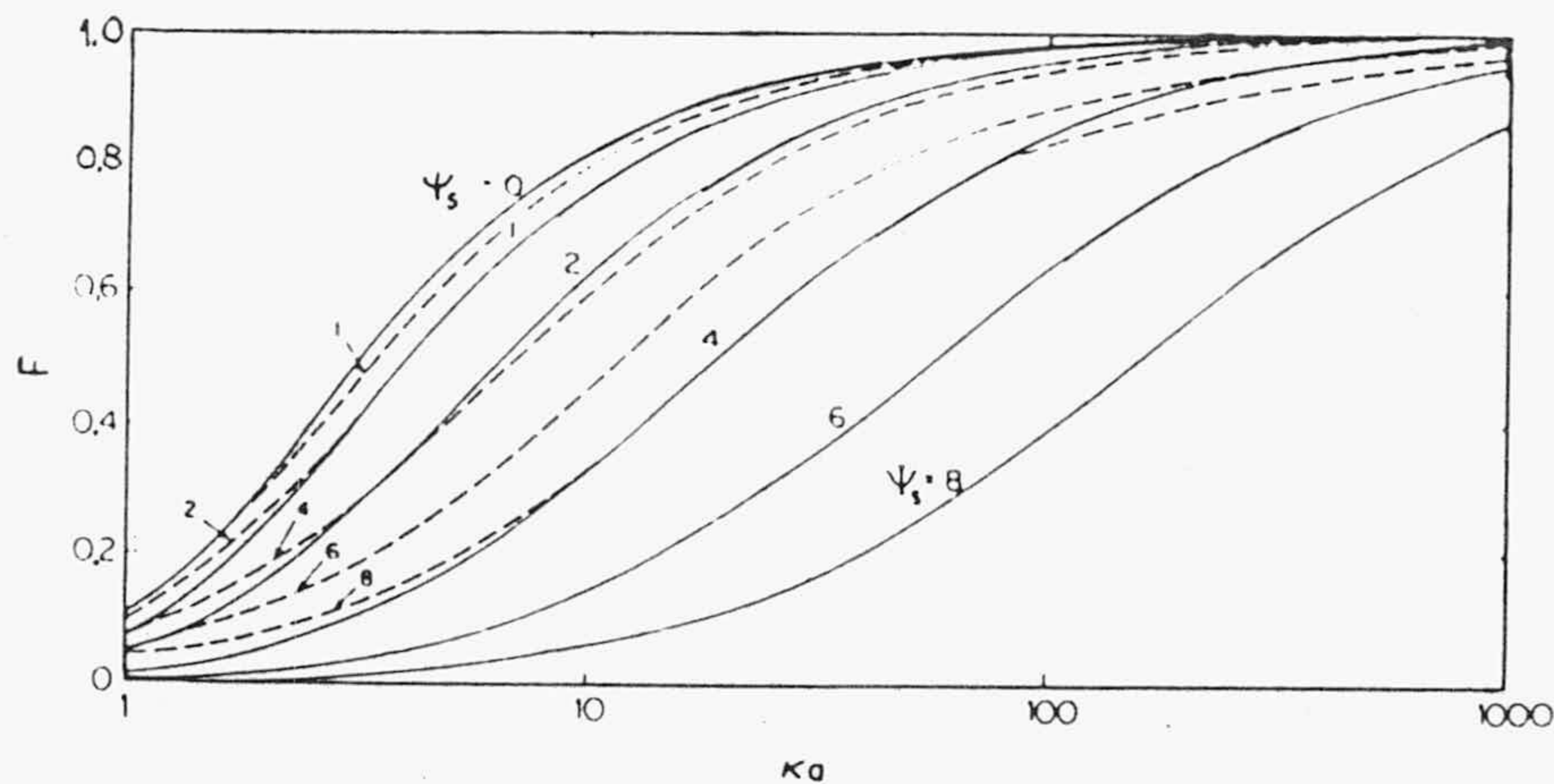


FIGURA A.2

CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES.

Como resumen de todo lo tratado en esta memoria, se pueden considerar las siguientes conclusiones y aportaciones:

- 1º) Se han conseguido membranas heterogéneas cambiadoras de iones que, debido al empleo del politetrafluoroetileno, tienen una buena rigidez mecánica, no siendo necesario aplicar altas temperaturas que pueden degradar al cambiador iónico.
- 2º) Se ha encontrado que el contenido de agua de las membranas de diferente composición depende linealmente con la cantidad de resina que contiene la membrana. En consecuencia, todas las partículas de resina de las membranas formadas con una compresión igual o menor que 176.9 Kp/cm^2 , son accesibles al permeante, es decir, no sufren encapsulamiento por el Teflon. Por otra parte, el contenido de agua y la porosidad de las membranas utilizadas, son prácticamente independientes de la concentración de electrolito, para el rango de concentraciones empleadas.
- 3º) Se ha comprobado que en estas membranas heterogéneas, existe un segundo paso para el transporte de iones y disolvente, además del que existe a través de las propias partículas de resina, ya que el volumen intersticial está comprendido entre un 7 y 11% del volumen ocupado por éstas. Este hecho supone una pérdida de selectividad frente a las membranas homogéneas que se encuentran en la literatura, como se pone de manifiesto en las medidas de número de

transporte de contraiones.

- 49) La conductividad eléctrica de las membranas es más elevada para las de mayor contenido de resina, mayor compacidad y menor grado de divinilbenceno. El que las partículas de resina posean grupos fijos y que para una mayor compresión exista un mayor contacto entre éstas, justifica las tendencias encontradas. Para las membranas de diferente grado de divinilbenceno, el aumento del contenido de agua al disminuir éste, explica la variación de la conductividad eléctrica.
- 59) Todas las membranas utilizadas en este trabajo, presentan una gran influencia del efecto de la conductividad eléctrica superficial. Esta contribución ha sido calculada mediante el método de Briggs, y resulta mayor para las membranas de más alto contenido de resina, mayor compacidad y menor grado de divinilbenceno. También se ha comprobado que la ecuación de Bikerman aplicada a nuestros sistemas subestima esta contribución, aunque los resultados teóricos muestran una tendencia de variación similar a los experimentales.
- 69) Se ha constatado que las estimaciones de la tortuosidad de las membranas que utilizan medidas conductimétricas, resultan erróneas para nuestros sistemas. En este sentido se ha observado que la ecuación deducida por Mackie y Meares, basada únicamente en determinaciones de porosidad, es la que probablemente suministra un valor de la tortuosidad más próximo al valor real.
- 79) La permeabilidad hidrodinámica aumenta al elevarse el

contenido de resina y al disminuir el espesor, la compacidad y el grado de divinilbenceno de la membrana. Estos resultados concuerdan con los encontrados para la porosidad y el contenido de agua de las distintas membranas. Asimismo, se ha encontrado que la permeabilidad hidrodinámica es, dentro del rango de concentraciones utilizado, independiente de la concentración de electrolito. Por lo tanto, los cambios de concentración no modifican las características de hinchado de la membrana.

- 89) Mediante tres métodos diferentes se ha estimado el radio de poro, encontrándose que para nuestros sistemas es mejor el método que sólo necesita de determinaciones de tipo hidrodinámico.
- 99) La naturaleza del flujo hidrodinámico ha resultado claramente de tipo viscoso, con una contribución despreciable del flujo difusivo. Esto se ha confirmado, aplicando tanto el modelo de flujo viscoso como el modelo de flujo difusivo.
- 109) Para las membranas de diferentes características estructurales y para las distintas concentraciones de NaOH, se ha observado que la relación entre el potencial eléctrico generado y la diferencia de presión aplicada, es lineal.
- 119) La teoría de carga fija desarrollada por Schmid, parece que no es aplicable a nuestros sistemas, pues subestima la concentración de carga fija de éstos. La naturaleza viscosa del flujo, o también, el radio de poro

relativamente grande de las membranas, son las causas que pueden explicar esta subestimación, ya que, mientras por este método la concentración de carga fija resulta muy pequeña, por medidas directas y estimaciones del número de transporte se ha comprobado que la selectividad de nuestra membrana no se corresponde con los resultados de la citada teoría.

- 129) Se ha encontrado que las correcciones a la teoría clásica de fenómenos electrocinéticos, desarrolladas por Levine y col. para capilares de radio electrocinético arbitrario y altos potenciales zeta, son aplicables a los sistemas presentados en este trabajo. Incluso para distintas concentraciones de electrolito, se ha observado que para el potencial de flujo y la resistencia eléctrica, existe una gran analogía entre las tendencias de variación que muestran los valores teóricos y experimentales. Las diferencias numéricas que se han encontrado entre unos y otros, son debidas al efecto de la conductancia superficial que no es tenido en cuenta por esta teoría.
- 139) Las expresiones que se pueden deducir para el coeficiente fenomenológico L_{21} , basadas en un modelo de poro cilíndrico directo o en un modelo de poro tortuoso, cuando varían las características de la membrana o la concentración de la disolución externa, explican satisfactoriamente el comportamiento observado para este coeficiente.

- 149) En todos los casos estudiados se ha comprobado que, dentro del error experimental, las relaciones de Saxén

entre el potencial de flujo y el flujo electroosmótico se cumplen.

- 159) La pérdida de la linealidad observada entre el flujo electroosmótico y el potencial eléctrico, para valores relativamente elevados de éste, se ha atribuido al efecto Bethe-Toropoff.
- 169) La brusca elevación de la permeabilidad electroosmótica, cuando se aplicaban intensidades de corriente eléctrica bajas, se ha supuesto que es una consecuencia del carácter heteroporoso de nuestras membranas. Este comportamiento ha resultado más pronunciado en las membranas de más alto contenido de agua y para las concentraciones de electrolito más diluidas, tendiendo a desaparecer cuando esta última se incrementaba.
- 179) Se ha observado que, cuando se utiliza como permeante una mezcla acetona-agua, los cambios en la interacción entre estos dos componentes modifica la interacción membrana-permeante. Esto último se traduce en una brusca elevación del contenido de disolvente cuando la fracción molar de acetona es de 0.4. Este hecho es la causa de que los coeficientes fenomenológicos L_{11} , L_{22} y L_{21} muestren unas variaciones en esa zona de composición, que no se pueden explicar únicamente por los cambios en las características del permeante, sino que deben considerarse también las modificaciones que sufren los parámetros de la membrana (potencial zeta y radio de poro) como consecuencia de los cambios en la interacción membrana-permeante

- 189) Se ha encontrado que, al cambiar la composición del disolvente, la linealidad que resulta inicialmente para el potencial de flujo respecto de la presión, se va perdiendo paulatinamente conforme se incrementa la cantidad de acetona, siendo este comportamiento más claro cuando la fracción molar de acetona es de 0.8 y 1. La causa de esta pérdida de la linealidad es una transición de flujo laminar a turbulento, como se puede comprobar por la fuerte elevación que experimenta el número de Reynolds para estas mezclas.
- 199) Se ha comprobado que la influencia de la concentración de urea sobre el contenido de disolvente y, sobre los coeficientes fenomenológicos L_{11} , L_{22} y L_{21} , sólo es importante a altas concentraciones.
- 209) Hemos observado que, para membranas de diferentes características estructurales, el rendimiento máximo en la conversión de energía es más elevado cuanto menor es el contenido de resina de la membrana, más compacta es ésta o menor es su grado de divinilbenceno. Igualmente se ha encontrado que el rendimiento máximo disminuye al incrementarse la concentración de NaOH de la disolución externa a la membrana.
- 219) Al igual que ocurría con los coeficientes fenomenológicos cuando variaba la composición de la mezcla acetona-agua utilizada como permeante, el rendimiento máximo en la conversión de energía presenta una brusca elevación cuando la fracción molar de acetona es de 0.4. Este comportamiento del rendimiento máximo queda explicado si se tienen en cuenta, los cambios en las

características del permeante y en las interacciones
membrana-permeante.

BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA

- ANDERSON J.L., W.H. Koh, J. Colloid Interface Sci. 59(1977)149.
- ARCHIE G.E., Trans. AIME 146(1942)54.
- BENAVENTE J., Tesis Doctoral 1981, Universidad de Málaga.
- BIRD B.R. W.E. Stewart, E.N. Lightfof, "Transport Phenomena", J. Wulwy, N.Y. 1966.
- BIKERMAN J.J., Trans. Faraday Soc. 36(1940)154.
- BITTERLICH W., H Wöbking, Z. Geophys. 36(1970)607.
- BLOKHRA R.L., S.K. Agarwal, A. Arora, J. Colloid Interface Sci. 73(1980)88.
- BLUMBERG A.A., E.S. Haddadin M.E. Chmielewski, D. G. Stroz, J. Colloid Interface Sci. 49(1974)24.
- BOCQUET P.E., C.M. Sliepcevich, D.F. Bohr, Industrial Engin. Chem. 48(1956)197.
- BODAMER G.W., U.S. Patent O., 2681219(1954).
- BODAMER G.W., U.S. Patent O., 2827426(1958)
- BOUMANS A.A., Physica 23(1957)1027.
- BRESLAU B.R., I.F.Miller, Indust.Eng.Chem.Fundam.10(1971)554.

BRIGGS D.K., J. Phys. Chem. 32(1928)641.

BRUN T.S., D. Vaula, Ber. Bunsenges., 71(1967)824.

BURGREEN D., F.R. Nakache, J. Phys. Chem.
68(1964)1084.

CARR C.W., R.McClintock, K. Sollner, J. Electrochem. Soc.
109(1962)251.

CHURAYEV N.V., B.V. Derjaguin, Kolloid Z. 38(1966)369.

DAVIES C.W., B.D.R. Owen, J. Chem. Soc. (1956)1676.

DEMISCH H.U., W. Pusch, J. Electrochem. Soc. 123(1976)370.

DEMISCH H.U., W.Pusch, J.Colloid Interface Sci. 76(1980)445.

DESPIC A., G.H. Hills, Discuss. Faraday Soc. 21(1956)150.

DESPIC A., G.H. Hills, Trans. Faraday Soc. 53(1957)1262.

DIZECHI M., E. Marschall, J. Chem. Engin. Data 27(1982)358.

DOUGLAS H.W., J. Burden, Trans. Faraday Soc., 55(1959)350.

DRAVMIEKS A., J. Bregman, Chem. Eng. News 39(1961)40.

DUKHIN S.S., "Surface and Colloid Science", vol.7, Ed.E.
Matijevic, J. Wiley & Sons, 1974.

DUKHIN S.S., B.U. Derjaguin, "Surface and Colloid Science"
vol.7 Ed.E. Matijevic, J.Wilwy & Sons, 1974.

EREMENKO B.V., Z.A. Sergienko, Colloid J. USSR,
43(1981)125.

FERGUSON H., C.R. Gardner, R. Paterson, J. Chem. Soc. Faraday
Trans. I., 68(1972)2021.

FERNANDEZ-PINEDA C., J.I. Mengual, J. Colloid Interface Sci.
61(1977)102.

FRIEDLANDER H.Z., R.N. Rickless, Chem. Eng., 73(1966)153.

GEORGE J.H.B., R.A. Courant, J. Phys. Chem. 71(1967)246.

GINZBURG B.Z., A. Katchalsky, J. General Physiology
47(1963)403.

GONZALEZ-CABALLERO F., Tesis Doctoral 1974, Universidad
de Granada.

GONZALEZ-CABALLERO F., R. Hidalgo-Alvarez, J.M. Bruque,
G. Pardo, Physico-Chemical Hydrodynamics 3(1982)15.

GONZALEZ-CABALLERO F., R. Hidalgo-Alvarez, J.M. Bruque,
G. Pardo, J. Non-Equilib. Thermodyn. 5(1980)301.

GONZALEZ CABALLERO F., F.J. de las Nieves, J. Membrane Sci.
1983.

GREGOR H.P., J. American Chem. Soc. 73(1951)642.

GREGOR H.P., Saline Water Conversion, Ed. M.A. Mason,
Public. 568, Nat. Acad. Sci., Nat. Res. Council,
Washington D.C. 1958.

GREGOR H.P., F.Guttoff, J.I. Bregman, J.Colloid Sci.
6(1951)245.

GREGOR H.P., D.Nobel, M.H. Gotthieb, J. Phys. Chem.
59(1955)10.

GRIGOROV O.N., D.A.Fridrikhsberg, Vestn.Lening.Univ.1(1970)100.

GROOT S.R., P.Mazur, "Non-Equilibrium Thermodynamics",
Ed. North-Holland (1969).

GYARMATI I., J.Sandor, Colloid J.R. 28(1966) 299, 305, 688.

HAASE R., Z. Phys. Chem. N.F., 103(1976)235.

HADERMANN A.F., P.F. WATERS, J.W. Wood, J. Phys. Chem.
78(1974)65.

HALE D.K., D.J. McCauley, Trans. Faraday Soc. 57(1961)135.

HELFFERICH F., "Ion Exchange", McGraw-Hill B.C., 1962.

HIDALGO-ALVAREZ R., Tesis Doctoral 1979, Universidad de
Granada.

HIDALGO-ALVAREZ R., F. González-Caballero, J.M. Bruque,
J.Colloid Interface Sci. 76(1980)591.

HIDALGO-ALVAREZ R., F. González-Caballero, J.M. Bruque,
G.Pardo, J.Colloid Interface Sci. 82(1981)45.

HIDALGO-ALVAREZ R., F.González-Caballero, J.M. Bruque,
G.Pardo, J. Non-Equilib. Thermodyn. 6(1981)295.

HIDALGO-ALVAREZ R., F. González-Caballero, F.J. de las Nieves, J. Non-Equilib. Thermodyn. 7(1982)269.

HIDALGO-ALVAREZ R., F. González-Caballero, G. Pardo, Physics Letters 94A(1983)325.

HIDALGO-ALVAREZ R., F. González-Caballero, J. Colloid Interface Sci. 1983.

HILDRETH D., J. Phys. Chem. 74(1970)2006.

HILLS G.J., P.W.M. Jacobs, N. Lakshminarayanaiah, Proc. Royal Soc. 282A(1961)257.

HOMES H.F., C.S. Shoup, C.H. Secoy, J. Phys. Chem., 69(1965)3148.

HOLT T., S.K. Ratkje, K.S. Forland, T. Ostvold, J. membrane Sci. 9(1981)69.

HORN J.H., G.Y. Onoda, J. Colloid Interface Sci. 61(1977)272.

IBAÑEZ J.A., A.F. Tejerina, J. Garrido, J. Pellicer, J. Non-Equilib. Thermodyn. 5(1980)313.

ISHIDO T., H. Mitutani, J. Geophys. Res. 86(1981)1763.

JAIN A.K., R.P. Singh, S. Agrewal, J. Indian Chem. Soc. 59(1982)106.

JAIN A.K., R.K. Tewari. J. Colloid Interface Sci. 72(1979)358.

JAIN A.K., R.K. Tewari, R.K. Mishra, Indian J. Chem. A 18(1979)112.

JAKUBOVIC A.O., G.J. Hills, J.A. Kitchener, Trans. Faraday Soc. 55(1959)1570.

JEROME R., V. Desreux, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 69(1972)1177.

KATCHALSKY A., P.F. Curran , "Non-Equilibrium Thermodynamics in Biophysics", Ed. Harvard University Press 1965.

KAUFMAUN T.G., E.F. Leonard, AICHE J. 14(1968)110.

KEDEM O., S.R. Caplan, Trans. Faraday Soc. 51(1965)1897.

KEDEM O., A. Katchalsky, J. General Physiology 54(1961)143.

KHEDR G., A. Schmitt, R. Varoqui, J. Colloid Sci. 66(1978)516.

KITAHARA A., T. Fujii, S. Katano, Bull. Chem. Soc. Japan 44(1971)3242.

KOBATAKE Y., M. Yuasa, M- Fujita, J. Phys. Chem. 72(1968)1752.

KOBAYASHI K., M. Iwata, Y. Hosoda, H. Yukawa, J. Chem. Eng. Japan 12(1979)466.

KHOLODNITSKY B.A., Vestn.Lening.Univ., 10(1968)153.

KRESSMAN T.R.E., J.A.Kitchener, J. Chem. Soc. (1949)211.

- KRESSMAN T.R.E., P.A. Stambridge, F.L. Tye, Trans. Faraday Soc. 64(1963)2139.
- KRESSMAN T.R.E., P.A. Stambridge, F.L. Tye, A.G. Wilson, Trans. Faraday Soc. 64(1963)2133.
- KRESSMAN T.R.E., F.L. Tye, Discuss. Faraday Soc. 21(1956)185.
- KRESSMAN T.R.E., F.L. Tye, Trans. Faraday Soc. 55(1959)1441.
- KUMAMOTO E., H. Kimizuka, J. Phys. Chem. 85(1981)635.
- KUMAR R., J. Membrane Sci. 5(1979)51.
- KUMAR R., Current Sci. 48(1979)708.
- KUMAR R., J. Non-Equilib. Thermodyn. 5(1980)259.
- LAKSHMINARAYANAIAH N., Proc. Indian Acad. Sci. A55(1962)200.
- LAKSHMINARAYANAIAH N., Chem. Review 65(1965)531.
- LAKSHMINARAYANAIAH N., Biophys. J. 7(1967)511.
- LAKSHMINARAYANAIAH N., Desalination 3(1967)97.
- LAKSHMINARAYANAIAH N., J. Phys. Chem. 72(1968)3699.
- LAKSHMINARAYANAIAH N., Electrochem. Soc. -16(1969)338.
- LAKSHMINARAYANAIAH N., J. Phys. Chem. 73(1969)4428.
- LAKSHMINARAYANAIAH N., J. Phys. Chem. 73(1969)97.

LAKSHMINARAYANAI AH N., Transport Phenomena in Membranes, Academic Press N.Y. 1969.

LAKSHMINARAYANAI AH N., V. Subrahmanyam, J. Polym. Sci. A2(1964)4491.

LEE J.A., W.C. Maskell, F.L. Tye, "Membrane Separation Processes", Ed. P. Meares, Elsevier P.C. 1976.

LEVINE S., J.R. Marriot, G. Neale, N. Epstein, J. Colloid Interface Sci., 52(1975)136.

LOKHANDE H.T., A.S. Salvi, Colloid Polymer Sci. 260(1981)881.

LORENTZ P.B., J. Phys. Chem., 57(1953)341.

MACKAY D., J. Phys. Chem., 64(1960)1718.

MACKAY D., P. Meares, Trans. Faraday Soc., 55(1959)1221.

MACKIE J.S., P. Meares, Proc. Royal Soc., A232(1955)498.

MAURO A., Science 126(1957)252.

MAZUR P., J. Th. G. Overbeek, Rec. Trav. Chim., 70(1951)83.

McALLISTER R.A., A.I.Ch.E. J., 6(1960)427.

McCALLUN C., R. Paterson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 70(1974)2113.

- McHARDY W., P.Meares, A.Sutton, J.Thain, J.Colloid Interface Sci., 29(1969)116.
- MEARES P., Phil. Trans. Royal Soc. London, B278(1977)113.
- MEARES P., A.H. Sutton, J. Colloid Interface Sci., 28(1968)118.
- MENGUAL J.I., C.Fernández-Pineda, G.García-López, M.I. Vázquez-González, Anales Fis., 76(1980)197.
- MIKULECKY O.C., S.R.Caplan, J. Phys. Chem., 70(1966)3049.
- MILLAR J.R., D.G. Smith, T.R.E.Kressman, J. Chem.Soc., (1965)304.
- MILLER D.G., Chem. Review, 51(1960)15.
- MIZUTANI H., T.Ishido, T.Yokokura, S.Ohnishi, Geophys. Res. Letters, 3(1976)365.
- MOHANTY S., P.B. Das, Thermochim. Acta, 51(1981)367.
- MOHANTY S., B.K. Das, P.B. Das, Thermochim.Acta, 43(1981)385.
- MOLAU G.E., J. Membrane Sci., 8(1981)309.
- MORRISON F.A., J.F. Osterle, J. Chem. Phys., 43(1965)2111.
- NANDAN D., A.R. Gupta, J.Shankar, Indian J. Chem., 10(1972)83.

NANDAN D., A.R. Gupta, Indian J. Chem., 12(1974)808.

NANDAN D., A.R. Gupta, J. Phys. Chem., 81(1977)1174.

NANDAN D., A.R. Gupta, Indian J. Chem., 20A(1981)974.

OLDHAM I.B., F.J. Young, J.E. Osterle, J. Colloid Sci.,
18(1963)328.

OLIVARES W., T.L. Croxton, D.A. McQuarrie, J. Phys. Chem.
84(1980)867.

ONSAGER L., J. Chem. Phys., 2(1934)599.

OSTERLE J.F., J. Applied Mechanics, 31(1964)161.

OSTERLE J.F., J. Applied Sci. Res., 12A(1964)425.

OVERBEEK J.Th.G., "Colloid Science", Ed.H.R.Kruyt, vol.I,
Elsevier P.C., Amsterdam 1952.

PATERSON R., C.R. Gardner, J. Chem. Soc. A, Faraday Trans. I,
2(1971)2254.

PAULEY J.L., D.D. Vietti, C.C. Ou-Yang, D.A. Wood, R.D.
Sherrill, Analytical Chem., 41(1969)2047.

PEFFERKORN E., A. Schmitt, R.Varoqui, J. Membrane Sci.
4(1978)17.

PFANNKUCH H.O., "Fundamentals of Transport Phenomena in
porous media", Ed. I.A.H.R., Elsevier P.C., 1972.

- RASTOGI R.P., J. Scient. Indian Res., 28(1969)284.
- RASTOGI R.P., R.Shabd, J. Phys. Chem., 81(1977)1953.
- RASTOGI R.P., K.Singh, R.Kumar, S.A.Khan, J. Phys. Chem. 81(1977)2114.
- RASTOGI R.P., K. Singh, R. Kumar, R.Shabd, J.Membrane Sci., 2(1977)317.
- RASTOGI R.P., R.Shabd, B.M.Upadhyay, S.A.Khan, J. Non-Equilib. Thermodyn., 6(1981)273.
- RAVINA I., D.Zaslavsky, Soil Sci., 106(1968)60.
- REBOIRAS M.D., E.Riande, Anales Quim. 71(1975)39.
- REBOIRAS M.D., E.Riande, G.M.Guzmán, Anales Fis. 66(1970)393.
- REICHARDT H., Z.Physik. Chem., A147(1935)15.
- RIANDE E., "Physics of Electrolytes", vol.I, Ed.J.Hladik, Acad. Press N.Y. 1972.
- RICE S.A., F.E.Harris, Z. Physik. Chem., 8(1956)207.
- RICE C.L., R.Whitehead, J. Phys. Chem. 69(1965)4017.
- RIDDICK T.M., "Control of Colloid Stability Through Zeta-Potential", Ed.Zeta-Meter Inc. 1967.
- ROSS S., R.I. Long, Ind. Eng. Chem., 61(1969)58.

RUTGERS A.J., Trans. Faraday Soc., 36(1940)69.

RUTGERS A.J., M.De Smet, Trans. Faraday Soc., 42(1946)102.

RUTGERS A.J., M.De Smet, G.De Myer, Trans.Faraday Soc.,
53(1957)393.

RUTGERS A.J., M.De Smet, W.Rigole, J. Colloid Sci.,
14(1959)287.

RYU S.M., I.F.Miller, J. Biomed. Mater. Res., 5(1971)287.

SCHEIDEGGER A.E., "The Physics of Flow Through porous
media", Univ. Toronto Press, 1974.

SCHMID G., Z. Electrochem., 54(1950)173.

SCHMID G., Z. Electrochem., 56(1952)181.

SCHMID G., H.Schwarz, Z. Electrochem. 56(1952)35.

SCHOPPER J.R., Geophys. Prosp., 14(1966)301.

SHABD R., B.M.Upadhyay, M.K.Verma, J. Non-Equilib.
Thermodyn., 7(1982)71.

SIGAL V.L., Dissertation, Inst.Colloid Water Chem., Kiev
1973.

SIMMONS R.B., Proceeding Symp. "Ion-Exchange Transport
Interfacial Properties", Ed. R.S. Yeo, R.P. Buck,
Electrochem. Soc. 1981.

- SIMONS R., Desalination, 28(1979)41.
- SINHA M., D.N.Bennion, J. Electrochem. Soc., 125(1978)556.
- SINGH K., R.Kumar, J. Membrane Sci., 5(1979)275.
- SINGH K., R.Kumar, Proc. INSA, 45A(1979)498.
- SINGH K., R.Kumar, V.N.Srivastava, J. Indian Chem. Soc., 57(1980)203.
- SINGH K., R.Shabd, Indian J. Chem., 17A(1979)283.
- SINGH K., J.Singh, Colloid Polym. Sci., 255(1977)379.
- SMOLUCHOWSKI M.V., Handbuch der Elektrizitat und des Magnetismus, vol. II, Graetz-Leipzig 1921.
- SOLLNER K., J. Macromol. Sci., Chem.A 3(1969)1.
- SOLOMON A.K., J. General Physiology, 51(1968)335.
- SPIEGLER K.S., Trans. Faraday Soc., 54(1958)1408.
- SPIEGLER K.S., J.H.Macleish, J. Membrane Sci., 8(1981)173.
- SRIVASTAVA R.C., M.G.Abraham, J. Chem.Soc., Faraday Trans.I 72(1976)2631.
- SRIVASTAVA R.C., M.G.Abraham, J. Colloid Interface Sci., 58(1976)58.

SRIVASTAVA R.C., M.G.Abraham, A.K.Jain, J. Phys. Chem.
81(1977)906.

SRIVASTAVA M.L., S.N.Lal, Indian J. Technology, 18(1980)36.

SRIVASTAVA M.L., S.N.Lal, J. Membrane Sci., 7(1980)21.

SRIVASTAVA M.L., S.N.Lal, Colloid Polym. Sci., 258(1980)877.

SRIVASTAVA M.L., S.N.Lal, Indian J. Chem., 20A(1981)84.

SRIVASTAVA M.L., S.N.Lal, A.Kunwar, Colloid Polym. Sci.,
258(1980)411.

STANDAR MATHEMATICAL TABLES, 23^a ed., Ed.S.M.Selby, C.R.C.
Press, 1975.

STAVERMAN A.J., Trans. Faraday Soc., 48(1952)176.

STEWART P.R., N.Street, J. Colloid Sci., 16(1961)192.

STRATHMAN H., J. Membrane Sci., 9(1981)121.

SUBRAHMANYAN V., N.Lakshminarayanaiah, Current Sci.,
29(1960)307.

TANNY G.B., Nature 242(1973)474.

TANNY G.B., E.Hoffer, J. Colloid Interface Sci., 44(1973)21.

TASAKA M., S.Tamura, N.Takamura, K.Morimoto, J. Membrane
Sci., 12(1982)169.

TEALDO G.C., P.Canepa, S.Munari, J. Membrane Sci.,
9(1981)191.

TICKNOR L.B., J. Phys. Chem., 62(1958)1983.

TOMBALAKIAN A.S., J. Phys. Chem., 73(1968)1566.

TOMBALAKIAN A.S., H.J.Barton, W.F.Graydon, J. Phys. Chem.
66(1962)1006.

TOMBALAKIAN A.S., W.F.Graydon, J. Phys. Chem. 70(1966)3711.

TOYOSHIMA Y., H.Nozaki, J. Phys. Chem., 73(1969)2134.

TRIVIJITKASEM P., T.Ostvold, Electrochim. Acta, 25(1980)171.

TUMAN V.S., J. Applied Phys., 44(1963)2014.

VAN DER PUT A.G., B.H.Bijsterbosch, J. Colloid Interface
Sci., 75(1980)512.

VAN DER PUT A.G., B.H.Bijsterbosch, Acta Polym., 32(1981)311.

VAN DER PUT A.G., B.H.Bijsterbosch, J. Colloid Interface
Sci., 92(1983)499.

VAN WAGENEN R.A., J.D.Andrade, J.B.Hibbs, J. Electrochem.
Soc., 123(1976)1438.

VAN WAGENEN R.A., J.D.Andrade, J. Colloid Interface Sci.
76(1980)305.

VERWEY E.J.V., J.Th.G.Overbeek, "Theory of Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier Amsterdam 1948.

VINK H., Z. Phys. Ch.F., 71(1970)51.

WEI J., Symp. "Applied Thermodynamics", Washington D.C. 1968.

WINGER A.G., R.Ferguson, R.Kunin, J. Phys. Chem. 60(1956)556.

WYLLIE M.R.J., H.W.Patnode, J. Phys. Chem., 54(1950)204.

WYLLIE M.R.J., S.L. Kanaan, J. Phys. Chem., 58(1954)73.

WYLLIE M.R.J., M.B.Spangler, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 36(1952)359.

YEAGER H.L., B.O'Dell, Z.Twardowski, J. Electrochem. Soc. 129(1982)85.

YUKAWA H., H.Chigira, T.Hoshino, M.Iwata, J. Chem. Eng. Japan, 4(1971)370.

YUKAWA H., H.Yoshida, K.Kobayashi, M.Hakoda, J. Chem. Eng. Japan, 9(1976)402.

YUKAWA H., H.Yoshida, K.Kobayashi, M.Hakoda, J. Chem. Eng. Japan, 11(1978)475.

ZUKHOV P.N., A.D.Fridrikhsberg, Kolloidn. Zh., 12(1950)136.