

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESTUDIO DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE
DEL AGUA EN MEMBRANAS

TESIS

ELSA GRACIELA CERBELLA

1979

Ms 671 (1)

Ms 671 (1)

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1º subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-4977/79 ext. 129

7/12/79
183 49613



DEX-49613

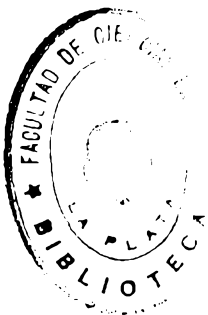


UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

"ESTUDIO DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE
DEL AGUA EN MEMBRANAS"

TESIS

ELSA GRACIELA CERRELLA



1979

Nº 671 (11)

*27/12/79
69183 ... 49613*

(043.2)
TESIS
00671

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1º subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel. 0221 422-6977/79 int. 129



DEX-49613

El presente trabajo para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas fue realizado en el Centro de Investigaciones y Desarrollo en Biotecnología de Alimentos (CIDCA) y en el Instituto Multidisciplinario de Biología Celular (IMBICE).

Agradezco al Dr. José R. Grigera el haber hecho posible la presentación de este trabajo de tesis.-

Asimismo, agradezco al Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos, al Instituto Multidisciplinario de Biología Celular, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Universidad Nacional de La Plata el haberme otorgado las facilidades necesarias para su realización.-

Agradezco a mi esposo, Lic. Guillermo A. Urrutia, las oportunas sugerencias aportadas al mismo.-

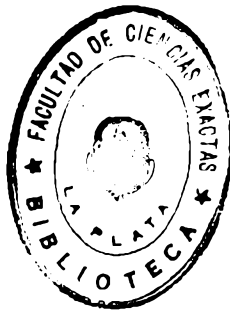
A mis hijos.

I N D I C E

<u>Sección</u>	<u>Página</u>	
1.	Objetivo del Trabajo	1
2.	Introducción	1
2.1.	Importancia de los estudios de flujo en membranas	1
2.1.1.	Permeabilidad de membranas y congelación	3
2.1.2.	Membranas artificiales semipermeables	6
2.2.	Antecedentes y teorías	8
2.3.	Análisis de los datos de permeabilidad de la bibliografía	14
3.	Parte experimental	18
3.1.	Equipo. Descripción de las celdas de permeabilidad	18
3.1.1.	Celda A: utilizada en la determinación de permeabilidad hidráulica y osmótica	18
3.1.1.1.	Compartimientos	18
3.1.1.2.	Medidores de flujo	19
3.1.1.3.	Sistema de agitación	20
3.1.2.	Celda B: utilizada en la determinación de permeabilidad isotópica	21
3.2.	Métodos analíticos	22
3.2.1.	Medidas de conductividad	22
3.2.2.	Determinación de cloruros por el método de Mohr	22
3.2.3.	Determinación de vestigios de sacarosa por la reacción colorimétrica de la antrona	22
3.2.4.	Medidas isotópicas	23
3.3.	Materiales, reactivos y soluciones	23
3.3.1.	Materiales	23
3.3.2.	Reactivos y soluciones utilizadas	24
3.4.	Procedimiento experimental	24
3.4.1.	Determinación de permeabilidad bajo diferencia de presión hidrostática	24

3.4.1.1.	Pruebas priliminales	24
3.4.1.2.	Experiencias	26
3.4.2.	Determinación de permeabilidad bajo diferencia de presión osmótica	27
3.4.2.1.	Pruebas preliminares	27
3.4.2.2.	Experiencias	28
3.4.3.	Determinación de permeabilidad bajo diferencia de concentración isotópica de agua	29
3.4.3.1.	Experiencias	29
3.4.4.	Determinación del contenido de agua de la membrana	30
4.	Resultados	32
4.1.	Teoría	32
4.1.1..	Modelo físico para el sistema membrana-solución	32
4.1.2.	Ecuaciones de transporte en la zona densa (δ)	33
4.1.2.1.	Solución binaria agua-polímero con flujo neto de agua	33
4.1.2.2.	Solución binaria agua común-polímero-agua tritiada, sin flujo neto de agua	34
4.1.3.	Ecuaciones de transporte en la zona porosa (ϵ)	34
4.1.3.1.	Migración de agua pura por los poros, con flujo neto	34
4.1.3.2.	Solución binaria agua-agua tritiada, sin flujo neto	35
4.1.4.	Ecuaciones de transporte en la capa laminar de fluido adyacente	35
4.1.4.1.	Solución binaria agua-soluto con flujo neto de agua	35
4.1.4.2.	Solución binaria agua-agua tritiada, sin flujo neto	35
4.1.5.	Permeabilidad hidráulica	36
4.1.6.	Permeabilidad osmótica	39
4.1.7.	Permeabilidad isotópica	42

4.1.8.	Relación entre P_h , P_{os} y P^+	43
4.2.	Parte experimental	44
4.2.1.	Cálculos	44
4.2.1.1.	Cálculo de la velocidad de agitación	44
4.2.1.2.	Cálculo de flujo	44
4.2.1.3.	Cálculo de las presiones hidráulica y osmótica	45
4.2.1.4.	Cálculo de la permeabilidad hidráulica y osmótica	46
4.2.1.5.	Cálculo de la energía de activación	47
4.2.1.6.	Cálculo de la permeabilidad isotópica	47
4.2.1.7.	Cálculo de la fracción de agua contenida en la membrana	48
4.2.2.	Figuras y tablas	49
4.2.2.1.	Experiencias hidráulicas	49
4.2.2.2.	Experiencias osmóticas	50
4.2.2.2.1.	Elección de la velocidad de agitación	51
4.2.2.3.	Experiencias isotópicas	51
4.2.2.3.1.	Correspondientes a la celda A	51
4.2.2.3.2.	Correspondientes a la celda B	52
4.2.2.4.	Permeabilidad hidráulica y osmótica y energía de activación	52
4.2.2.5.	Contenido de agua de la membrana	53
5.	Discusión	54
5.1.	Permeabilidad hidráulica	55
5.1.1.	Efecto de la presencia de un soluto	56
5.1.2.	Comparación de los datos de permeabilidad hidráulica hallados con los dados por el fabricante	57
5.2.	Permeabilidad osmótica	57
5.3.	Permeabilidad isotópica	62
5.4.	Energía de activación y mecanismos de transporte	68
6.	Conclusiones	71



1.- OBJETIVO DEL TRABAJO.

El objeto del presente trabajo es determinar experimentalmente, e interpretar mediante un modelo, las propiedades de transporte (permeabilidad y energía de activación) de un tipo de membrana artificial semipermeable, para el flujo de agua, bajo diferentes fuerzas impulsoras con el fin de elucidar el mecanismo de pasaje del agua a través de la misma y obtener conclusiones respecto del fenómeno similar que tiene lugar en organismos vivos y durante la congelación de alimentos de origen animal y vegetal.-

2.- INTRODUCCION.

2.1. Importancia de los estudios de flujo en membranas.

El mecanismo de transporte de sustancias a través de membranas artificiales y biológicas ha sido objeto de creciente estudio en los últimos 50 años por su gran importancia, tanto desde el punto de vista biológico como tecnológico.-

Así, los sistemas vivos están constituidos por compartimientos que se encuentran separados unos de otros y del entorno externo por membranas celulares que actúan como barreras selectivas, permitiendo el pasaje de algunas sustancias y rechazando a otras. Esta característica de las membranas biológicas, llamada selectividad o permselectividad, permite mantener en cada compartimiento una composición de estado estacionario, generalmente distinta a la de los alrededores como consecuencia del balance entre la entrada y la salida de materia y energía a través de las mismas. (Ce-reijido y col., 1971). El estudio de este sistema dentro de las áreas de la Medicina y la Biofísica, permite obtener in

formación acerca de la estructura de las membranas y el mecanismo a través del cual los seres vivos preservan su composición y habilidad para funcionar. (Davson y Danielli, 1970; Lightfoot, 1974).-

Por otra parte dentro de la actividad industrial se han desarrollado últimamente, membranas artificiales semi-permeables, que se utilizan para separar, concentrar y fraccionar mezclas de gases o de sustancias inorgánicas u orgánicas en solución, aprovechando la selectividad de pasaje de las mismas respecto a ciertos componentes. (Lonsdale, 1973; Sourirajan, 1970).-

En todos estos casos la velocidad de pasaje (o flujo) de una sustancia a través de la membrana se puede caracterizar por una propiedad de la misma, llamada "permeabilidad", la cual representa una medida de la resistencia que dicha membrana opone al pasaje de la sustancia a través de ella. En un sistema formado por una membrana y dos medios fluidos a ambos lados de la misma, la resistencia de la membrana no sólo forma parte de la resistencia total sino que puede ser la única resistencia apreciable, determinando lo que se llama "etapa controlante" del pasaje de una sustancia por un sistema de resistencias en serie. Las otras resistencias que a menudo son importantes tener en cuenta en el sistema son las que ofrecen las capas de fluido adyacente a ambos lados de la membrana.-

Es importante conocer el valor numérico de la permeabilidad a fin de poder estimar flujos y selectividades de las membranas en diferentes condiciones. Así en el caso de membranas biológicas y, dado que el agua es el principal constituyente de los seres vivos, es de interés conocer la permeabilidad a la misma, ya que la absorción y eliminación de agua constituye uno de los mecanismos de re

gulación de esos organismos. También en el campo de la Criobiología, el estudio del flujo de agua en células es de gran importancia para conocer la posibilidad de supervivencia de tejidos y órganos vivos por exposición a muy bajas temperaturas. (Meryman, 1966).-

Dentro del área tecnológica, en los procesos de Osmosis Inversa y Ultrafiltración -utilizados en la purificación de aguas- también encuentra aplicación la obtención de medidas de permeabilidad, en este caso en membranas artificiales, como parámetro fundamental para determinar las condiciones óptimas de operación, (Sourirajan, 1970). Asimismo, en el procesamiento de alimentos es de relevante interés el conocimiento de la permeabilidad al agua de membranas biológicas, en lo que se refiere a procesos de conservación tales como Congelación, Liofilización y Deshidratado. En estudios sobre envasado de sustancias alimenticias es importante conocer la permeabilidad al agua de membranas artificiales tales como celofán, polietileno, acetato de celulosa, etc. de modo de poder elegir el material más adecuado como envase para cada alimento en base a los cambios producidos en el contenido de humedad de los mismos durante el almacenamiento. (Olin Ball, 1963; Feiberg y Hartzel, 1968).-

2.1.1. Permeabilidad de membranas y congelación.

La congelación como proceso de conservación de carne ha sido de aplicación tradicional en nuestro país. Sin embargo, es de interés el desarrollo de nuevos métodos y técnicas en congelación de carne vacuna dada sus características de producción ganadera y las posibilidades de exportación de productos de mayor valor agregado.-

En tal sentido, uno de los más graves problemas que existe en la industria es la disminución de peso y va-

lor nutritivo del producto como consecuencia del exudado de líquido durante la descongelación, (Grau, 1965).-

La cantidad de exudado (pérdida por goteo o dripping) liberado por la carne cuando se la congela y descongela depende no sólo de las condiciones de congelación sino también del tratamiento post-mortem y de las condiciones de descongelación, (Añon y Calvelo, 1977). Este exudado contiene sustancias nutritivas tales como proteínas, péptidos, aminoácidos, vitaminas del complejo B y sales. La presencia de tales constituyentes en el exudado se debe a la pérdida de funcionalidad post-mortem de las membranas de la fibra muscular en cuanto a su capacidad para retener las sustancias disueltas del sarcoplasma, (Cerrella y Massaldi, 1978).-

Al mismo tiempo, el sabor, color y textura de la carne descongelada suelen ser distintos a los de la carne fresca (Sulzbacher, 1968), traduciéndose todo esto en una pérdida de calidad del producto. Parece conveniente, por lo tanto, analizar los fenómenos que ocurren a nivel celular antes y durante la congelación y descongelación del producto para lograr estimar y/o controlar la mencionada pérdida de exudado durante el proceso.-

Durante la congelación se producen núcleos de hielo y se origina una migración de agua hacia ellos para permitir el crecimiento de cristales. Esta migración puede producirse dentro de las células o hacia afuera de las mismas, dependiendo de la localización de los primeros núcleos, de la velocidad de eliminación de calor y de la permeabilidad al agua de las membranas celulares, (Cerrella y Massaldi, 1975).-

A velocidades de enfriamiento altas se producen, intra y extracelularmente, pequeños cristales de hielo. A bajas velocidades de congelación la nucleación es exclusi-

vamente extracelular y el agua pasa del interior de las células a los espacios intercelulares provocando una deshidratación parcial de las mismas pues los cristales crecen a expensas del agua intra y extracelular, (Mazur, 1963; Fenema y col., 1973).-

Por otra parte, en trabajos realizados en este laboratorio, en congelación de piezas de carne relativamente grandes, se comprobó el crecimiento de cristales dendríticos dentro de las mismas (Menegalli y Calvelo, 1975; Bebi laqua y col., 1977), concluyéndose que en estas muestras la nucleación sólo tiene lugar en el borde que se halla en contacto con el refrigerante, formándose cristales a partir de estos núcleos, que crecen hacia el interior de las piezas.-

Buena parte de la literatura relacionada con este problema se refiere a las experiencias que los criobiólogos han adquirido en la congelación de células vivas. Sin embargo, se debe destacar que existen diferencias en las condiciones óptimas de trabajo que se pretenden lograr en cada caso. Así, en Criobiología el interés radica en congelar las células vivas y preservar su funcionalidad de modo tal que al descongelarlas, ellas recuperen su capacidad de crecer y reproducirse. En este contexto Mazur (1963), Meryman (1966), Karow y col., (1965), etc. afirman que la supervivencia de células expuestas a bajas temperaturas es máxima y consecuentemente el daño es mínimo, cuando no existe formación de hielo intracelular; por lo tanto recomiendan usar bajas velocidades de enfriamiento para disminuir el daño ocasionado a las células, aunque en la actualidad existe la tendencia a producir el enfriamiento brusco del material biológico (inmersión en N_2 líquido) de modo de provocar sobreenfriamiento y solidificación amorfa en el interior de las células y evitar el daño irreversible.-

En el área de la Tecnología de Carnes, en cambio, se trabaja con células muertas desde el punto de vista biológico y el interés radica en preservar, tanto como sea posible, las características del alimento fresco (peso, aroma, sabor, etc.). En esta caso el uso de bajas velocidades de congelación implicaría una pérdida irreversible, relativamente alta de agua, junto con otros componentes intracelulares, mientras que las altas velocidades de enfriamiento, al producir congelación intracelular reducirían considerablemente la salida de agua de las células, disminuyendo de este modo el exudado durante la descongelación del producto, (Fennema y col., 1973; Penny, 1974).-

Experiencias recientes (Añón y Calvelo, 1977) verificaron un aumento constante de la cantidad de exudado con el tiempo de congelación, hasta un cierto valor del mismo a partir del cual el volumen exudado se hace prácticamente independiente del tiempo. Esto parece estar relacionado con la capacidad de reabsorción de agua por parte de las células durante la descongelación.-

En todos estos casos se ve la necesidad de estudiar la cinética de pasaje de agua a través de la membrana de la célula, ya que la cantidad de agua extracelular existente durante la congelación dependerá de la competencia entre la velocidad de enfriamiento y la velocidad de migración de agua, la que a su vez dependerá de la resistencia de la membrana al flujo, determinada por su permeabilidad.-

2.1.2. Membranas artificiales semi-permeables.

Según Glasstone (1961) en los primeros estudios realizados sobre el fenómeno de ósmosis se utilizaron membranas animales, tales como vejiga de cerdo, (Nollet, 1748). Como éstas no resultaron adecuadas para el estudio cuantita

tivo de la ósmosis, ya que no son completamente semi-permeables, Traube (1864) buscó membranas artificiales capaces de impedir el paso de sustancias que se encontrasen en solución y encontró que la más selectiva era la producida por el depósito gelatinoso de ferrocianuro de cobre, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, sobre los poros de un recipiente poroso que permite el libre paso de agua pero no el de sustancias disueltas.-

Hasta el año 1965 se utilizaron, para estudios sobre transporte de agua, una gran variedad de membranas artificiales tales como colodión (Robin y Mauro, 1960), tubo de diálisis, gel húmedo, celofán (Durbin, 1960; Ginzburg y Katchalsky, 1963). Sin embargo, estas membranas son también permeables a sales y a moléculas relativamente grandes como glucosa, sacarosa, urea, etc.-

Huang y Thompson (1966) estudiaron la formación y propiedades de membranas lipídicas de doble capa de composición simple, de estructura similar a las membranas naturales, a fin de compararlas con estas últimas, pero la fragilidad mecánica de estas membranas resultó ser uno de los más serios obstáculos para los estudios llevados a cabo con ellas.-

Paralelamente, a partir de 1960, comenzaron a desarrollarse membranas de acetato de celulosa modificadas capaces de dar altas velocidades de flujo de agua y altos niveles de separación de soluto de soluciones acuosas de CaCl_2 , con excelente aplicación en la obtención de agua potable a partir de agua salobre por ósmosis inversa. (Loeb y Sourirajan, 1962).-

Las características de estas membranas se deben a su estructura asimétrica, consistente de una capa porosa adyacente a una capa densa, siendo esta última (cara acti-

va) la responsable de la retención de solutos. Esta estructura se extiende sólo en un muy pequeño espesor del material de la membrana y ofrece la casi total resistencia al flujo de fluido, (Sourirajan, 1970).-

Riley y col. (1964) examinaron la estructura de la membrana bajo el microscopio electrónico e informaron que la capa densa superficial parecía carecer de características estructurales y tenía un espesor (espesor efectivo) de, aproximadamente 0.20μ , comparado con el espesor total de la membrana de 100μ . El resto de la película parecía ser una masa esponjosa con poros relativamente grandes, del orden de 0.1μ .-

En estudios posteriores, utilizando técnicas más refinadas, Riley y col. (1966) observaron que la capa superficial densa no mostraba evidencia de poros mayores que 100 \AA .

En las experiencias llevadas a cabo en este trabajo se utilizaron este tipo de membranas, debido a que su gran selectividad y relativamente alto flujo de agua las asemejan a las membranas naturales en cuanto a su comportamiento frente al transporte de agua, permitiendo estudiar de esta manera el mecanismo de pasaje de ésta en un sistema relativamente simple, de fácil disponibilidad y libre de gran parte de los inconvenientes inherentes al manipuleo de materiales biológicos.-

2.2 Antecedentes y teorías.

Existen en la literatura numerosos trabajos que informan valores de permeabilidad, tanto para membranas biológicas (Sidel y Solomon, 1957; Paganelli y Solomon, 1957, etc. como artificiales (Ginzburg y Katchalsky, 1963; Durbin, 1960, etc.).-

En el año 1967 Stein recopiló y adaptó una serie de resultados publicados hasta esa fecha (Tabla I); sin embargo, el análisis de esos datos aún para el mismo tipo de membranas, es difícil, debido a la gran dispersión que presentan. Además resulta confusa la comparación de los valores de permeabilidad indicados ya que son definidos por diferentes expresiones y se postulan distintos mecanismos de pasaje a través de la membrana según las condiciones de medida (Cerrella y Maesaldi, 1975; Rotstein y Cornish, 1978).

Los datos de permeabilidad publicados en la bibliografía se suelen clasificar en dos grupos: a) Permeabilidad isotópica y b) Permeabilidad osmótica, siendo los valores de esta última, aún para la misma membrana, mucho mayores (hasta órdenes de magnitud) que los de la primera.-

Para medir la permeabilidad isotópica se utiliza una solución de agua marcada (HTO) en agua, a un lado de la membrana y agua pura en el otro; midiéndose la variación de concentración de agua marcada en uno de los compartimientos en función del tiempo.-

Para medir la permeabilidad b) se utiliza una solución de un soluto en agua, cuya diferencia de concentración a ambos lados de la membrana origina el flujo de agua. En este caso la membrana debe ser semi-permeable, lo que significa que debe elegirse un soluto incapaz de atravesarla.-

En el caso a) el flujo de agua marcada está compensado por un flujo igual y contrario de agua común, por lo cual se lo suele llamar sistema en equilibrio (se entiende que dinámico), aunque esta denominación no es la más adecuada. En el caso b) existe un flujo neto de agua hacia la solución más concentrada. Como el soluto no puede migrar en el sentido opuesto, existe movimiento macroscópico

de materia en el sentido del flujo de agua y si el sistema fuera cerrado, se desarrollaría una presión mayor en el compartimiento concentrado.- En este caso se dice que existe un flujo osmótico.-

Desde el punto de vista de la fuerza impulsora utilizada en la medición existe todavía un tercer grupo:
c) Permeabilidad hidráulica, cuya medida se realiza aplicando una diferencia de presión a ambos lados de una membrana que separa dos compartimientos de agua pura.-

Katchalsky y Curran (1967) basándose en desarrollos de Termodinámica de Procesos Irreversibles, proponen las siguientes ecuaciones generales que tienen en cuenta la interdependencia de los flujos y las fuerzas en el transporte de sustancias a través de membranas:

$$J_v = L_p \Delta p + L_{PD} \Delta \pi \quad (2.1)$$

$$J_D = L_{DP} \Delta p + L_D \Delta \pi \quad (2.2)$$

y donde (según la nomenclatura usada por estos autores) :

J_v = Flujo de volumen

J_D = Flujo difusivo, relativo al solvente

Δp = Diferencia de presión hidrostática

$\Delta \pi$ = Diferencia de presión osmótica

L_p , L_D , L_{PD} y L_{DP} son llamados coeficientes fenomenológicos.-

A partir de estas ecuaciones se puede deducir, para el caso particular de una membrana estrictamente semipermeable, que:

$$J_v = L_p (\Delta p - \Delta \pi) \quad (2.3)$$

De la ecuación (2.3) se infiere la equivalencia

de la permeabilidad hidráulica y osmótica puesto que el mismo coeficiente se aplica a las fuerzas impulsoras hidráulica (Δp) y osmótica ($\Delta \pi$).-

Este método ha sido utilizado por Ginzburg y Katchalsky (1963) y Durbin (1960) para obtener datos de permeabilidad osmótica, señalando este último autor que ha logrado verificar la equivalencia de ambos tipos de permeabilidades.-

Los valores experimentales consistentemente mayores de la permeabilidad osmótica con respecto a la isotópica para todo tipo de membrana ha dado lugar a que diversos autores consideren diferentes mecanismos de transporte como causa de la diferencia de valor entre ambas permeabilidades, postulando la existencia de un flujo esencialmente viscoso en el caso de la permeabilidad osmótica y un flujo difusional para el caso isotópico.-

Surge así la teoría del "modelo de poro" para la membrana, sostenida por una serie de investigadores (Prescott y Zeuthen, 1953; Durbin y col., 1956; Sidel y Solomon, 1957; Paganelli y Solomón, 1957; Goldstein y Solomon, 1960; Huang y Thompson, 1966; entre otros).-

Estos autores realizaron experiencias isotópicas y osmóticas en membranas artificiales y biológicas y calcularon a partir de la relación de ambas permeabilidades, un radio de poro equivalente para la membrana, postulando un mecanismo de pasaje tipo Poiseuille en paralelo con un flujo difusivo a través de la misma, cuando se lleva a cabo el experimento osmótico (Tabla I).-

Edwards y Harris (1955), aplicando el modelo de poros específicamente al agua, proponen que cuando existen discrepancias entre medidas con trazadores y movimiento de

to de agua, se puede interpretar el resultado en términos de un alineamiento de moléculas de agua en poros largos y estrechos.-

La misma teoría es explicada por Cereijido y Rotunno (1971) basándose en deducciones de Hodgkin y Keynes (1955), quienes establecen que cuando los poros son bastante estrechos las moléculas son forzadas a difundir en "fila india" y deducen una relación de flujos unidireccionales en ambos sentidos que depende de un parámetro "n"; donde n es el número de posición en la fila.-

Schafer y Andreoli (1972) realizaron una recopilación de trabajos sobre transporte de agua en membranas considerando la teoría clásica del modelo de poros. Sin embargo, postulan la probable existencia de capas no agitadas en los sistemas de medida usados y establecen que la diferencia entre los coeficientes de permeabilidad hidráulica y difusiva puede deberse a esas capas. La misma conclusión fue obtenida por Pedley y Fishbarg (1978).

Yasuda y col.. (1971) estudiaron el mecanismo de transporte de agua en membranas hidrofílicas en función del contenido de agua de las mismas. Estos autores presentan un modelo de membrana homogénea, pero todavía consideran que existe un flujo Poiseuille a través de poros no fijos (que se forman y desaparecen). Obtienen valores de permeabilidad difusiva (P) e hidráulica (K), hallando que a baja hidratación los valores de P y K coinciden o son muy próximos; proponen en este caso un mecanismo puramente difusional de pasaje.- A altos grados de hidratación K resulta mucho mayor que P; suponen entonces que existe un flujo convectivo tipo Poiseuille además del difusional.-

Alternativamente, diversos autores han presenta

do objeciones al modelo de poro en base a la teoría de la difusión, en el sentido de que no es necesario postular un flujo Poiseuille para explicar la tendencia de los resultados de permeabilidad encontrados.-

Así, Fenichel y Horowitz (1970) demuestran, con un modelo de membrana líquida, consistente en una sola fase formada por un componente no electrolítico (la membrana) y agua y por lo tanto carente de poros, que la relación de permeabilidades osmótica e isotópica puede ser mayor que uno y, en consecuencia, la diferencia de ambas para una determinada membrana no permite deducir que existan poros.-

Chinard (1952) estudiando el pasaje de sustancias a través de paredes capilares propone que el gradiente de actividad de agua a través de membranas semipermeables es compatible con un mecanismo difusivo de pasaje.-

Según este autor ya ha sido claramente demostrado por otros investigadores (Duclax y Errera, 1926; Kuha, 1951) que la ley de Poiseuille no se aplica al movimiento de agua a través de membranas semipermeables en las cuales los intersticios entre elementos estructurales de la membrana son de dimensiones moleculares. Una conclusión similar es presentada por Lightfoot (1974).-

Lonsdale y col. (1965) estudiaron las propiedades de transporte de membranas artificiales de ósmosis inversa y encontraron que las mismas presentan un alto grado de discriminación de iones, aún a altas concentraciones y su semipermeabilidad no es fuertemente sensible a la concentración salina, mostrando que el pasaje de soluto y solvente puede ser descripto, en este tipo de membranas, como difusión molecular bajo un gradiente de potencial químico a través de la misma.-

Paul (1973), considerando la corrección por marco de referencia en la ley de Fick y no idealidad de la fase membrana, demuestra que el valor de P_{os}/P^+ es mayor que uno si el contenido de agua de la membrana no es despreciable.-

Cerrella y Massaldi (1976) proponen un modelo de membrana homogénea, donde el polímero estructural es considerado como un componente de la fase membrana, encontrando que la relación P_{os}/P^+ mayor que 1 es predicha por la teoría difusional, con una expresión similar a la propuesta por Fenichel y Horowitz (1970) y Paul (1973).-

Sin embargo, estas correcciones pueden explicar, por lo menos en parte, los datos de las membranas hidrófilicas pero no los de membranas biológicas o celulares con muy bajo contenido de agua.- Probablemente en este caso contribuya principalmente la resistencia interna de la célula, cuyo efecto sería equivalente al de la capa no agitada adyacente, ya mencionado.-

2.3 Análisis de los datos de permeabilidad de la bibliografía.

En la Tabla I se dan los datos de permeabilidad de membranas naturales y sintéticas recopilados por Stein (1967) y algunos otros (marcados por un asterisco *), recopilados por nosotros.-

A fin de comparar los valores de los dos coeficientes que aparecen en la Tabla: L_p y P^+ , es conveniente considerar las ecuaciones utilizadas en la literatura para su definición.

Así, P^+ (permeabilidad isotópica) se define por:

$$N_w^+ \left[\text{masa/long}^2 \times \text{tiempo} \right] = P^+ (C_1^+ - C_2^+) \quad (2.4)$$

donde $[P^+] \subseteq [\text{long}/\text{tiempo}]$

La ecuación (2.4) proviene de aplicar la ley de Fick en condiciones de estado estacionario y difusividad constante dentro de la membrana.-

Para L_p (permeabilidad hidráulica u osmótica):

$$dV/dt \left[\text{long}^3/\text{tiempo} \right] = -L_p A \Delta \tilde{\pi} \quad (\Delta p = 0) \quad (2.5)$$

$$dV/dt \left[\text{ " " } \right] = L_p A \Delta p \quad (\Delta \tilde{\pi} = 0) \quad (2.6)$$

$$dV/dt \left[\text{ " " } \right] = L_p A R T \Delta c_s = L'_p A \Delta c_s \quad (2.7)$$

donde (2.5), (2.6) y (2.7) provienen de desarrollos de Termodinámica de Procesos Irreversibles (ecuación 2.1) para el caso en que existe una diferencia de presión o de concentración a ambos lados de la membrana. Además, para la ecuación (2.7) se consideran soluciones ideales y diluídas para las cuales es válida la ecuación de Van't Hoff:

$$\Delta \tilde{\pi} = - R T \Delta c_s$$

En la Tabla I los números entre paréntesis colocados al lado de los valores de L_p corresponden al número de ecuación del texto con que los distintos autores han definido los coeficientes.-

De las ecuaciones (2.5), (2.6) y (2.7) es evidente que L_p y L'_p no tienen las mismas dimensiones. También se observa que las dimensiones de L_p y P^+ son distintas por lo cual, para poder comparar sus valores es necesario multiplicar por un factor dimensional las ecuaciones (2.5) y (2.6) y por otro la (2.7). Estos resultan ser RT/V^0 para (2.5) y (2.6) y $1/V^0$ para (2.7), con lo cual los nuevos coeficientes resultan ser:

$$L''_p = L_p RT/V^0 \left[\text{ long/tiempo} \right]$$

$$L'''_p = L'_p/V^0 \left[\text{ long/tiempo} \right]$$

se puede deducir (Cerrella y Massaldi, 1975) que

$$N_w = L''_P (\phi_1 C_{s1} - \phi_2 C_{s2}) \quad (2.8)$$

$$N_w = L''_P (C_{s1} - C_{s2}) \quad (2.9)$$

En rigor los valores de la Tabla I corresponden a estos últimos coeficientes L''_P y L''_P los cuales tienen las mismas dimensiones que P^+ . En la misma se observa que la relación L_P/P^+ resulta mayor que uno para la mayoría de las membranas y que, además, los valores absolutos de uno y otro coeficiente dados por dos autores para la misma membrana difieren notablemente, alrededor del 100 %.-

Los valores de radio de poro equivalente, que aparecen en la última columna, fueron calculados en su mayoría por Stein (1967) en base a la diferencia de ambos suponiendo flujo viscoso tipo Poiseuille en las experiencias para determinar L_P . Se observa que los valores son del orden de las distancias moleculares o algo mayores y todavía en el caso del huevo del pez de cebra resulta menor que el radio de las moléculas de agua (1.5 \AA).-

A la luz de la información presentada más arriba es evidente que el estado del conocimiento hasta el momento no permitía decidir qué tipo de definición de permeabilidad utilizar, lo cual implica adoptar un determinado sistema de medición, para aplicar, por ejemplo, a la determinación de permeabilidad de la membrana muscular durante la congelación de carne.-

Por consiguiente se decidió realizar un estudio fundamental sobre el fenómeno de migración de agua utilizando un sistema modelo, compuesto por una membrana artificial semipermeable y aplicando distintas fuerzas impulsoras controlables a ambos lados de la misma.-

Los resultados se analizan proponiendo un modelo físico coherente para la membrana, que permita inferir cual es (o son) los mecanismos de transporte dominantes y así determinar la relación entre coeficientes de permeabilidad medidos en los distintos casos.-

En este sentido, debe señalarse que, si bien en la literatura reciente se presentan diversas descripciones sobre mecanismos y modelos matemáticos para el transporte de sustancias a través de membranas (Peterlin, 1974; Barrer, 1974; Mason, 1978, etc.) no se presenta evidencia experimental de las teorías propuestas.-

3. PARTES EXPERIMENTAL

3.1. Equipo - Descripción de las celdas de permeabilidad.

3.1.1. Celda A: utilizada en las determinaciones de permeabilidad hidráulica y osmótica.

3.1.1.1. Compartimientos: La celda consta de dos compartimientos cilíndricos idénticos, construidos en acrílico, entre los cuales se coloca la membrana por un sistema de roscas, juntas y o-rings, como se muestra en la figura 1.-

La membrana queda comprendida entre dos discos de tejido plástico de diámetro igual al del área de transferencia, sostenidos a su vez por placas de bronce cribadas, que impiden el combamiento en cualquier sentido. A continuación de éstas se agregaron juntas de goma, a ambos lados, para que actuaran de cierre hidráulico. El esquema del sistema se ve en detalle en la figura 1.-

El diámetro de cada compartimiento es de 4 cm. y la longitud de 7 cm., lo que hace un volumen de $87,95 \text{ cm}^3$. Cada uno consta de una válvula de entrada en la parte inferior que actúa como alimentación y una válvula en la parte superior que permite purgar la hemicelda de burbujas de aire que hayan quedado durante el llenado.-

Cada compartimiento se halla rodeado por una camisa con entrada y salida de agua que permite la termostatación independiente de cada hemicelda.-

El control de temperatura en la celda se logró mediante la circulación por la camisa, del agua de un termostato Lauda, Modelo E12 con bomba de doble acción y control electrónico de temperatura.-

Las temperaturas cercanas o inferiores a la ambiente, se obtuvieron haciendo circular por el serpentín de

refrigeración del termostato alcohol desnaturalizado a -5°C , proveniente de un criostato de doble baño diseñado en el laboratorio y que alcanza una temperatura mínima de -30°C .-

La medida de la temperatura se realizó mediante termocouplas de cobre-Constantan, de 0.2 mm de diámetro, que se ubicaron en el centro de cada hemicelda introduciéndolas por un orificio practicado en la parte media y luego sellado con masilla plástica. Las termocouplas se conectaron a un registrador potenciométrico Honeywell Electronic 19, usando como referencia un baño de hielo en fusión (0°C). El registrador tiene rango de medida variable y fue usado en la escala de 1 mV, lo que equivale a 27°C en toda la escala; esto permite medir la temperatura con una precisión mayor que 0.1°C .-

3.1.1.2. Medidores de flujo.

Para medir el flujo volumétrico en las experiencias en que se trabaja con diferencia de presión osmótica e hidrostática, se utilizaron capilares calibrados, que en el caso hidrostático consistieron en pipetas de 0.1 ml de, aproximadamente, 1 mm de diámetro interno.-

Se usó Hg ($\rho = 13,546\text{ g/cm}^3$) como líquido de calibración. Se inyectó en las pipetas por medio de una jeringa. Se midió la longitud ocupada y se obtuvo el peso de Hg en balanza analítica. Esto se repitió para distintas secciones de las pipetas descartando las porciones correspondientes a la zona cónica.-

Para las medidas osmóticas los capilares se reemplazaron por otros de mayor sección ya que los flujos producidos en estas experiencias son mayores que los anteriores. Se utilizaron pipetas de 1 ml, las que se calibra-

ron pesando el agua contenida en distintas secciones de las mismas y termostatzada a 20°C.-

Antes de cada experiencia las pipetas eran limpiadas por inmersión en mezola sulfocrómica. Una vez llenas las hemiceldas, éstas eran conectadas a las válvulas inferiores y ubicadas en posición horizontal, a la misma altura que la celda, sobre una regla graduada de modo de poder observar el avance o retroceso del menisco durante las medidas.-

La presión requerida en la celda se logró variando a distintas alturas la posición de la ampolla que sirve de alimentación de uno de los compartimientos.-

3.1.1.3. Sistema de agitación.

Para los casos en que se usan soluciones a ambos lados de la membrana, las hemiceldas se deben agitar, para lo cual se utilizaron agitadores de hélice horizontales que se introdujeron por orificios practicados lateralmente en cada compartimiento y luego sellados por medio de o-rings.-

Se eligieron hélices de las llamadas "marineras" que producen un flujo axial, para asegurar un valor del coeficiente de transferencia solución-membrana satisfactorio para la experiencia.-

Los agitadores son accionados por motores de 1/5 HP, perfectamente alineados con la celda y cuya velocidad se regula por reguladores electrónicos, marca Cellitron, que permiten mantener el par motor a velocidades por debajo de la velocidad nominal del motor (2800 RPM).-

La velocidad de agitación se midió mediante un tacómetro colocado sobre el eje del agitador. Su valor se obtuvo de multiplicar la medida dada por el tacómetro y

la relación de diámetros del eje del agitador y del tacómetro, según se indica en la sección 4.2.1.-

3.1.2. Celda B: utilizada en la determinación de permeabilidad isotópica.

La celda es similar a la descrita en el trabajo de Rotunno y col. (1970).-

Consta de dos compartimientos de acrílico entre los cuales se coloca la membrana soportada en un marco, como se ve en las figuras 2a y 2b. El área expuesta de la membrana tiene una sección transversal rectangular de 8 cm^2 y el volumen de cada hemicelda es de 10 cm^3 .

Una de las hemiceldas está montada sobre un eje que se puede desplazar hacia adelante o hacia atrás mediante un mecanismo de resorte, mientras que la otra hemicelda permanece fija. Esto permite separar rápidamente ambas celdas accionando el resorte hacia la posición "abierta", como se ve en la figura 2c.-

Una bomba infusora dual, conectada a la celda, inyecta, simultáneamente, agua común y marcada a ambos lados de la membrana desde el fondo de las hemiceldas y a velocidad constante. Cuando el líquido alcanza el borde superior, se interrumpe la exposición mediante una evacuación rápida del mismo, seguida de la apertura de la celda por acción del resorte.

El líquido evacuado de cada hemicelda se recibe en matraces de los cuales se extraen las muestras a ser analizadas. En el trabajo original de Rotunno y col. una vez abierta la celda, la membrana sostenida por el marco se sumerge en agua fría, se congela en nitrógeno líquido y se corta en varias secciones transversales iguales, las que son analizadas para determinar la cantidad de marca ab

sorbida por cada una de ellas en función del tiempo de exposición.-

3.2. Métodos Analíticos.

3.2.1. Medidas de conductividad.

En las experiencias osmóticas en que se utilizaron soluciones de ClNa, se determinaron las concentraciones salinas por medio de una celda conductimétrica multirango Luftman, cuya constante de celda es $K=0.83 \text{ cm}^{-1}$ a 20°C .-

Se construyó una curva de calibración para determinar la conductancia en $\mu\text{V}/\text{cm}$ de soluciones de concentración conocida de ClNa.-

3.2.2. Determinación de cloruros por el método de Mohr. (Kolthoff y col., 1972).

Se utilizó este método para dosar las soluciones de Cl_2Ca , al comienzo y al final de las experiencias osmóticas.-

El método consiste en valorar una alícuota de la muestra con solución de NO_3Ag de título conocido, usando CrO_4K_2 al 5 % en agua como indicador de viraje.-

El método detecta cloruros hasta una concentración de $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$.-

El título de la solución de NO_3Ag ($N=0.009030$) usada se obtuvo valorándola con una cantidad pesada de ClK Merck, de 99,5 % de pureza ($PM=74.56$).-

3.2.3. Determinación de vestigios de sacarosa por la reacción colorimétrica de la antrona.

(R. Dimler y col. 1952)

El método consiste en agregar a 0.5 ml de mues-

tra 1 ml de solución de antrona y calentar diez minutos a ebullición. La aparición de color en ese tiempo indica la presencia de sacarosa en la muestra.-

La solución de antrona consta de 0.2 g de antrona por cada 100 ml de solución de H_2SO_4 al 95 %.-

El método tiene una sensibilidad de $(2 \text{ a } 40) \times 10^{-6}$ gramos de glucosa/ml.

3.2.4. Medidas isotópicas.

El análisis de las muestras fue efectuado diluyendo alícuotas de 200 μ l, en 3 ml de mezcla de centelleo colocadas en tubos viales.-

Los viales se introdujeron en un Contador de Centelleo Packard Tri-Carb que leyó cada muestra el tiempo necesario (20 minutos) para tener un número de cuentas tal que el error estadístico de la medida fuera inferior al 2%.

3.3. Materiales, reactivos y soluciones.

3.3.1. Materiales:

Se usaron membranas de acetato de celulosa modificado. Fueron provistas por DE DANKE SUKKERFABRIKKER DRIF TERNISK LABORATORIUS (Dinamarca).-

En particular se usaron las n° 985 que, según datos del fabricante, aseguran un rechazo de Cl_2Ca del 99,5 % y del 100 % de sacarosa; tienen una capacidad de permeación de agua deionizada de 2000 litros/ m^2 en 24 horas, medidos al aplicar una presión de 42 kg/cm^2 sobre una membrana de este tipo con un área de 0.36 m^2 a 25°C.-

Estas membranas deben conservarse bajo agua. Son levemente opalescentes cuando están húmedas; cuando se secan se vuelven totalmente opacas, de color blanco y cambian irreversiblemente sus propiedades.

3.3.2. Reactivos y soluciones utilizadas.

Solución de ClNa: se construyeron soluciones de concentraciones del orden de 0.01, 0.1 y 1 % que se valoraron por medio de medidas conductimétricas. Se usó ClNa Merck, calidad pro análisis.-

Solución de Cl₂Ca: se preparó una solución madre con Cl₂Ca Merck, calidad pro análisis, a partir de la cual se hicieron diluciones para obtener soluciones de aproximadamente $(1 \text{ a } 3) \times 10^{-2}$ Molar de Cl₂Ca, las que fueron valoradas antes y después de cada experiencia por el método de Mohr.-

Solución de sacarosa: se construyeron soluciones de sacarosa de concentración $(1 \text{ a } 3) \times 10^{-2}$ Molar por pesada de la droga en balanza analítica. Se usó sacarosa Mallinckrodt; PM 342,31; 99,99 % de pureza.-

Solución de agua marcada: se preparó una solución de agua marcada con tritio (H³), de alta actividad específica, en agua destilada.-

Mezcla de centelleo: se utilizó una mezcla formada por 4 g de Omnifluor (New England Nuclear) en 1 litro de solución de tolueno: Triton X 100, 2:1.

3.4. Procedimiento experimental.

3.4.1. Determinación de permeabilidad bajo diferencia de presión hidrostática.

3.4.1.1. Pruebas preliminares.

Para asegurarse que los flujos medidos en los capilares eran producidos únicamente por el pasaje de agua a través de la membrana y no por pérdidas por los bordes, se realizaron pruebas preliminares cada vez que fue necesario desarmar la celda.

Para ello se separaron ambos compartimientos y

se aplicó presión hidrostática al que contenía la membrana. Al no observarse aparición de líquido por los bordes de la membrana, se consideró que no existían fugas.

Al armar la celda se observó que al aplicar altas presiones la membrana sufría un combamiento, por lo que se procedió a reforzarla adosándole un papel de filtro y una tela metálica del mismo diámetro, del lado opuesto al cual se aplicaba presión.

Esto trajo como inconveniente que el papel de filtro parecía actuar por acción capilar provocando pérdidas de fluido por los bordes de la membrana, lo que llevó a eliminarlo. Al quedar de este modo la membrana expuesta a la tela metálica, ésta parecía dañarla al aplicar presión, por lo que se reemplazó la tela por una placa de bronce con agujeros hechos en la zona del área expuesta de la membrana.

A pesar de haberse practicado orificios suficientemente grandes, quedaba demasiada superficie cubierta como para asegurar una buena transferencia de líquido, por lo que se procedió a agregar entre la membrana y la placa de bronce un disco flotante de tejido plástico estampado, rígido y mucho más abierto, el que además de contribuir a reforzar la membrana la mantenía separada de la placa, facilitando el pasaje del líquido por todo el área expuesta.

En las primeras experiencias, en que se aplicó diferencia de presión hidrostática, se tomaron los tiempos necesarios para que el líquido recorriera una longitud constante del capilar igual a 5 cm. Como este método no resultó del todo operativo, ya que en el caso de bajas presiones el tiempo requerido para recorrer esa longitud era muy grande, en experiencias posteriores se fijó el tiempo y se midió la correspondiente longitud recorrida por el menisco.

3.4.1.2. Experiencias.

Las experiencias se realizaron utilizando agua pura en ambos compartimientos. Estos se llenaron lentamente, se purgaron de burbujas de aire y se cerraron las válvulas.

Se establecieron diferencias de presión regulando la altura de la ampolla conectada a una de las hemiceldas y se midieron los correspondientes flujos en el capilar conectado a la otra hemicelda.-

La diferencia de presión entre ambas caras de la membrana está determinada por la diferencia de altura entre el nivel del líquido en la ampolla y en el capilar, ambos abiertos a la atmósfera. A este valor se le debe sumar la presión ejercida por el menisco cóncavo que se forma en el capilar, por tensión superficial del agua, cuyo cálculo se indica en el Apéndice I.a.

La caída de presión por resistencia viscosa en el capilar es despreciable, como se observa, según el cálculo, en el Apéndice I.b. Asimismo, resulta despreciable la caída de presión por resistencia de la zona porosa de la membrana de acuerdo a lo calculado en el Apéndice II.

Las experiencias se repitieron a distintas temperaturas y para varias membranas.-

En otra serie de corridas se probó medir permeabilidad hidráulica en presencia de un soluto. Para ello se usó una solución de Cl_2Ca de igual concentración a ambos lados de la membrana.-

Se agitaron las dos hemiceldas y se aplicó presión hidrostática del lado de la cara activa. La temperatura de trabajo fue de 22°C .-

Previamente se determinó, como control, la permeabilidad hidráulica bajo diferencia de presión con agua

en ambos compartimiento y agitando.-

Cada experiencia a una temperatura dada llevó de tres a cuatro horas de trabajo, ya que se debió esperar que el flujo alcanzara el estado estacionario, para obtener lecturas constantes de avance del menisco en el capilar y además lograr una buena termostatación.-

3.4.2. Determinación de permeabilidad bajo diferencia de presión osmótica.

3.4.2.1. Pruebas preliminares.

Se realizaron experiencias osmóticas a distintas velocidades de agitación hasta lograr una a la cual el flujo de agua fuese constante, independiente de la agitación. Se usó esta velocidad en todas las experiencias osmóticas.-

Se probaron soluciones de distintos solutos:

- a) Solución de ClNa (0.01, 0.1 y 1 %): se hicieron experiencias osmóticas controlándose la concentración salina de cada compartimiento al final de las mismas, mediante medidas conductimétricas.-
- b) Solución de Cl_2Ca (0.01, 0.1 y 1 %): se comprobó que las soluciones del orden del 0.1 % eran las más adecuadas para obtener flujos medibles en intervalos de tiempo relativamente cortos. Se tomaron muestras de ambos compartimientos al comienzo y al final de las experiencias, analizándolas por el método de Mohr.-
- c) Solución de sacarosa: se eligieron como concentraciones de trabajo las correspondientes al rango de $(1 \text{ a } 3) \times 10^{-2}$ mol/l.-

Se realizaron algunas corridas previas y se tomaron muestras de ambos compartimientos al final de las mismas, que se analizaron cualitativamente por el método de la antrona, verificándose la ausencia de sacarosa en el

compartimiento de agua pura, dentro de la sensibilidad del método.-

3.4.2.2. Experiencias.

Para las experiencias osmóticas se usaron las soluciones indicadas, en uno de los compartimientos y agua pura en el otro.-

Durante las corridas se puso en marcha el agitador del lado de la solución y se conectó el medidor de flujo al compartimiento no agitado (de agua pura) de modo que las lecturas no estuvieran afectadas por vibraciones y/o burbujas de aire introducidas por el agitador. Las medidas se realizaron con las válvulas superiores de la celda abiertas a la atmósfera e igual nivel de líquido en ambas hemiceldas.-

Una vez puesto en marcha el agitador, se esperó unos cuarenta minutos antes de iniciar las medidas con el objeto de asegurar que el sistema hubiera alcanzado el estado estacionario.-

Después de cada experiencia osmótica se lavó la celda varias veces con agua y se dejó la membrana con presión aplicada durante toda la noche, de modo que el flujo de agua eliminara vestigios de soluto que hubieran quedado depositados sobre su superficie.-

En el caso de tener que cambiar de membrana se volvió a realizar la determinación de permeabilidad hidráulica para asegurar el buen funcionamiento de la celda al volver a armarla y por posibles cambios en las características de la nueva membrana, particularmente en el espesor activo.-

En este caso las corridas a cada temperatura insumieron más tiempo (7 a 8 horas) que en el caso hidrostático, ya que se debieron cambiar las soluciones de distin-

tas concentraciones utilizadas durante cada experiencia y, aunque éstas se colocaban previamente en el tanque del termostato de modo de abreviar el tiempo necesario para alcanzar la temperatura final de termostatación, al introducir las en la hemicelda se debió esperar que se lograra el estado estacionario.-

3.4.3. Determinación de permeabilidad bajo diferencia de concentración isotópica de agua.

3.4.3.1. Experiencias.

Con la celda A: Se realizaron algunas corridas con solución de agua tritiada (HTO) a un lado de la membrana y agua común al otro.-

En este caso fue necesario poner en marcha los agitadores en ambas hemiceldas y utilizar velocidades de agitación más altas.-

Se observó recalentamiento en la zona de roce del agitador con la celda, ablandamiento e introducción de la grasa de cierre en los compartimientos y, como consecuencia, taponamiento de la membrana y pérdidas de líquido por el agitador.-

Como consecuencia, se debió medir el volumen de agua contenido en cada compartimiento, al final de la experiencia.-

Se trató de termostatar la celda a 20°C pero debido al recalentamiento observado fue difícil mantener la temperatura constante en el curso de las medidas.-

Se tomaron muestras de cada compartimiento cada diez minutos y se recibieron en frascos viales conteniendo mezcla de centelleo para ser analizadas por el Contador de Centelleo.-

La toma de muestra se llevó a cabo a través de

los orificios practicados en el centro de cada hemicelda mediante jeringas de 50 μ l de capacidad, del tipo de las usadas en cromatografía gaseosa.-

Con la celda B: Se adaptó el método de Rotunno y col. (1970) utilizando la celda B ya descrita.-

Mediante la bomba infusora se inyectó agua común y agua tritiada de alta actividad específica a ambos lados de la membrana, respectivamente, a una velocidad de 16 cm/seg. El tiempo máximo de contacto del líquido con la membrana fue de 25 segundos.-

Las corridas fueron hechas a temperatura ambiente (20-21°C), mantenida aproximadamente constante por medio de un acondicionador de aire; se tomaron muestras (200 μ l) de ambos compartimientos al final de cada experiencia, se recibieron en viales conteniendo mezcla de centelleo y se leyeron por veinte minutos cada una en el Contador.-

3.4.4. Determinación del contenido de agua de la membrana.

Se sumergieron trozos de membrana, de aproximadamente la misma forma y tamaño que los obtenidos en las experiencias hechas con la celda B, en solución de HTO de alta actividad, termostatzada a 20°C, por distintos intervalos de tiempo (2, 5, 10, 15 y 20 segundos).-

Los trozos, mantenidos en agitación mientras estaban en contacto con la solución de HTO, fueron luego lavados pasándolos por agua a 0°C durante dos segundos.-

Finalmente se recibieron en frascos conteniendo 3 ml de agua destilada y se sometieron a una buena agitación a fin de lograr la extracción total del HTO absorbido en los mismos. De estos frascos se tomaron alícuotas de un ml, que fueron leídas en el Contador de la manera habitual. Simultáneamente se analizaron muestras de la solución de HTO utilizada en estas experiencias.-

Los trozos de membrana se secaron al vacío y se pesaron en balanza analítica hasta peso constante.

Para determinar el tiempo óptimo de lavado de las membranas, se sumergieron trozos de la misma, por un instante, en la solución de HTC y se los sometió a distintos intervalos de tiempo en agua (1, 2, 3 y 4 segundos) procediéndose luego de la manera ya descripta. Esto se repitió sumergiendo los trozos por 5 segundos en la solución de HTC.

También se determinó el grado de hidratación de la membrana pesando trozos de membrana secados superficialmente por exposición al aire y luego de secarlos al vacío hasta peso constante.

4. RESULTADOS

4.1. Teoría.

4.1.1. Modelo físico para el sistema membrana-solución.

La membrana considerada es del tipo asimétrico, como las descritas en la Sección 2.1.2., compuesta por dos zonas de diferentes propiedades en el sentido transversal, indicadas en la figura 3 como fases ϵ y δ .

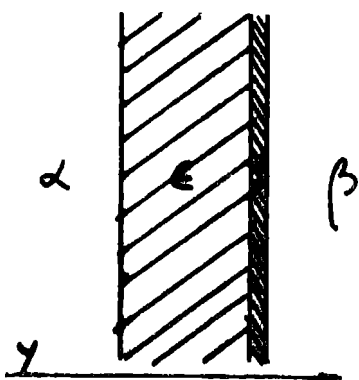


Figura 3

La membrana separa dos soluciones binarias de distinta concentración de un soluto en agua o sometidas a distintas presiones hidráulicas, fases α y β en la figura.

La zona (o fase) ϵ de la membrana corresponde a una estructura porosa, donde la matriz soporte está constituida por el polímero y el líquido llena los poros. Estos, a su vez, son suficientemente grandes como para suponer que la solución en ellos forma una fase aislada y el polímero constituye, entonces, una estructura inerte.-

La zona δ de la membrana es una fase densa, homogénea, constituida originalmente por el polímero y agua asociados probablemente a través de puentes hidrógeno que forman una solución binaria. Cualquier sustancia que atraviesa esa zona debe primero disolverse en la misma y luego migrar por un mecanismo difusivo. Así, si la membrana es permeable a otras sustancias además del agua éstas forman parte de la solución, constituyendo con el agua y el polímero un sistema multicomponente.-

4.1.2. Ecuaciones de transporte en la zona densa (δ)

4.1.2.1. Solución binaria agua-polímero con flujo neto de agua.

Debido a la desigualdad de los volúmenes parciales molares de los componentes en fase líquida, es conveniente definir el flujo difusivo J_w respecto de la velocidad volumétrica media. En ese caso, el flujo total de agua respecto de coordenadas fijas es, en el sentido transversal a la membrana:

$$N_w = J_w + C_w (\bar{V}_w N_w + \bar{V}_p N_p)$$

$$= - D_w^{\delta} \frac{dC_w}{dy} + C_w (\bar{V}_w N_w + \bar{V}_p N_p) \quad (4.1)$$

Como el polímero está fijo en el espacio, $N_p = 0$, por lo tanto:

$$N_w = - D_w^{\delta} \frac{dC_w}{dy} + C_w \bar{V}_w N_w \quad (4.2)$$

de donde:

$$N_w = - \frac{D_w^{\delta} dC_w}{(1 - C_w \bar{V}_w) dy} = \frac{D_w^{\delta} d(1 - C_w \bar{V}_w)}{\bar{V}_w (1 - C_w \bar{V}_w) dy}$$

donde se ha supuesto \bar{V}_w independiente de C_w (válido para pequeñas variaciones de C_w).-

Integrando para el espesor de la zona δ , con N_w

y D_w^{δ} constantes:

$$N_w = \frac{D_w^{\delta}}{\bar{V}_w} \frac{[\ln(1 - C_w \bar{V}_w)]_{C_w^{\delta e}}^{C_w^{\delta p}}}{y^{\delta}} \quad 6$$

$$N_w = \frac{1}{y^{\delta}} \frac{D_w^{\delta}}{(1 - \bar{V}_w)_{ML}} (C_w^{\delta e} - C_w^{\delta p}) \quad (4.3)$$

donde φ_w^δ = fracción volumétrica de agua en la fase δ .

4.1.2.2. Solución ternaria agua común-polímero-agua tritizada, sin flujo neto de agua.

Este caso está tratado por Cerrella y Massaldi (1975). Brevemente, suponiendo que ∇C_w y ∇C_w^+ son semejantes y que J_w es igual a $-J_w^+$, el sistema ternario se reduce a uno binario efectivo:

$$N_w^+ = J_w^+ = \frac{D_{w-m}^{+\delta}}{y^\delta} (C_{w-m}^{+\delta\beta} - C_{w-m}^{+\delta\epsilon}) \quad (4.4)$$

4.1.3. Ecuaciones de transporte en la zona porosa (ϵ)

4.1.3.1. Migración de agua pura por los poros, con flujo neto.

En este caso la única fuerza impulsora posible es un gradiente de presión con resistencia viscosa.-

Luego, aplicando la ecuación de Hagen-Poiseuille (Bird y col., 1960) para un poro, corregida por el factor tortuoso para tener en cuenta la longitud efectiva de los mismos, el flujo total de agua será:

$$N_v = n \times Q \quad \text{con } Q = \frac{r^2 \Delta p}{8\eta\tau y^\epsilon}$$

$$N_v = \frac{n r^2 \Delta p}{8\eta\tau y^\epsilon} \quad (4.5)$$

donde:

n = número de poros.

r = radio de poro

η = viscosidad del fluido

τ = factor tortuoso

4.1.3.2. Solución binaria agua-agua tritiada, sin flujo neto.

Integrando la ecuación de Fick en estado estacionario, la expresión para N_w^+ se reduce a:

$$N_w^+ = \frac{D_w^{+e}}{\tau y^e} (C_w^{+eb} - C_w^{+ea}) = \frac{D_w^{+e}}{\tau y^e} (C_w^{ea} - C_w^{es}) \quad (4.6)$$

4.1.4. Ecuaciones de transporte en la capa laminar de fluido adyacente.

4.1.4.1. Solución binaria agua-soluto, con flujo neto de agua.

Es conveniente expresar el flujo de agua en términos de la concentración de soluto. Como el soluto no migra - aunque posee un gradiente de concentración - el flujo de soluto respecto a coordenadas fijas es nulo:

$$N_s = D_{w-s} \frac{d C_s}{d y} + C_s (N_w \bar{V}_w) = 0$$

donde D_{w-s} es el coeficiente de difusión mutuo del soluto en el agua y \bar{V}_w es el volumen parcial molar del agua en esa solución.-

La expresión para el flujo total de agua es, aplicando el modelo de la película:

$$N_w = \frac{D_{w-s}}{V_w (C_s)_{ML} y^p} (C_s^{\beta} - C_s^{\beta\delta}) \quad (4.7)$$

donde se ha supuesto $\bar{V}_w = V_w = \text{cte.}$, volumen molar del agua.

4.1.4.2. Solución binaria agua-agua tritiada, sin flujo neto.

La ecuación es similar a la ecuación (4.6), aplicada a una película de fluido adyacente (en fases α y β)

$$N_w^+ = \frac{D_w^+}{y^\beta} (C_w^{+\beta} - C_w^{+\beta\delta}) \quad y \quad (4.8.1)$$

$$N_w^+ = \frac{D_w^+}{y^\alpha} (C_w^{+\alpha\epsilon} - C_w^{+\alpha}) \quad (4.8.2)$$

4.1.5. Permeabilidad Hidráulica.

El sistema consiste en la membrana de la figura 3 que separa dos compartimientos de agua pura, entre los cuales se aplica una diferencia de presión.

Existe un flujo neto de agua y se desprecia la resistencia viscosa de las fases α y β . En este caso sólo contribuyen las resistencias de las fases ϵ y δ .-

Los flujos correspondientes pueden expresarse a partir de las ecuaciones (4.3) y (4.5) como:

$$N_w = k^\delta (C_w^{\delta\epsilon} - C_w^{\delta\beta}) \quad (4.9)$$

para la zona densa δ , y

$$N_w = k^\epsilon (p^{\alpha\epsilon} - p^{\epsilon\delta}) = k^\epsilon (p^\alpha - p^{\epsilon\delta}) \quad (4.10)$$

para la zona ϵ y donde $p^{\alpha\epsilon}$ fue sustituido por p^α en virtud de haberse despreciado la resistencia de la fase α .

La condición de continuidad del potencial químico establece un medio de encontrar una relación entre C y p necesaria para poder vincular el flujo a las variables medibles, que son las presiones en las fases α y β .-

El potencial químico del agua en una solución sometida a presión p y conteniendo un soluto es:

$$\mu_w = \mu_w^\circ + RT \ln \gamma_w \frac{C_w}{C_w^\circ} + (p - p^\circ) \bar{V}_w \quad (4.11)$$

donde C_w^0 es la concentración del agua correspondiente a μ_w^0 , estado de referencia, en este caso agua pura a la presión p^0 y temperatura del sistema; γ_w es el coeficiente de actividad del agua y V_w es el volumen parcial molar del agua, que como tratamos con soluciones diluidas en adelante será sustituido por el volumen molar del agua V_w .

Aplicando la ecuación (4.11) a las fases α , β y ϵ se obtiene, teniendo en cuenta que en este caso no hay soluto:

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^0 + V_w (p^\alpha - p^0) \quad (4.12.1)$$

$$\mu_w^\beta = \mu_w^0 + V_w (p^\beta - p^0) \quad (4.12.2)$$

$$\mu_w^\epsilon = \mu_w^0 + V_w (p^{\epsilon\delta} - p^0) \quad (4.12.3)$$

Para la fase δ considerada como un sistema homogéneo:

$$\mu_w^\delta = \mu_w^0 + RT \ln \gamma_w^\delta \frac{C_w^\delta}{C_w^0} \quad (4.13)$$

Aplicando la ecuación (4.13) a las interfases $\delta\epsilon$

y $\delta\beta$, se obtiene:

$$\mu_w^{\delta\epsilon} = \mu_w^0 + RT \ln \gamma_w^{\delta\epsilon} \frac{C_w^{\delta\epsilon}}{C_w^0} \quad (4.14.1)$$

$$\mu_w^{\delta\beta} = \mu_w^0 + RT \ln \gamma_w^{\delta\beta} \frac{C_w^{\delta\beta}}{C_w^0} \quad (4.14.2)$$

igualando los potenciales químicos en la interfase $\delta\beta$

$$\mu_w^0 + RT \ln \gamma_w^{\delta\beta} \frac{C_w^{\delta\beta}}{C_w^0} = \mu_w^0 + V_w (p^\beta - p^0) \quad (4.15.)$$

Luego

$$\gamma_w^{\delta\beta} \frac{C_w^{\delta\beta}}{C_w} = \exp \left[\frac{V_w}{RT} (p^\beta - p^0) \right] \quad (4.16)$$

la cual, teniendo en cuenta que C_w^0 es una constante y que $V_w p^\beta / RT$ es del orden de 10^{-3} para las presiones de trabajo, desarrollando en serie conduce a:

$$C_w^{\delta\beta} = K^{\delta\beta} \left[1 + \frac{V_w}{RT} (p^\beta - p^0) \right] \quad (4.17.1)$$

con

$$K^{\delta\beta} = \frac{C_w^0}{\gamma_w^{\delta\beta}} \quad (4.17.1a)$$

análogamente

$$C_w^{\delta\epsilon} = K^{\delta\epsilon} \left[1 + \frac{V_w}{RT} (p^\epsilon - p^0) \right] \quad (4.17.2)$$

con

$$K^{\delta\epsilon} = \frac{C_w^0}{\gamma_w^{\delta\epsilon}} \quad (4.17.2a)$$

Sustituyendo (4.17.1) y (4.17.2) en (4.9), se obtiene:

$$N_w = k^{\delta} \left\{ K^{\delta\epsilon} \left[1 + \frac{V_w}{RT} (p^\epsilon - p^0) \right] - K^{\delta\beta} \left[1 + \frac{V_w}{RT} (p^\beta - p^0) \right] \right\} \quad (4.18)$$

Si además, se supone que la variación en C_w^{δ} a través de la membrana respecto a C_w^0 es pequeña, se puede suponer γ_w^{δ} constante y entonces:

$$\gamma_w^{\delta\epsilon} = \gamma_w^{\delta\beta} \implies K^{\delta\epsilon} = K^{\delta\beta} = K$$

luego

$$N_w = k^{\delta} K \frac{V_w}{RT} (p^{\epsilon\epsilon} - p^\beta) \quad (4.19)$$

Despejando $p^{\epsilon\epsilon}$ de la ecuación (4.10) y sustituyendo en (4.19) se puede expresar el flujo en función de la fuerza impulsora medible:

$$N_w = k^{\delta} K \frac{V_w}{RT} \left(p^{\alpha} - \frac{N_w}{k^{\epsilon}} - p^{\beta} \right) \quad (4.19.1)$$

$$N_w \left[\frac{1}{k^{\delta} K V_w / RT} + \frac{1}{k^{\epsilon}} \right] = p^{\alpha} - p^{\beta} \quad (4.20)$$

La ecuación (4.20) puede expresarse en función del flujo volumétrico como:

$$N_v = V_w N_w = P_h (p^{\alpha} - p^{\beta}) \quad (4.20.1)$$

donde la expresión entre corchetes es la inversa de la permeabilidad de la membrana:

$$P_h = \left[\frac{1}{k^{\delta} K \frac{V_w^2}{RT}} + \frac{1}{k^{\epsilon} V_w} \right]^{-1} \quad (4.20.2)$$

4.1.6. Permeabilidad osmótica.

Ahora la misma membrana de la figura 3 separa dos compartimientos que se encuentran a la misma presión hidrostática, pero uno de ellos (fase β) contiene una solución acuosa binaria y diluida y el otro (fase α) contiene agua pura.-

La situación dentro de la membrana es similar al caso 4.1.5. pues existe flujo neto de agua y la membrana es impermeable al soluto, pero aparece la resistencia difusional de la fase β , por lo cual aparece otra ecuación para el flujo de agua además de las ecuaciones (4.9) y (4.10):

$$N_w = k^{\beta} (C_s^{\beta} - C_s^{\beta\delta}) \quad (4.21)$$

donde k^{β} se define por comparación con la ecuación (4.7).

Con la ecuación de Van't Hoff, válida para soluciones diluidas,

$$\pi = RTC_s$$

la ecuación (4.21) también puede expresarse como:

$$\Delta \mu_w = \frac{k\beta}{RT} (\pi^\beta - \pi^{\beta\delta}) \quad (4.21.1)$$

Bajo estas condiciones y tomando $p^\alpha = p^\beta = p^\circ$, la ecuación (4.11) toma la forma:

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^\circ$$

$$\mu_w^\beta = \mu_w^\circ + RT \ln \gamma_w^\beta c_w^\beta / c_w^\circ$$

$$\mu_w^e = \mu_w^\circ + V_w (p^{e\delta} - p^\circ)$$

$$\mu_w^\delta = \mu_w^\circ + RT \ln \gamma_w^\delta c_w^\delta / c_w^\circ$$

donde μ_w^β también puede escribirse como:

$$\mu_w^\beta = \mu_w^\circ - \pi V_w$$

donde

$$\pi = - \frac{RT}{V_w} \ln \gamma_w c_w / c_w^\circ \quad (4.21.2)$$

es la presión osmótica, válida a cualquier concentración.-

Realizando un tratamiento similar al 4.1.5 se

llega a:

$$\mu_w^\circ + RT \ln \gamma_w^{\delta\beta} c_w^{\delta\beta} / c_w^\circ = \mu_w^\circ + RT \ln \gamma_w^{\beta\delta} c_w^{\beta\delta} / c_w^\circ$$

para la interfase $\delta\beta$, y

$$\mu_w^\circ + RT \ln \gamma_w^{e\delta} c_w^{e\delta} / c_w^\circ = \mu_w^\circ + V_w (p^{e\delta} - p^\circ)$$

Para la interfase $e\delta$, que se puede expresar como

$$\gamma_w^{\delta\beta} c_w^{\delta\beta} / c_w^\circ = \gamma_w^{\beta\delta} c_w^{\beta\delta} / c_w^\circ$$

$$\gamma_w^{\delta\epsilon} c_w^{\delta\epsilon} / c_w^{\circ} = \exp (p^{\delta\epsilon} - p^{\circ}) v_w / RT$$

ó, por las mismas razones que en el caso anterior:

$$c_w^{\delta\beta} = K^{\delta\beta} \gamma_w^{\beta\delta} c_w^{\beta\delta} / c_w^{\circ} \quad (4.22.1)$$

donde $K^{\delta\beta} = c_w^{\circ} / \gamma_w^{\delta\beta}$ y

$$c_w^{\delta\epsilon} = K^{\delta\epsilon} \left[1 + (p^{\delta\epsilon} - p^{\circ}) v_w / RT \right] \quad (4.22.2)$$

donde

$$K^{\delta\epsilon} = c_w^{\circ} / \gamma_w^{\delta\epsilon}$$

que introducidas en la ecuación (4.9) conduce a:

$$N_w = k^{\delta} \left\{ K^{\delta\epsilon} \left[1 + (p^{\delta\epsilon} - p^{\circ}) v_w / RT \right] - K^{\beta\delta} \gamma_w^{\beta\delta} c_w^{\beta\delta} / c_w^{\circ} \right\}$$

si $\gamma_w^{\delta\epsilon} = \gamma_w^{\delta\beta} \Rightarrow K^{\delta\epsilon} = K^{\delta\beta} = K$

luego

$$N_w = k^{\delta} K \left[1 + (p^{\delta\epsilon} - p^{\circ}) v_w / RT - \gamma_w^{\beta\delta} c_w^{\beta\delta} / c_w^{\circ} \right]$$

Sustituyendo $p^{\delta\epsilon}$ por su valor obtenido a partir de (4.10)

$$\frac{N_w}{k^{\delta} K} = \left[1 - \gamma_w^{\beta\delta} c_w^{\beta\delta} / c_w^{\circ} - \frac{v_w}{RT} N_w / k^{\epsilon} \right]$$

o reordenando:

$$N_w \left[\frac{1}{k^{\delta} K} + \frac{v_w}{RT} \frac{1}{k^{\epsilon}} \right] = 1 - \gamma_w^{\beta\delta} c_w^{\beta\delta} / c_w^{\circ}$$

Con la aproximación para soluciones diluidas a partir de (4.21.2):

$$\pi^{\beta\delta} = - \frac{RT}{v_w} \ln \gamma_w^{\beta\delta} c_w^{\beta\delta} / c_w^{\circ} \approx \frac{RT}{v_w} \left[1 - \gamma_w^{\beta\delta} c_w^{\beta\delta} / c_w^{\circ} \right]$$

resulta

$$N_w \left[\frac{1}{k^{\delta} K} + \frac{v_w}{RT} \frac{1}{k^{\epsilon}} \right] = \frac{v_w}{RT} \pi^{\beta\delta}$$

Reemplazando $\pi^{\beta\delta}$ a partir de la ecuación (4.21.1)

$$\pi^{\beta\delta} = \pi^{\beta} - N_w \frac{RT}{k^{\beta}}$$

se obtiene:

$$N_w \left[\frac{1}{k^{\delta} K} + \frac{V_w}{RTk^{\epsilon}} \right] = \frac{V_w}{RT} \left[\pi^{\beta} - N_w \frac{RT}{k^{\beta}} \right]$$

$$N_w \left[\frac{RT}{V_w k^{\delta} K} + \frac{1}{k^{\epsilon}} + \frac{RT}{k^{\beta}} \right] = \pi^{\beta} \quad (4.23)$$

$$\text{ó } N_v = V_w N_w = P_{os} \pi^{\beta} \quad (4.23.1)$$

donde

$$P_{os} = \left[\frac{RT}{V_w^2 k^{\delta} K} + \frac{1}{V_w k^{\epsilon}} + \frac{RT}{V_w k^{\beta}} \right]^{-1} \quad (4.23.2)$$

Alternativamente, a partir de (4.23.1), con

$$\pi^{\beta} = RTC_s^{\beta}$$

resulta

$$N_v = RTP_{os} C_s^{\beta} \quad (4.23.3)$$

4.1.7. Permeabilidad isotópica.

El sistema corresponde a la membrana de la figura 3 que separa, inicialmente, una solución acuosa de agua marcada (HTO) y agua pura.

En este caso el agua marcada puede atravesar la membrana con igual resistencia que el agua común; debido a la no existencia de flujo neto el fenómeno es difusivo tanto en la capa δ como en la ϵ , por lo que las ecuaciones de transporte son:

$$N_w^+ = k^{+\alpha} (C_w^{+\alpha\epsilon} - C_w^{+\alpha}) \quad (4.24.1)$$

$$N_w^+ = k^{+\beta} (C_w^{+\beta\delta} - C_w^{+\beta}) \quad (4.24.2)$$

$$N_w^+ = k^{+\delta} (C_w^{+\delta\beta} - C_w^{+\delta\epsilon}) \quad (4.24.3)$$

$$N_w^+ = k^{+\epsilon} (C_w^{+\epsilon\delta} - C_w^{+\epsilon\alpha}) \quad (4.24.4)$$

donde la cruz (+) significa trazador.-

Si no existe efecto isotópico alguno en el sistema polímero-agua, podemos escribir para el interior de la membrana densa:

$$C_w^{+\delta\beta} = KC_w^{+\beta\delta} \quad (4.25)$$

$$C_w^{+\delta\epsilon} = KC_w^{+\epsilon\delta}$$

sustituyendo y sumando, con $k^{+\alpha} = k^{+\beta} = k^{+\delta} = k^{+\epsilon} = k^+$

$$N_w^+ \left[\frac{1}{k^{+\delta} K} + \frac{1}{k^{+\epsilon}} + \frac{2}{k^+} \right] = C_w^{+\beta\delta} - C_w^{+\alpha} \quad (4.26)$$

$$\text{ó} \quad N_w^+ = P^+ (C_w^{+\beta\delta} - C_w^{+\alpha}) \quad (4.27)$$

donde

$$P^+ = \left[\frac{1}{k^{+\delta} K} + \frac{1}{k^{+\epsilon}} + \frac{2}{k^+} \right]^{-1} \quad (4.28)$$

4.1.8. Relación entre P_h , P_{os} y P^+ .

De las ecuaciones (4.20.2) y (4.23.2)

$$\frac{P_h}{P_{os}} = \frac{\left[\frac{RT}{k^{+\delta} K V_w^2} + \frac{1}{V_w k^{+\epsilon}} \right]^{-1}}{\left[\frac{RT}{k^{+\delta} K V_w^2} + \frac{1}{V_w k^{+\epsilon}} + \frac{RT}{V_w k^+} \right]^{-1}} \quad (4.29)$$

y con las ecuaciones (4.23.2) y (4.28) con la condición
 $(C_s - 0) = C_w^{+\alpha} - C_w^{+\beta}$ (Ver Apéndice III).-

$$\frac{RT P_{OS}}{V_w P^+} = \frac{\left[\frac{RT}{k^+ K V_w^2} + \frac{1}{V_w k^+} + \frac{RT}{V_w k^+ \beta} \right]^{-1}}{\left[\frac{1}{k^+ K^+} + \frac{1}{k^+ e} + \frac{2}{k^+} \right]^{-1}}$$

4.2. Parte Experimental.

4.2.1. Cálculos.

4.2.1.1. Cálculo de la velocidad de agitación.

Considerando que la rueda del tacómetro y el eje del agitador tienen la misma velocidad tangencial, se tiene:

$$u_g = \omega_1 \times r_1 = \omega_2 \times r_2$$

donde u_g = velocidad tangencial

ω = velocidad angular

r = radio

luego

$$\omega_1 = \omega_2 \times r_2 / r_1 = \omega_2 \times d_2 / d_1$$

d_1 = diámetro del eje del agitador = 1.276 cm

d_2 = diámetro de la rueda del tacómetro = 3,124 cm

por lo tanto $\omega_1 = \omega_2 \times 2.448$

4.2.1.2. Cálculo del flujo.

En las experiencias hidrostáticas y osmóticas el flujo volumétrico se calcula como:

$$N_v \text{ (cm}^3\text{/cm}^2 \text{ seg)} = u \times A_c / A_m \quad (4.1)$$

donde

u = velocidad de avance del menisco

A_m = área de la membrana = 12.56 cm^2

A_o = área del medidor de flujo

para pipetas de 0.1 ml (caso hidrostático), se tomó un valor promedio

$\bar{A}_o = 9.00 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$

dado que la diferencia de áreas de ambos capilares (Nº 1 y 2) es despreciable.

Para pipetas de 1 ml

$\bar{A}_o = 4.62 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$

4.2.1.3. Cálculo de las presiones hidráulica y osmótica.

La presión hidráulica es

$$p = \int g \Delta h + p_o$$

donde

\int = peso específico del agua

g = aceleración de la gravedad

Δh = altura de agua, medida como se indicó en la Sección (3.4)

p_o = presión capilar (Apéndice I a)

Esta última se tomó igual para todas las temperaturas de trabajo, teniendo en cuenta que el capilar se halla a la temperatura ambiente.

Para obtener el valor de la presión osmótica se utilizó la ecuación indicada por Robinson y Stokes (1968)

$$\pi = \phi \nu R T C_s \quad (4.2)$$

que constituye una extensión de la ecuación de Van't Hoff a soluciones de cualquier concentración y donde:

C_s = concentración del soluto (mol/litro)

ϕ = coeficiente osmótico

ν = número de iones

R = constante universal de los gases = 8.32×10^7
ergios/°K mol

T = temperatura absoluta, °K

Para soluciones de Cl_2Ca , $\nu = 3$ y los valores de ϕ se obtuvieron graficando los datos de la Tabla I Apéndice 8.9 de Robinson y Stokes, en función de la concentración y la temperatura.-

Para el caso de sacarosa se consideraron soluciones diluidas de un no electrolito. Por lo tanto se tomó $\nu = 1$ y $\phi = 1$.-

Además no se tuvo en cuenta, en el caso osmótico, la corrección por presión capilar, ya que ésta es despreciable frente a los altos valores de $\Delta\pi$ y al mayor diámetro del capilar utilizado en estas experiencias.-

4.2.1.4. Cálculo de las permeabilidades hidráulica y osmótica.

La permeabilidad de la membrana al agua, en el caso hidrostático, se calcula a partir de la ecuación (4.20.1)

$$P_h = N_v / \Delta p \quad (4.3)$$

y para el caso osmótico de la ecuación (4.23.1)

$$P_{os} = N_v / \Delta \pi \quad (4.4)$$

donde

$$[P_h], [P_{os}] = [\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \text{seg} (\text{dina} / \text{cm}^2)]$$

Debe notarse que los coeficientes P_h y P_{os} corresponden a L_p definido por las ecuaciones (2.5) y 2.6) en la Sección (2.3).

4.2.1.5. Cálculo de las energías de activación.

Para calcular la energía de activación se consideró una relación exponencial del tipo:

$$P = k^0 e^{-E/RT} \quad (4.5)$$

donde:

P = permeabilidad de la membrana, $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \text{seg}$ (dina/cm^2)

k^0 = factor preexponencial, $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \text{seg}$ (dina/cm^2)

E = energía de activación, cal/mol

T = temperatura absoluta, °K

R = constante universal de los gases, = 1.978 cal/°K mol

Aplicando el método de regresión señalado en el Apéndice IV se obtuvieron los valores de energía de activación y sus respectivos límites de confianza, según se indica en la Tabla XI.-

4.2.1.6. Cálculo de la permeabilidad isotópica.

Celda A: Para calcular la permeabilidad isotópica con los datos obtenidos en la celda A se partió de la ecuación

(4.27):

$$N_w = P^+(C_w^{+\beta} - C_w^{+\alpha})$$

Por otra parte

$$N_w = \frac{1}{A} \frac{dn^\alpha}{dt}$$

$$\frac{dC_w^{+\alpha}}{dt} = \frac{1}{V^\alpha} \frac{dn^\alpha}{dt}$$

$$\text{Por lo tanto: } V^\alpha \frac{dC_w^{+\alpha}}{dt} = -P^+A (C_w^{+\beta} - C_w^{+\alpha})$$

$$\text{como } C_w^{+\alpha} V^\alpha = (C_{w0}^{+\beta} - C_w^{+\beta}) V^\beta$$

y en nuestro caso $v^{\alpha} = v^{\beta}$

reemplazando e integrando, resulta:

$$\ln \frac{2c_w^{+\beta} - c_{w0}^{+\beta}}{c_w^{+\beta}} = -\frac{P^+ A}{V^{\alpha}} t$$

Graficando $\ln \frac{2c_w^{+\beta} - c_{w0}^{+\beta}}{c_w^{+\beta}}$ en función de t, se puede cal-

cular P^+ de la pendiente de la recta. El valor promedio obtenido de 4 experiencias similares fue 5×10^{-4} cm/seg que, debe considerarse como un valor aproximado debido a la imprecisión introducida por la fuerte agitación, ya mencionada.-

Celda B: En el Apéndice VI se desarrolla un modelo de flujo para el ascenso del líquido en la celda B: en el mismo se supone que el líquido se mueve en flujo laminar. Esto permite estimar un valor de la permeabilidad isotópica a partir de la cantidad de marca que atravesó la membrana, el área de la misma y el tiempo total que duró la experiencia.-

Este valor resultó ser: $P^+ = 2.5 \times 10^{-4}$ cm/seg

4.2.1.7. Cálculo de la fracción de agua contenida en la membrana.

La cantidad de agua retenida por cada trozo de membrana, según se explica más adelante (Sección 4.2.2.6) fue, en todos los casos, del orden de 170 cpm.-

Como la concentración de agua marcada utilizada en esta experiencia es de 11660 cpm/ml se tiene:

$$170 \text{ cpm} = V_w \times 11660 \text{ cpm/ml}$$

de donde

$$V_w = 1.46 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$$

Considerando el peso seco promedio de los trozos 7.7×10^{-3} gramos y el peso específico del polímero 1.28 g/cm^3 (Krishnamoorthy, 1972) resulta:

$$\varphi_{wT} = \frac{1.46 \times 10^{-2}}{7.7 \times 10^{-3} / 1.28 + 1.46 \times 10^{-2}} = 0.71$$

Es decir, que la fracción volumétrica total de agua en la membrana es del orden del 70 %. La correspondiente fracción másica es 65 %, valor que coincide con el hallado por diferencia de pesada, según el método indicado en el último párrafo de la Sección 3.4.4.-

Debe señalarse que φ_{wT} representa principalmente la contribución de la fracción de huecos de la zona porosa dado que la fracción volumétrica de agua de la zona densa, no sólo es menor, del orden del 20 %, (Lonsdale y col. 1965) sino que su contribución es despreciable dado el pequeño espesor relativo de esta zona.

4.2.2. Figuras y Tablas.

4.2.2.1. Experiencias hidráulicas.

En el caso hidrostático los resultados de las experiencias realizadas se dan en las Tablas II, III y IV (a, b y c).-

En la Tabla II se presentan los datos correspondientes a las membranas utilizadas en las experiencias preliminares: una sin reforzar (membrana N° 1) y la otra soportada por la tela metálica (membrana N° 2). Los valores se presentan por triplicado, junto con el valor promedio. Se observa que la reproducibilidad oscila entre el 7

y el 10 %. Los datos de Δh vs. (l/\bar{t}) se representan en la figura 4.-

En la Tabla III se indican las mismas variables que en el caso anterior, medidas a distintas temperaturas, correspondientes a otras membranas, reforzadas como la N° 2; estos valores se representan en las figuras 5 y 6.-

En las Tablas IV (a, b y c) se presentan los datos correspondientes a las corridas definitivas (membranas 6, 7 y 8) expresados en términos de N_v y Δp , calculados como se indica en las Secciones 4.2.1.2 y 4.2.1.3 a distintas temperaturas. Los valores tabulados (N_v) son el promedio de 3 a 4 medidas, donde la reproducibilidad es mayor, ($< 5\%$) para las membranas 7 y 8 que para las anteriores, como se ilustra en la Tabla IV b para $\bar{T}=8.7^\circ\text{C}$.

Cabe señalar que la membrana N° 6 está reforzada solamente por la placa de bronce, mientras que en las N° 7 y 8 se agregaron los discos de tejido plástico.- Las representaciones gráficas correspondientes de N_v vs Δp se presentan en las figuras 7, 8 y 9. Adicionalmente, en la figura 10 se comparan los datos de dos experiencias hidráulicas realizadas con agua en un caso y solución de Cl_2Ca de igual concentración a ambos lados de la membrana, en el otro.-

4.2.2.2. Experiencias osmóticas.

Los resultados de las experiencias osmóticas se resumen en las Tablas V (a y b) para Cl_2Ca y VI (a y b) para sacarosa. En ellas se indican los valores de concentración molar de Cl_2Ca y sacarosa, respectivamente y las correspondientes velocidades de avance del menisco (l/t)



(promedio de 3 medidas) a distintas temperaturas de trabajo (T).-

En las mismas se indican las presiones osmóticas correspondientes a cada concentración y temperatura, según se calcula en la Sección 4.2.1.3 y los flujos producidos en cada caso.-

Los valores de N_v vs. $\Delta \pi$ correspondientes se presentan en las figuras 11, 12, 13 y 14.-

4.2.2.2.1. Elección de la velocidad de agitación.

Se eligió una velocidad de agitación intermedia de 1200 RPM, en las experiencias osmóticas, ya que los flujos resultaron ser aproximadamente constantes en el rango 900-1500 RPM. Ya, a esta última velocidad la incorporación de burbujas de aire y el recalentamiento de la celda por el roce del agitador alteran sustancialmente las medidas.-

4.2.2.3. Experiencias isotópicas.

4.2.2.3.1. Correspondientes a la celda A:

En la Tabla VII se dan las cantidades de marca (como número de cuentas leídas por el Contador en 20 minutos) que hay en los compartimientos de la celda (α y β) al tiempo t en que se extrajo cada muestra. Además se indica la cantidad total de marca en la celda:

$(c^\alpha + c^\beta) = c_0$, el valor promedio de la misma \bar{c}_0 y el volumen de cada hemicelda medido al final de la experiencia.-

En la figura 15 se representan los cocientes c^α / \bar{c}_0 y c^β / \bar{c}_0 en función del tiempo, para dos de esas experiencias.-

4.2.2.3.2. Correspondiente a la celda B:

En la Tabla VIII se indica la cantidad total de marca (q^+) que pasó al compartimiento de agua común en el curso de las experiencias y el tiempo total que duró cada una de ellas.-

4.2.2.4. Permeabilidad hidráulica y osmótica y energía de activación.

En el Apéndice IV se explica la metodología seguida en el tratamiento de los datos a fin de obtener los valores de las permeabilidades hidráulica y osmótica (P_h y P_{os}) y las respectivas energías de activación de cada proceso.-

Los valores se indican en las Tablas IX y X (a y b) para cada caso, así como sus límites de confianza con 95 % de probabilidad, las ordenadas al origen de las rectas (m) y las correspondientes temperaturas de trabajo.

Con las pendientes obtenidas de este modo se trazaron las rectas de las figuras 4 a 14.-

Por otra parte, también se representaron los logaritmos de P_h y P_{os} en función del recíproco de la temperatura absoluta (figuras 16, 17 y 18). Las rectas se ajustaron por el método de mínimos cuadrados como se explica en el Apéndice IV.-

En la Tabla XI se dan los valores de P_h y P_{os} obtenidos de estos gráficos a la misma temperatura, a los fines de su comparación.- En la Tabla XII se dan las correspondientes energías de activación con sus límites de confianza.-

4.2.2.5. Contenido de agua de la membrana.

En la Tabla XIII se dan los distintos tiempos que estuvieron los trozos de membrana en contacto con la solución de HTO, tal como se explicó en la Sección 3.4.4. y el número de cuentas leídas por el Contador en 20 minutos, que retuvo cada trozo. Además se indican los pesos de los mismos. El valor promedio de las determinaciones (excluyendo las dos correspondientes a 2 segundos, según se explicará más adelante) resultó ser: $(22.1 \pm 2.0) \frac{\text{cpm}}{\text{mg}}$ cuyos límites de confianza fueron obtenidos con valores del parámetro t de Student (Volk, 1958) con 95 % de probabilidad.-

Con estos valores se puede calcular el contenido de agua de la membrana como se indica en la Sección 4.2.1.7.-

Por otra parte en la figura 19 (a y b) se indica la cantidad de marca que quedó retenida en la membrana en función del tiempo de lavado para trozos de membrana que estuvieron en contacto con la solución de HTO por intervalos de 0.2 y 5 segundos respectivamente.-

5. DISCUSION

Una observación global de las figuras 4 a 9 y 11 a 14 indica que, en general, se verifica una relación lineal entre el flujo de agua transmembrana y la fuerza impulsora aplicada, diferencia de presión hidráulica u osmótica, según el caso.- La única excepción que se observa es para la membrana N° 1 en la figura 4 donde los datos se desvían por encima de la recta a los valores más altos del Δp , siendo la razón de este comportamiento el combamiento de la membrana ya mencionado en la Sección 3.4.1.1. que resulta en un aumento del área de transferencia y también, probablemente, en un aumento de la permeabilidad debido al "estiramiento" de la estructura polimérica.- Para el resto de las membranas utilizadas, las cuales fueron reforzadas como se indica en la misma Sección, no se observa este efecto y la linealidad se cumple prácticamente en todo el rango de trabajo, $(0.5-1.2) \times 10^5$ barías para Δp y $(1.8-12.0) \times 10^5$ barías para $\Delta \pi$.

En relación al modelo propuesto para la membrana en la Sección 4.1. la linealidad observada implica que tanto la permeabilidad hidráulica como la osmótica se mantienen constantes en el rango explorado, pues ambas representan directamente las pendientes de las rectas para cada caso (ver ecuaciones 4.20 y 4.23. ~~4~~). Esto implica que la variación de γ_w , K y γ_w con la variación de p o π no son significativas lo cual es de esperar dados los bajos valores de Δp y $\Delta \pi$ utilizados en cada caso.

Vamos a considerar, ahora, en primer lugar los resultados para cada tipo de membrana y luego la relación entre ellas.-

5.1. Permeabilidad hidráulica.

Con respecto a los valores absolutos de P_h indicados en la Tabla IX, puede observarse que los mayores valores corresponden a las membranas 7 y 8, en las cuales el dispositivo de soporte fue modificado como se indicó en la Sección 3.4.1.1., de tal forma de evitar las áreas no efectivas de transporte, originadas por las secciones sólidas del soporte adherido a la membrana. Las mallas de plástico "flotantes" entre el soporte y la membrana permitieron mantener efectiva toda el área expuesta de la misma resultando en un valor de P_h mayor y mejor reproducibilidad de los valores, que en los casos anteriores. Por este motivo estas membranas son las que se utilizaron también en las experiencias osmóticas; los valores correspondientes a las mismas son los que se considerarán para la discusión siguiente.

Cabe señalar que, debido a la estructura densoporosa de la membrana los valores de P_h , medidos en las condiciones de trabajo, corresponden a la permeabilidad hidráulica de la zona densa ya que de acuerdo al cálculo del Apéndice II la capa porosa no ofrece resistencia apreciable al flujo de agua. El valor de P_h a 20°C es: 1.08×10^{-1} cm/seg para la membrana n° 8 y la energía de activación, calculada a partir de los valores de P_h a distintas temperaturas fue de $E = (5.75 \pm 1.03)$ Kcal/mol valor que se discutirá más adelante en relación con los hallados en los casos osmóticos.-

Se puede estimar el coeficiente de difusión del agua en la zona densa de la membrana a partir del valor de permeabilidad hidráulica hallado, teniendo en cuenta que el espesor de esta zona densa está en el orden de 0.2μ

$$D_w^{\delta} = P_h \times y^{\delta} = 2.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

El valor obtenido resulta del mismo orden que el encontrado por otros autores para membranas densas de ósmosis inversa (Lonsdale y col. 1965).-

Por otra parte, Fernandez-Pineda y col. (1977) midieron la permeabilidad al agua de membranas densas construidas a partir de distintas concentraciones de acetato de celulosa en acetona, en condiciones de baja presión, del mismo orden que las utilizadas en este trabajo; el valor obtenido, para membranas de composición intermedia, fue de $P_h = 1.2 \times 10^{-1} \text{ cm/seg}$ a 30°C.-

5.1.1. Efecto de la presencia de un soluto.

La figura 10 muestra resultados de N_v vs Δp para experiencias hidráulicas pero en presencia de Cl_2Ca como soluto, con igual concentración en ambos compartimientos, para verificar si el mismo podría afectar las medidas de permeabilidad por alguna interacción con la membrana. En este caso fue necesario mantener una buena agitación a ambos lados de la membrana para evitar efectos de polarización por concentración. (Sherwood y col., 1967).-

Sin embargo, la estructura asimétrica característica de la membrana utilizada, no permitió obtener medidas confiables debido a la penetración del soluto en la capa porosa de la membrana, donde la agitación no tiene influencia produciéndose el efecto de polarización mencionado lo que se traduce en una disminución de la permeabilidad por crearse una fuerza impulsora osmótica de sentido contrario, tal cual se observa en los datos que se alejan de la linealidad en la fig. 10.-

5.1.2. Comparación de los datos de permeabilidad hidráulica hallados con los datos por el fabricante.

El valor de permeabilidad calculado con los datos dados por el fabricante es de

$5.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ seg}$ (dina/cm^2), mientras que el valor medido en las experiencias hidráulicas, en las mismas unidades es casi el doble de éste, a la misma temperatura (9.9×10^{-11}). Creemos que la discrepancia se debe, principalmente, a que los resultados dados por el fabricante se obtuvieron de corridas hechas en ósmosis inversa, en las cuales las presiones de trabajo son del orden de $40 \text{ kg}/\text{cm}^2$. Un hecho similar se informa en la literatura (Sherwood y col., 1967) donde también se presentan valores de permeabilidad al agua de membranas de acetato de celulosa, obtenidos en experiencias de ósmosis directa, que se comparan con los datos para el fabricante para las mismas membranas en ósmosis inversa, observándose que los primeros son 1 a 4 veces mayores que los últimos.-

Los mismos autores citan otros trabajos (Banks y Sharples, 1964) donde también se obtuvieron constantes de membranas más altas en ósmosis directa y el efecto fue atribuido a la compactación de la membrana bajo las altas presiones aplicadas en ósmosis inversa.-

5.2. Permeabilidad osmótica.

Las primeras experiencias llevadas a cabo correspondieron a soluciones de Cl_2Ca , pero la aparición de cantidades apreciables del soluto del lado que contiene agua pura en la celda, consistente con un rechazo de la membrana de sólo 85 % (informado por el fabricante), condujeron a no considerar estas experiencias. Los valores utilizados son los correspondientes a Cl_2Ca y sacarosa, Tablas V y VI.-

Para comparar los valores de P_h y P_{os} se interpolaron valores de las rectas en las figuras 16, 17 y 18 a las mismas temperaturas, que se presentan simultáneamente en la Tabla XI. En ella se puede observar que la permeabilidad osmótica oscila entre un 52 a un 55 % de la hidráulica en el caso de Cl_2Ca y un 63 a 67 % en el caso de sacarosa.-

De acuerdo a las ecuaciones (2.1) y (2.3) de la Sección 2.2, obtenidas por aplicación de Termodinámica de Procesos Irreversibles, ambos valores de permeabilidad deberían coincidir para membranas semipermeables ideales. La misma conclusión se desprende del modelo propuesto en el presente trabajo, ecuaciones (4.20.2) y (4.23.2), si la resistencia difusional externa (polarización por concentración) es despreciable en el caso osmótico, es decir $1/k_b \rightarrow 0$.

En este sentido debe señalarse, en primer lugar que, por razones de manejo experimental los valores de P_h y P_{os} fueron obtenidos de experiencias realizadas en un rango diferente de fuerzas impulsoras, $\Delta p = (0.5 \text{ a } 1.2) \times 10^{-5}$ dinas/cm² para P_h y $\Delta \pi = (1.2 \text{ a } 1.8) \times 10^{-5}$ dinas/cm² para P_{os} , por lo cual la comparación de los valores absolutos de permeabilidad implica una extrapolación de los datos experimentales que podría no ser totalmente correcta si existieran efectos secundarios incorporados.-

Por ejemplo, no puede descartarse un posible efecto de polarización por concentración, en el caso del experimento osmótico, esto es, una disminución de la fuerza impulsora efectiva - determinada por la concentración de soluto sobre la interfase - debido a la tendencia del flujo de agua a "barrer" de soluto la interfase, no compensada por una efectiva agitación sobre la misma. (Ver figura 20 a).-

En este sentido, si bien las experiencias en las que se modificaba la velocidad de agitación indicaron que se había alcanzado un valor constante en el flujo de agua, la necesaria existencia de la malla plástica y disco perforado del lado de la solución crean una zona adyacente a la membrana, donde el mezclado producido por la agitación es deficiente y un ulterior aumento de la velocidad de agitación no produce efecto sobre las condiciones fluidodinámicas en esta zona. La figura 20 b ilustra este problema. En la misma se observan las posibles zonas de baja eficiencia de agitación (entre la matriz sólida del disco y la estructura porosa de la malla plástica).-

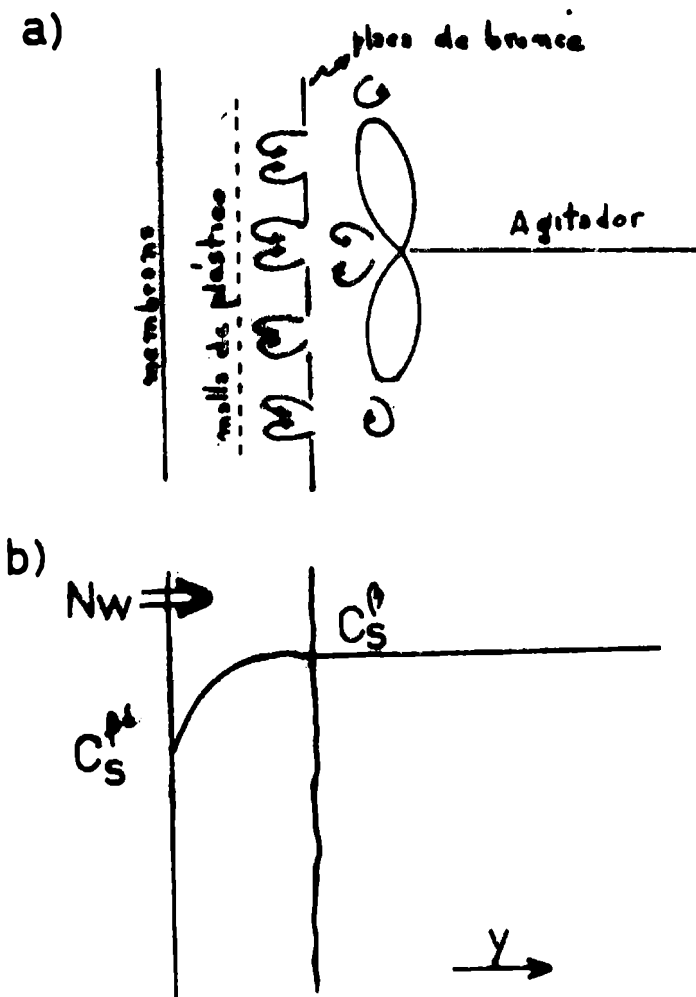


Figura 20

Se podría argumentar que, si este efecto hubiera estado presente, no se observaría linealidad en los gráficos N_v vs. $\Delta \tilde{\Pi}$ (figuras 11, 12, 13 y 14). Sin embargo si se toma en cuenta este efecto y se realiza un balance de masa para el soluto se obtiene, con el modelo de la película estanca y con la condición que el soluto no atraviese la membrana:

$$N_v C_s = D_{s-w} \frac{\partial C_s}{\partial y} \quad (5.1)$$

Integrando esta expresión para C_s y N_v constantes y denominando y^β al espesor de la capa no agitada:

$$N_v \frac{y^\beta}{D_{s-w}} = \ln \frac{C_s^\beta}{C_s} \quad (5.2)$$

Tomando como verdadero valor de la permeabilidad al de P_h , se puede sustituir

$$N_v = P_h \pi^{\beta\delta} = P_h RTC_s^{\beta\delta}$$

ó

$$C_s^{\beta\delta} = \frac{N_v}{P_h RT} \quad (5.3)$$

que reemplazado en (5.2) conduce a:

$$N_v \frac{y^\beta}{D_{s-w}} + \ln N_v = \ln (P_h RTC_s^{\beta\delta}) \quad (5.4)$$

A partir de la ecuación (5.4) y para un valor fijo de y^β/D_{s-w} , se pueden calcular y graficar los valores de N_v para distintos valores de $C_s^{\beta\delta}$. Para ello es necesario, previamente, estimar el valor de y^β/D_{s-w} . Esto se puede realizar con la misma ecuación (5.4) para un juego de valores experimentales de N_v y $C_s^{\beta\delta}$. Así, de la figura 14, a 20°C, se tomó el valor de N_v sobre la recta correspondiente a

$\alpha_s^\beta = 0.03 \text{ M}$, $N_v = 3.75 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \text{ seg}$, obteniéndose un valor $y^\beta / D_{s-w} = 11.826 \text{ cm}^{-1}$ (que con un valor de $D_{s-w} = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{seg}$ conduce a $y^\beta = 591.3 \mu$ (valor probable y razonable)).

Con este valor en la ecuación (5.4), se calcularon los flujos N_v , para el resto de las concentraciones de trabajo, a 20°C, y los valores correspondientes se representan en la figura 21.-

Se observa que si bien la linealidad no es perfecta, es muy probable que una pequeña dispersión de los datos, como en el presente trabajo, permita representar los mismos por una recta.-

Por otra parte, debe observarse que el sistema real es todavía más complicado que lo indicado por la ecuación (5.1) pues la zona poco agitada no es estrictamente estanca sino que existen zonas de mayor mezclado que otras, con componentes transversales de velocidad, lo cual produciría un perfil de concentraciones no uniforme en diferentes secciones de la membrana, todo lo cual puede contribuir a enmascarar la leve no-linealidad señalada en la figura 21.-

Podría argumentarse como otra posible causa de discrepancia entre los valores de P_h y P_{os} , el hecho de no haberse alcanzado el estado estacionario en las experiencias osmóticas. Sin embargo se puede estimar el tiempo que el sistema tarda en llegar al estado estacionario mediante la ecuación dada por Pedley y Fischbarg (1978):

$$t \approx \frac{3 y^\beta{}^2}{D_{s-w} (\pi^2/4 + 3B)}$$

donde

$$B = \frac{N_v y^{\beta}}{D_{s-w}}$$

tomando el valor calculado de $y^{\beta} = 591.3 \mu$, B resulta igual a 6×10^{-1} , para el máximo valor de N_v .

Utilizando esta ecuación para el caso de las experiencias osmóticas en presencia de sacarosa como soluto ($D_{s-w} = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$), resulta t del orden de 8 minutos. Por lo tanto, en el peor de los casos, (para el N_v mínimo utilizado en las corridas) el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario sería del orden de los 30 minutos, valor que fue tenido en cuenta para comenzar las medidas, según se explicó en la parte experimental.-

5.3. Permeabilidad isotópica.

La determinación de la permeabilidad isotópica, para la cual se utiliza como fuerza impulsora un gradiente de agua marcada (HTO), con flujo neto nulo, presentó a priori algunos problemas, originados por: 1º) La estructura asimétrica de la membrana, que para este caso dificultaba la determinación de la permeabilidad de la capa densa, δ , puesto que era de esperar que la resistencia de la capa porosa adyacente, ϵ , en ausencia de flujo neto, fuera por lo menos comparable a la de aquella y 2º) El requerimiento de agitación para los dos compartimientos que en este caso sería mayor que en el caso osmótico, debido también a la ausencia de flujo neto.-

Con estas premisas se llevaron a cabo determinaciones con diferentes aparatos, como se señaló en la Sección 3.4.3.1., que se discuten a continuación.-

En primer lugar se determinó la permeabilidad global (para toda la membrana) con la misma celda utilizada

en las experiencias de presión hidráulica y osmótica. Si bien las curvas de agotamiento y acumulación obtenidas para ambos compartimientos (fig. 15) son razonables, la mayor velocidad de agitación utilizada dió lugar a los problemas experimentales ya mencionados que hicieron poco precisa la determinación, obteniéndose un valor aproximado para $P^{+ \delta t} = 5 \times 10^{-4}$ cm/seg (Ver sección 4.2.1.6.).-

Posteriormente, se consideró la posibilidad de medir la permeabilidad de la capa densa exclusivamente, $P^{+ \delta}$, mediante un sistema experimental similar al utilizado por Rotunno y col. (1970). En este método se determina la cantidad de HTO absorbida por diferentes secciones de la membrana (en configuración rectangular) expuestas cada una a diferentes tiempos de contacto con la solución de HTO, calculándose luego la permeabilidad de la fase externa (fase densa en nuestro caso) mediante la aplicación de la suposición de estado cuasi-estacionario para esa fase. Alternativamente, si esta suposición no es válida, se puede calcular dicha permeabilidad mediante la aplicación de la solución de las ecuaciones de transporte para placa plana en medio semiinfinito.-

Experimentalmente, debe observarse una proporcionalidad entre la cantidad absorbida y el tiempo de contacto, lineal en el primer caso y parabólica en el segundo (Crank, 1970). La figura 22 ilustra cualitativamente la situación de los perfiles de concentración para ambos casos.-

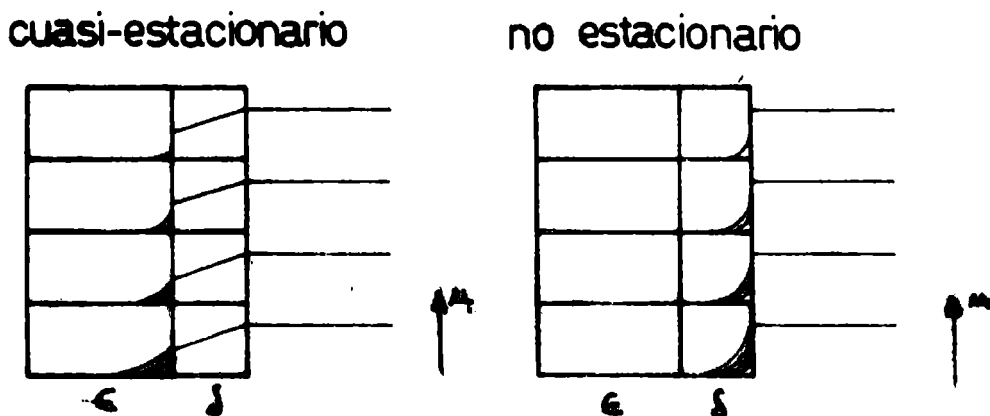


Figura 22

Surge como condición necesaria para la validez del método que no debe detectarse presencia de soluto (HTC) en el compartimiento de agua común. Realizada la experiencia con la membrana utilizada en este trabajo, se detectó una cantidad considerable de marca en el compartimiento de agua común, del orden de diez veces el contenido en toda la membrana, lo cual indicaría, en principio, la no aplicabilidad del método en la forma descripta.-

Paralelamente estimaciones del tiempo necesario para alcanzar estado estacionario en todo el espesor de la membrana (ver Apéndice V) indicaron que éste era del orden de cuatro segundos, por lo tanto, en el tiempo que duró la experiencia (25 segundos) el estado estacionario ya fue alcanzado en casi todas las secciones de la membrana, lo cual explica la presencia de marca en el compartimiento de agua común. En este caso la concentración de marca absorbida debe ser constante e igual a la mitad de la concentración de equilibrio con la solución original.-

Con el fin de corroborar el alcance del estado estacionario en nuestro sistema, se realizó otra experiencia que consistió en medir la cantidad de HTO absorbida por trozos de membrana que se sumergían en la solución de agua marcada por distintos intervalos de tiempo. Los resultados de estas experiencias estaban afectados de un error debido a la película líquida que permanece adherida a la membrana luego que se la extrae de la solución de HTO.-

Para estimarlo se hizo una experiencia adicional que consistió en determinar la cantidad de marca retenida en esa película, para tiempos de contacto muy cortos, menores que 0.5 seg., en función del tiempo de lavado de la membrana en agua a 0°C. En la figura 19 se indican los valores correspondientes a dos experiencias. De las curvas obtenidas se dedujo que el tiempo de lavado óptimo para eliminar la marca en exceso sin arrastrar la absorbida por la membrana era aproximadamente de 2 seg.-

Por otra parte, los resultados obtenidos a tiempos de contacto mayores que 5 seg. indicaron, según la Tabla XIII, que la cantidad de HTO absorbida por los distintos trozos era la misma, lo cual verificó la situación de estado estacionario o "saturación" de la membrana.-

Como consecuencia, sólo fue posible estimar el valor de la permeabilidad isotópica global con el tratamiento detallado en el Apéndice VI. El valor obtenido fue de $P^+ = 2.5 \times 10^{-4}$ cm/seg. para flujo laminar, del mismo orden que el obtenido con la celda A. Por otra parte, y para tomar en cuenta la contribución del período no estacionario, se estimó P^+ teniendo en cuenta que, en el tiempo que dura la experiencia, la concentración cambia de acuerdo con la ecuación (Crank, 1970):

$$\begin{aligned}
 C_w^+ &= C_w^{+\beta} + (C_w^{+\alpha} - C_w^{+\beta}) \frac{y}{y^{\alpha\beta}} + \\
 &+ \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_w^{+\alpha} \cos n\pi - C_w^{+\beta}}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi y}{y^{\alpha\beta}} \exp \left[- \frac{D_w^+ n^2 \pi^2 t}{y^{\alpha\beta}^2} \right] + \\
 &+ \frac{4C_w^+}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \operatorname{sen} \frac{(2m+1)\pi y}{y^{\alpha\beta}} \exp \left[- \frac{D_w^+ (2m+1)^2 \pi^2 t}{y^{\alpha\beta}^2} \right]
 \end{aligned}$$

A partir de esta ecuación, se puede obtener la cantidad total de sustancia que difunde q_T^+ , que ha pasado a través de la membrana en el tiempo t y donde:

$$\begin{aligned}
 q_T^+ &= D_w^+ (C_w^{+\alpha} - C_w^{+\beta}) \frac{t}{y^{\alpha\beta}} + \\
 &+ \frac{2y^{\alpha\beta}}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_w^{+\alpha} \cos n\pi - C_w^{+\beta}}{n^2} \left[1 - \exp \left(- \frac{D_w^+ n^2 \pi^2 t}{y^{\alpha\beta}^2} \right) \right] + \\
 &+ \frac{4C_w^+ y}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \left[1 - \exp \left(- \frac{D_w^+ (2m+1)^2 \pi^2 t}{y^{\alpha\beta}^2} \right) \right]
 \end{aligned}$$

Resolviendo esta ecuación para nuestro sistema se obtiene el mismo valor de P^+ , ya que el 2º término, que corresponde a la cantidad de marca acumulada antes de alcanzar el estado estacionario, es despreciable frente al primero.-

Teniendo en cuenta la expresión para la permeabilidad isotópica global dada por la ecuación (4.28) y su poniendo despreciables las resistencias en las fases α y β

se puede expresar $1/P^+$ como suma de dos resistencias en serie, dadas por las capas ϵ y δ .

$$\frac{1}{P^+} = \frac{1}{k^{+\delta} K} + \frac{1}{k^{+\epsilon}}$$

Por otra parte, de la ecuación (4.6):

$$k^{+\epsilon} = \frac{D_w^{+\epsilon}}{\tau y^{\epsilon}}$$

donde τ es el factor tortuoso. Tomando como valor probable $\tau \approx 5$ (Ginzburg y col., 1963) y con

$$D_w^{+\epsilon} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg} \text{ (Wang y col., 1953).}$$

$$y^{\epsilon} = 50 \mu = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

resulta $k^{+\epsilon} \approx 8 \times 10^{-4} \text{ cm/seg.}$

Como el valor obtenido para la permeabilidad isotópica global en ambas celdas es del orden de 10^{-4} cm/seg. se observa que la mayor resistencia al flujo es debida a la capa porosa (ϵ) de la membrana, lo cual implica la imposibilidad de determinar la permeabilidad isotópica de la capa densa (δ) en la membrana asimétrica.-

Aún en este caso, una estimación muy aproximada de $P^{+\delta}$, con un valor $D_w^{+\delta} = 1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg.}$ (Lonsdale y col., 1965), se puede obtener a partir de la relación:

$$\frac{k^{+\epsilon}}{P^{+\delta}} = \frac{D_w^{+\epsilon}/y^{\epsilon} \tau}{D_w^{+\delta}/y^{\delta}} = \frac{8 \times 10^{-4}}{1.6 \times 10^{-6}/0.2 \times 10^{-4}} = 10^{-2}$$

que indica que $P^{+\delta} = 0.8 \times 10^{-1}$, valor del orden de lo esperado de acuerdo al modelo propuesto en este trabajo, que predice:

$$P^{+\delta} = P_h \left(1 - \frac{\psi^{\delta}}{w}\right)$$

donde $P_h = 1.08 \times 10^{-1} \text{ cm/seg,}$

tomando $\psi_w^\Delta \approx 0.2$ (Lonsdale y col., 1965) resulta:

$$P^{+\Delta} = 0.86 \times 10^{-1} \text{ cm/seg.}$$

5.4. Energía de activación y mecanismos de transporte.

Con el fin de postular un mecanismo de transporte para el agua en la membrana, puede recurrirse a la comparación de valores absolutos de permeabilidad medidos bajo las diferentes fuerzas impulsoras, que es el criterio que se aplica habitualmente en la literatura.-

Sin embargo, de la discusión de las secciones anteriores se puede inferir que, si bien los resultados obtenidos son coherentes con el modelo y mecanismos postulados, aquella comparación no es confiable para el fin mencionado debido a la presencia de otros efectos que pueden enmascarar los valores reales, como también ocurre en los datos de literatura.-

Por este motivo, se propuso la verificación ulterior del mecanismo de transporte sobre una base relativa: la variación de la permeabilidad con la temperatura, representada por la energía de activación, en un modelo tipo Arrhenius.-

Las figuras 16, 17 y 18, muestran el efecto de la temperatura sobre la permeabilidad hidráulica y osmótica. Los valores de energía de activación correspondiente y sus límites de confianza (Ver Tabla XII) son:

$$E_h = (5.75) \pm 1.03) \text{ kcal/mol}$$

$$E_{os} = (5.48) \pm 1.34) \text{ kcal/mol}$$

Debido a que la permeabilidad isotópica que se puede determinar corresponde a la membrana compuesta, donde la contribución principal pertenece a la zona porosa, no se determinó su variación con la temperatura pues su

energía de activación no correspondería a la zona densa, que es la controlante en los otros dos casos.-

Valores informados en la literatura son similares a los encontrados, así Barrer (1951) da valores de energía de activación para el transporte de agua a través de una variedad de membranas en el intervalo de 3 a 8 kcal/mol y, en particular, el valor para nitrato de celulosa, único material celulósico incluido por este investigador, es 4.7 kcal/mol, Reid y Koppers (1959) informan valores de 5 kcal/mol para el transporte de agua en membranas de acetato de celulosa con 40 % en peso de acetilos.-

De acuerdo a los límites de confidencia indicados en la Tabla XII puede establecerse que, tanto el valor de E_h como el de E_{os} son estimaciones del mismo valor verdadero. En otras palabras, que existe una única energía de activación y, por lo tanto, un único mecanismo que se aplica tanto al experimento hidráulico como al osmótico.-

Ahora bien, como se señaló en la Sección 2.2, en la literatura se maneja frecuentemente la hipótesis de flujo viscoso como responsable de los mayores valores absolutos de permeabilidad osmótica (o hidráulica) en relación a la isotópica, que necesariamente responde a un mecanismo difusional. Para el presente trabajo, si se compara el valor de E_h o E_{os} y sus límites de confidencia con la E correspondiente a la variación de la viscosidad con la temperatura, $E = 4.15$ kcal/mol (Handbook Chem. Phys., 1972) se infiere que aquellas son distintas a ésta y por lo tanto se debería descartar un mecanismo viscoso como controlante en el experimento hidráulico u osmótico.-

Queda, por lo tanto como única alternativa posi

ble, el mecanismo difusional que, como se ha desarrollado en la Sección 4.1., prevalece en la zona densa de la membrana.-

Este hecho aporta un fundamento sólido a los argumentos señalados por diversos autores en cuanto a que no es correcto postular un flujo Poiseuille sobre la base de un mayor valor de P_h en relación a P^+ , ya sea por el efecto del flujo neto (Fenichel y Horowitz, 1970; Paul, 1973; Cerrella y Massaldi, 1975) en ósmosis o por las resistencias de las capas no agitadas (Dainty, 1963; Pedley y Fishbarg, 1978) en difusión de agua marcada.-

Además, si las membranas consideradas -particularmente las biológicas- no son isotrópicas en el sentido de flujo, como en nuestro caso, es de esperar que se obtengan valores de permeabilidad hidráulica u osmótica muy diferentes -generalmente mayores- que la permeabilidad isotrópica, debido a que prevalecen distintas zonas controlantes en uno y otro caso, como en el presente trabajo.-

Por último, es importante enfatizar que, si bien puede parecer incorrecto proponer un flujo neto de agua con mecanismo de transporte difusivo en respuesta a un gradiente de presión hidráulica surge de nuestro modelo que es la diferencia de potencial químico externo -generada a su vez por la diferencia de presión- el que origina la diferencia de concentración y el movimiento macroscópico de agua en la fase densa. La incorporación del polímero como componente activo de esa fase es lo que permite que el mecanismo pueda ser considerado como difusional, al tratarse de un sistema binario.- El mismo mecanismo prevalece en el caso osmótico, cuando la diferencia de presión hidrostática es nula.-

6. CONCLUSIONES

Para el tipo de membrana sintética utilizada se ha demostrado experimentalmente que el mecanismo de transporte controlante es difusión en la zona densa cuando se utiliza como fuerza impulsora una diferencia de presión hidráulica u osmótica. Cuando se utiliza un gradiente de agua marcada, -sin flujo neto-, la resistencia controlante aparece en la fase porosa de la membrana, debido a su mayor longitud.-

Si bien el sistema estudiado es un sistema modelo, pueden inferirse conclusiones válidas para sistemas biológicos y otros sistemas de aplicación real.-

En primer lugar, buena parte de la inconsistencia de los datos de permeabilidad informados en la literatura para membranas biológicas es probable que se deba a la complejidad que presentan dichas membranas, en el sentido que consisten de diversas zonas en serie, con diferentes propiedades. En el presente trabajo, en el que la membrana consta de sólo dos zonas de características distintas, se han observado distintas etapas controlantes de acuerdo a la fuerza impulsora utilizada.-

Como consecuencia, creemos que no es confiable inferir estructura física de una membrana a partir de propiedades de transporte, sino a la inversa, debe buscarse evidencia de la estructura previamente, para poder determinar las propiedades de transporte.-

En relación a la migración de agua durante la congelación de alimentos, es necesario determinar previamente cual es el estado funcional de la (o las) membranas relacionadas. Así, en el caso de la carne, la membrana sólo actúa como una resistencia difusional más, pero no como una barre

ra selectiva por haber perdido ya las propiedades de semi-permeabilidad. Probablemente no es el caso en vegetales, aunque es posible que exista alguna modificación de las propiedades luego de la cosecha.-

Para determinar la permeabilidad de la membrana de la fibra de carne entonces, creemos que lo más simple sería recurrir a un experimento de permeabilidad hidráulica con y sin la presencia de otros componentes importantes. De esta forma sería posible idear el dispositivo experimental y también interpretar teóricamente los resultados.-

Finalmente, un aspecto incidental pero de considerable importancia obtenido del trabajo es la verificación de la existencia de un flujo macroscópico de materia (flujo neto de agua) en el experimento osmótico, en condiciones que la diferencia de presión total se mantiene nula arbitrariamente. Esto implica que el potencial químico es también una magnitud capaz de originar movimiento del centro de masa de un sistema, cuando se dan determinadas condiciones del campo de concentraciones y/o existe una barra difusional (como en el presente trabajo).-

Por consiguiente, creemos que no es necesario considerar un flujo Poiseuille controlante en el experimento osmótico, desde el punto de vista de la justificación del flujo neto.-

Este hecho, explicado tradicionalmente por la presencia de un flujo viscoso en respuesta a un gradiente de presión, es el que ha generado el modelo físico de porros para las membranas biológicas, que, si bien es útil para correlacionar resultados, puede no representar la situación más probable, a la luz de los resultados obtenidos en este trabajo.-

7. NOMENCLATURA

- A Area, cm^2
- a Ancho, cm
- C Concentración, mol/litro
- c Número de cuentas leídas por el Contador
- D Coeficiente de difusión, cm^2/seg
- d diámetro, cm
- E Energía de activación, kcal/mol
- g Aceleración de la gravedad, cm/seg^2
- h Altura, cm
- K Coeficiente de partición, mol/litro
- k Coeficiente de transferencia, $\frac{\text{cm}}{\text{seg}}$; $\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \text{ seg barias}}$
de materia
- L_D, L_{PD}, L_{DP} Coeficientes fenomenológicos, definidos por las ecuaciones (2.1) y 2.2)
- L_P, L'_P, L''_P, L'''_P Coeficientes fenomenológicos definidos por las ecuaciones (2.5) a 2.9)
- l Longitud, cm
- M Peso molecular, g/mol
- N Flujo total, $\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ seg.}$; $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \text{ seg}$
- n Número de poros
- p Presión, barias
- P Permeabilidad, cm/seg ; $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \text{ seg barias}$
- Q Caudal, cm^3/seg
- q Cantidad de sustancia, gramos
- R Constante universal de los gases, cal/°K mol
- r Radio, cm
- T Temperatura, °K
- t Tiempo, seg
- u Velocidad, cm/seg
- V Volumen, cm^3

- V Volumen parcial molar, cm^3/mol
 x Fracción molar
 y Espesor, cm

Letras Griegas.

- ϕ Coeficiente osmótico
 γ Coeficiente de actividad
 Γ Tensión superficial, dinas/cm
 ρ Peso específico, $\text{gramos}/\text{cm}^3$
 η Viscosidad, poise
 ϵ Porosidad
 φ Fracción volumétrica
 μ Potencial químico, cal/mol
 ω Velocidad angular
 ν Número de iones
 π Presión osmótica, barías
 τ Tortuosidad
 Δ Diferencia

Subíndices

- | | | | |
|----|------------|---|----------------|
| c | Capilar | s | Soluto |
| F | Final | T | Total |
| h | Hidráulica | v | Volumétrico |
| os | Osmótico | w | Agua |
| D | Difusivo | o | Estado inicial |
| p | Polímero | | |

Supraíndices

- + Isotópica
o Estado de referencia
 $\alpha, \beta, \delta, \epsilon$ Fases

8. BIBLIOGRAFIA

- 1 Añon, M. y Calvelo, A. - Trabajo presentado en las 3as. Jornadas Nacionales de la Industria Alimentaria, San Rafael, Mendoza (1977).-
- 2 Banks, W. y Sharples, A. - "The Mechanism of Desalination by Reverse Osmosis and its Relation to Membrane Structure" Report to Office of Saline Water (1964).-
- 3 Barrer, R. - "Diffusion in and Through Solids" Cambr. Univ. Press (1951).-
- 4 Barrer, R. - Polym. Sci. Technol.; 6, 113 (1974).
- 5 Bevilaqua, A.; Zaritzky, N. y Calvelo, A. - Trabajo presentado en las 3as. Jornadas Nacionales de la Industria Alimentaria, San Rafael, Mendoza (1977).-
- 6 Bird, B.; Stewart, W. y Lightfoot, E. - "Transport Phenomena" - Wiley and Sons, N.Y. (1960).-
- 7 Bray, G. - Analytical Biochem. 1, 279 (1960).-
- 8 Cereijido, M. y Rotunno, C. - "Introduction to the Study of Biological Membranes" Gordon and Breach Sci. Publ. N. Y., London, Paris (1971)
- 9 Cerrella, E. y Massaldi, H. - Trabajo presentado en las 9as. Jornadas de Ing. Qca. y Qca. Aplicada. Corrientes (1975).-
- 10 Cerrella, E.; Menegalli, F. y Massaldi, H.-Rev. Latinoam. Ing. Quim. Quim. apl. 6, 171, (1976).-
- 11 Cerrella, E. y Massaldi, H. - J. Food Sci. 43, nº 5, 1382 (1978).-
- 12 Crank, D. - "The Mathematics of Diffusion" Oxford (1970).
- 13 Chinard, F. - Am. J. Physiol. 171, 578 (1952).-
- 14 Dainty, J. - "Adv. Botan. Research" Ed. R.Preston, Ac. Press, Vol. 1 (1968).-

- 15 Davson, H. y Danielli, J. - "The Permeability of Natural Membranes" - Hafner Publ. Co. Darien, Conn. (1970)-
- 16 Dimler, R.; Schafer, W.; Wise, C. y Rist, -C. Anal. Chem. 24 n° 9, 1411 (1952).-
- 17 Duclax, J. y Errera, J. - Kolloid. Z. 38, 54 (1926).
- 18 Durbin, R.; Frank, H. y Solomon, H.-J. Gen. Physiol. 39, n° 4, 535 (1956).
- 19 Durbin, R.-J. Gen. Physiol. 44, 315 (1960).
- 20 Edwards, R. y Harris, E. - Nature 175, 262 (1955)
- 21 Feiberg, B y Hartzel, R. en "The Freezing Preservation of Foods" Avi. Publ. Co. Inc., Westport, Conn. (1968).
- 22 Fenichel, R. y Horowitz, S.-J. Phys. Chem. 74, n° 15, 29.666 (1970).
- 23 Fennema, O.; Powrie, W. y Marth, E. - "Low Temperature Preservation of Foods and Living Matter", Marcel Dekker Inc. N.Y. (1973).
- 24 Fernandez-Pineda, C. y Mengual, J. -J. Colloid Interf. Sci. 61, 1, 95 (1977).
- 25 Ginzburg, B y Katchalsky, A.- J. Gen. Physiol. 47, 403 (1963).
- 26 Glasstone, S.-"Tratado de Química Física", 4a. Ed. Aguilar. Madrid (1961).
- 27 Goldstein, D. y Solomon, A.-J. Gen. Physiol. 44, 1 (1960).
- 28 Grau, R. "Carne y Productos Cárneos", Ed. Acribia. Zaragoza. España (1965).
- 29 Handbook of Chemistry and Physics 53rd. Ed. CRC Press (1972-1973).
- 30 Hodgkin, A. y Keynes, R.-J. Gen. Physiol. 128, 61 (1955)
- 31 Huang, C. y Thompson, T.-J. Mol. Biol. 15, 539, (1966).
- 32 Krishnamoorthy, B. y Saraf, D. - Indian J. Technol. 10, 59 (1972).

- 33 Katchalsky, A. y Curran, P. "Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics" Harvard Univer. Press, Cambridge, Massachussets (1967).
- 34 Kolthoff, Sandell, Meehan y Bruckenstein, 4a. Ed. Nigar Bs. As. (1972).
- 35 Kuhn, W.Z. Electrochem. 55, 207 (1951).
- 36 Lightfoot, E. "Transport Phenomena and Living Systems" John Willey and Sons, N.Y., London, Sidney, Toronto (1974).
- 37 Loeb, S. y Sourirajan, S.-Adv. Chem. Ser. 38, 117 (1962).
- 38 Lonsdale, H.; Merten, U y Riley, R.-J. Appl. Polymer Sci. 9, 1341 (1965).
- 39 Lonsdale, H. - Desalination 13, 317 (1973).
- 40 Mason, E. y Viehland, L.-J. Chem. Phys. 68 (8) 3562 (1978).
- 41 Mazur, P.-J. Gen. Physiol. 47, 347 (1963).
- 42 Menegalli, F. y Calvelo, A. - Trabajo presentado en el Ier. Simposio Nacional sobre Tecnología de Carne Bovina. Bahía Blanca. Bs. As. (1975).
- 43 Meryman, H. - "Cryobiology" Acad. Press. London and N.Y. (1966).
- 44 Olin Ball, C. en "Food Processing Operations" Vol. II Avi Publ. Co. Westport. Conn. (1963).
- 45 Paganelli, C. y Solomon, A.-J. Gen. Physiol. 41, 259 (1957).
- 46 Paul, D.- J. Polymer Sci. 11, 289 (1973).
- 47 Pedley, T. y Fischberg, J.- J.Theor. Biol.. 70, 427 (1978).
- 48 Penny, J. "Meat Freezing, Why and How" p. 8.1-8.8 Meat Research Institute, Bristol (1974).
- 49 Peterlin, A.-Polym. Sci. Technol., 6, 9 (1974).
- 50 Prescott, D. y Zeuthen, E.-Acta Physiol. Scand. 28, 77 (1953).

- 51 Reid, C. y Koppers, J. - J. Appl. Polym. Sci. 2, 264 (1959).-
- 52 Riley, R.; Gardner, J. y Merten, U. - Science 143, 801 (1964).-
- 53 Riley, R., Merten, U y Gardner, J.. Desalination, 1, 30 (1966).-
- 54 Robin, E. y Mauro, A. - J. Gen Physiol. 43, 523 (1960).
- 55 Robinson, R. y Stokes, R. "Electrolyte Solutions". London. Butterworths (1968).
- 56 Rotstein, E. y Cornish, A. - J. Food Sci. 43, 926 (1978).
- 57 Rotunno, C; Villalonga, F.; Fernández, M. y Cereijido, M. - J. Gen Physiol. 55, 717 (1970).
- 58 Schafer, J. y Andreoli, T. - Arch. Intern. Med. 129, 279 (1972).
- 59 Sherwood, T.; Brian, P. y Fisher, R. - I. and E. Chem. Fund. 6, 1, 1, (1967) .
- 60 Sidel, V. y Solomon, A. - J. Gen. Physiol. 41, nº 2, 243 (1957).
- 61 Sourirajan, S. "Reverse Osmosis" Acad. Press. N.Y. (1970).
- 62 Stein, W. "The Movement of Molecules Across Cell Membranes" Acad. Press N.Y. (1967) .
- 63 Sulzbacher, W. en "The Freezing Preservation of Foods" Avi Publ. Co. Westpoint, Conn. (1968).
- 64 Volk, W. "Applied Statistics for Engineers" Mc Graw-Hill (1958).
- 65 Wang, J.; Robinson, C. y Edelman, I. - J. Am. Chem. Sec. 75, 466 (1953).
- 66 Yasuda, H.; Lamaze, C. y Peterlin, A.J. Pol. Sci. 9, 1117 (1971).

TIPCS DE MEMBRANAS	$L_p \times 10^4$ (cm seg ⁻¹)	$P^+ \times 10^4$ (cm seg ⁻¹)	L_p/P^+	$\frac{r}{\phi}$ (A)
Sapo, vejiga:				
con vasopresina	184 (4)	1.6	118	40
sin vasopresina	4.1 (4)	0.95	4.3	8.5
Cabra, pared ventricular	270 (6)	2.8	96	36
<u>MEMBRANAS SINTETICAS:</u>				
Membranas lipídicas bimoleculares				
Lecitina-colesterol	8-3-14.4	2.3	3.6-6.3	5.0-7.5
Lípidos de cerebro en cloroformo	24 (*)	40 (*)	0.6 (*)	---
<u>MEMBRANAS ARTIFICIALES:</u>				
Tubo de diálisis	380 (5)	10.9	35	23
Gel húmedo	1200 (5)	19.2	62.5	31
Tubo de diálisis	230 (4 y 6)			23
Celofán	870 (4 y 6)			41
Gel húmedo	3.400 (4 y 6)			82

TABLA II - Altura de agua en función del tiempo que tarda el menisco en recorrer una longitud constante del capilar (5 cm).

Δh (cm)	51	61	71	81	91	101	111	121	131	141	Membrana No
$1/t \times 10^3$ (seg ⁻¹)	1.66	1.81	2.18	2.85	3.14	3.34	3.64	3.98	4.72	5.25	1
	1.52	1.99	2.27	2.74	2.92	3.27	3.68	4.19	5.11	5.26	
	1.61	1.80	2.09	2.78	---	3.35	3.69	4.25	4.93	5.35	
$\overline{1/t} \times 10^3$	1.60	1.87	2.18	2.79	3.03	3.32	3.67	4.14	4.92	5.29	
	1.29	---	---	1.95	2.66	2.64	2.72	---	3.51	3.86	2
	1.31	---	---	2.10	2.38	2.68	3.23	---	3.42	3.65	
$\overline{1/t} \times 10^3$	1.18	---	---	2.03	2.72	2.59	2.96	---	3.28	3.66	
	1.26	---	---	2.03	2.59	2.64	2.97	---	3.40	3.72	

TABLA III - Altura de agua en función del tiempo que tarda el menisco en recorrer una longitud constante del capilar (5 cm).

Δh (cm)	51	91	111	131	T (°C)	Membrana
$1/t \times 10^3$ (seg-1)	0.70	1.45	1.80	2.29	10	3
	0.77	1.55	1.73	2.18		
	0.79	1.50	1.75	2.27		
	1.29	2.66	2.72	3.51	21	
	1.31	2.38	3.23	3.42		
	1.18	2.72	2.96	3.28		
	1.69	2.91	3.89	4.38	30	
	1.80	3.09	3.57	4.52		
	1.74	2.81	3.71	4.48		
	----	0.75	0.90	1.15	7.5	4
	----	0.73	0.92	1.14		
	----	0.74	1.00	1.16		
	0.48	1.00	1.27	1.36	15	
	0.51	0.98	1.13	1.39		
	0.54	0.95	1.19	1.30		
	0.68	1.23	1.35	1.79	20.5	
	0.70	1.21	1.42	1.77		
	0.66	1.23	1.50	1.78		
	0.89	1.34	1.68	2.00	25	
	0.73	1.41	1.67	2.15		
	0.74	1.44	1.77	2.09		
	0.98	1.70	2.09	2.60	30	
	0.98	1.72	2.15	2.60		
	0.95	1.72	2.17	2.60		

TABLA IV a - Medidas Hidráulicas a distintas temperaturas.

Δh (cm)	I/τ (cm/min)	$\Delta p \times 10^{-5}$ (dina/cm ²)	$N_v \times 10^5$ (cm ³ /cm ² seg)	T (°C)	Membrana Nº
50	0.153	0.52	0.183	15.3	6
75	0.299	0.76	0.356	15.3	
105	0.474	1.06	0.520	15.6	
117	0.502	1.175	0.631	15.3	
50	0.275	0.52	0.327	21.3	
75	0.417	0.76	0.496	21.5	
105	0.580	1.06	0.690	21.6	
117	0.650	1.175	0.773	21.6	
50	0.400	0.52	0.476	30.0	
75	0.568	0.76	0.676	30.0	
105	0.748	1.06	0.890	30.0	
117	0.863	1.175	1.027	30.0	

TABLA IV b - Medidas hidráulicas a distintas temperaturas.

Δh (cm)	$1/t$ (cm/min)	l/τ (cm/min)	$\Delta p \times 10^{-5}$ (dina/cm ²)	$N_v \times 10^5$ (cm ³ /cm ² seg)	T (°C)	Memb. Nº
75	0.300 0.287 0.292	0.293	0.76	0.349	8.9	7
105	0.400 0.400 0.408	0.403	1.06	0.479	8.6	
117	0.475 0.475 0.466	0.472	1.175	0.362	8.6	
50		0.275	0.52	0.327	14.3	
75		0.383	0.76	0.456	13.4	
105		0.579	1.06	0.689	13.3	
117		0.641	1.175	0.763	13.4	
75		0.668	0.76	0.795	24.0	
105		0.862	1.06	1.026	25.3	
117		0.952	1.175	1.133	25.4	
50		0.477	0.52	0.565	30.8	
75		0.706	0.76	0.839	30.7	
105		0.998	1.06	1.188	30.4	
117		1.100	1.175	1.309	30.2	

TABLA IV c - Medidas hidráulicas a distintas temperaturas.

Δh (cm)	$1/t$ (cm/min)	$\Delta p \times 10^{-5}$ (dina/cm ²)	$N_v \times 10^5$ (cm ³ /cm ² seg)	T (°C)	Membrana No
50	0.267	0.52	0.318	9.4	8
75	0.350	0.76	0.416	9.4	
105	0.522	1.06	0.621	9.8	
117	0.567	1.175	0.675	9.5	
50	0.268	0.52	0.319	14.8	
75	0.433	0.76	0.515	14.8	
105	0.600	1.06	0.714	14.8	
117	0.639	1.175	0.760	14.8	
50	0.346	0.52	0.412	20.9	
75	0.503	0.76	0.598	20.9	
105	0.717	1.06	0.853	20.9	
117	0.792	1.175	0.942	20.9	
50	0.400	0.52	0.476	25.8	
75	0.620	0.76	0.738	25.8	
105	0.848	1.06	1.009	25.8	
117	1.000	1.175	1.190	25.8	
75	0.755	0.76	0.898	30.0	
105	1.050	1.06	1.249	30.3	
117	1.100	1.175	1.309	30.3	

TABLA V a - Medidas osmóticas en presencia de Cl_2Ca a distintas temperaturas.

$C \times 10^2$ (mol/l)	$\Delta \tilde{\pi} \times 10^{-5}$ (dina/cm ²)	1/t (cm/min)	$N_v \times 10^5$ (cm ³ /cm ² seg)	T (°C)	Memb. N°
0.300	1.990	0.148	0.91	9.4	6
0.675	4.358	0.365	2.20	8.8	
0.975	6.263	0.499	3.05	9.2	
0.275	1.865	0.147	0.94	15.5	
0.710	4.677	0.439	2.72	15.1	
0.910	5.974	0.615	3.75	15.1	
0.96	6.304	0.645	3.99	15.5	
0.315	2.117	0.180	1.09	15.0	
0.680	4.487	0.360	2.62	15.0	
0.275	1.900	0.210	1.22	21.6	
0.675	4.551	0.577	3.09	21.3	
0.295	2.053	0.203	1.36	22.0	
0.625	4.284	0.515	3.55	22.0	
0.280	1.993	0.350	2.33	30.0	
0.645	4.468	0.772	4.68	30.0	
1.080	8.004	1.193	7.21	30.0	

TABLA V b - Medidas osmóticas en presencia de Cl₂Ca
a distintas temperaturas.

$C \times 10^2$ (mol/l)	$\Delta \tilde{\pi} \times 10^{-5}$ (dina/cm ²)	l/t (cm/min)	$N_v \times 10^5$ (cm ³ /cm ² seg)	T (°C)	Memb. No
0.400	2.636	0.118	0.80	9.5	8
0.731	4.736	0.241	1.44	9.0	
1.115	7.137	0.376	2.29	9.8	
1.487	9.421	0.494	3.10	9.6	
1.850	11.617	0.603	3.68	9.4	
0.386	2.775	0.181	1.11	15.0	
0.775	5.173	0.270	1.64	15.2	
1.835	11.734	0.670	4.20	14.9	
0.368	2.524	0.163	1.04	20.0	
0.720	4.834	0.337	2.05	20.1	
1.099	7.283	0.550	3.35	20.1	
1.426	9.366	0.673	4.11	20.1	
1.780	11.595	0.849	5.18	20.3	
0.356	2.483	0.214	1.30	25.6	
0.711	4.853	0.382	2.36	25.3	
1.090	7.343	0.615	3.78	25.3	
1.425	9.493	0.771	4.73	24.6	
1.810	11.978	0.938	6.05	25.3	
0.735	5.088	0.507	3.09	30.2	
1.065	7.273	0.723	4.34	29.7	
1.445	9.779	0.890	5.43	30.0	
1.805	12.094	1.130	6.89	29.7	

TABLA VI a - Medidas osmóticas en presencia de sacarosa.

$C \times 10^2$ (mol/l)	$1/t$ (cm/min)	$\Delta \tilde{\pi} \times 10^{-5}$ (dina/cm ²)	$N_v \times 10^5$ (cm ³ /cm ² seg)	T (°C)	Memb. No
1.00	0.138	2.34	0.84	9.3	7
1.50	0.218	3.52	1.32	9.0	
2.00	0.295	4.69	1.81	9.1	
2.50	0.395	5.86	2.39	9.8	
3.00	0.438	7.03	2.67	10.1	
1.00	0.191	2.43	1.17	19.7	
1.50	0.322	3.64	1.96	19.4	
2.00	0.420	4.86	2.57	19.6	
2.50	0.573	6.07	3.47	19.3	
3.00	0.625	7.28	3.79	19.2	

TABLA VI b - Medidas osmóticas en presencia de sacarosa.

$C \times 10^2$ (mol/l)	$1/t$ (cm/min)	$\Delta\pi \times 10^{-5}$ (dina/cm ²)	$N_v \times 10^5$ (cm ³ /cm ² seg)	T (°C)	Memb. No
1.00	0.150	2.34	0.92	9.3	8
2.00	0.300	4.69	1.83	9.1	
2.50	0.398	5.86	2.19	9.8	
3.00	0.400	7.03	2.40	8.9	
1.00	0.179	2.39	1.09	14.5	
2.00	0.330	4.69	2.11	15.0	
2.50	0.466	5.97	2.80	14.9	
3.00	0.511	7.17	3.16	14.9	
1.00	0.215	2.43	1.32	18.8	
1.50	0.325	3.65	1.98	19.7	
2.00	0.405	4.86	2.46	19.7	
2.50	0.530	6.08	3.23	18.9	
3.00	0.597	7.30	3.61	19.8	
1.00	0.245	2.47	1.52	24.9	
1.50	0.350	3.71	2.13	24.8	
2.00	0.483	4.95	3.05	24.8	
2.50	0.669	6.18	4.12	25.3	
3.00	0.750	7.42	4.57	25.8	
1.00	0.300	2.52	1.83	30.6	
1.50	0.429	3.78	2.68	31.0	
2.00	0.600	5.04	3.66	30.6	
2.50	0.729	6.30	4.46	30.4	
3.00	0.850	7.56	5.18	30.2	

TABLA VII - Experiencias isotópicas (Celda A)

t (min)	c^d (cuentas)	c^p (cuentas)	c_0 (cuentas)	Exp. n°
10	3.690	88.677	92.367	1
20	7.496	88.869	96.365	
30	14.595	78.407	93.003	
40	18.201	76.164	94.375	
50	18.884	72.508	91.392	
60	21.916	73.740	95.656	

$V = 88 \text{ cm}^3$
 $\bar{c}_0 = 93.859 \text{ cuentas}$

5	92	2.788	2.880	2
11	146	2.750	3.040	
20	247	2.884	3.131	
32	379	2.549	2.928	
50	558	2.699	3.257	
80	812	2.550	3.362	

$V = 88 \text{ cm}^3$
 $\bar{c}_0 = 3.099 \text{ cuentas}$

10	143	2.404	2.547	3
21	276	2.336	2.612	
30	348	2.229	2.577	
50 ³⁰	525	2.083	2.608	
80 ³⁰	692	1.983	2.675	

$V = 84 \text{ cm}^3$
 $\bar{c}_0 = 2.578 \text{ cuentas}$

t	o	o	o _o	Exp. n°
(min)	(cuentas)	(cuentas)	(cuentas)	
12 ³⁰	57	785	842	4
22	83	741	824	
33	125	740	865	
52	168	683	851	
80	258	630	888	

$$V = 78 \text{ cm}^3$$

$$\bar{o}_o = 843 \text{ cuentas}$$

TABLA VIII - Experiencias isotópicas (Celda B)

Exp. n°	q ⁺	t
	(opm)	(seg)
1	8.9×10^4	26
2	10.1×10^4	25
3	10.4×10^4	24

TABLA IX - Valores de permeabilidad hidráulica a distintas temperaturas.

$P_h \times 10^{10}$ (cm ³ /cm ² seg b)	Límites de confidencia del 95%	m	\bar{T} (°C)	Memb. n°
0.5337	0.0239	0.037	15.4	6
0.6578	0.0006	-0.0052	21.4	
0.8556	0.0059	0.0123	30.0	
0.4677	0.0023	-0.00271	8.7	7
0.6494	0.0039	-0.00954	13.6	
0.9665	0.0143	-0.0365	25.3	
1.1194	0.0009	-0.0067	30.5	
0.5740	0.0033	0.0025	9.5	8
0.6634	0.0043	-0.0648	14.8	
0.8033	0.0005	-0.0037	21.0	
0.9951	0.0114	-0.0169	25.8	
1.1400	0.0161	0.0104	30.1	

m = ordenada al origen de las rectas N_v vs Δp

TABLA X a - Permeabilidad osmótica (experiencias hechas con Cl₂Ca como soluto).

P (cm ³ /cm ² seg b)	Límites de confidencia del 95%	m	\bar{T} (°C)	Memb. n°
0.4942	0.0016	-0.0182	9.1	6
0.6417	0.0068	-0.1723	15.2	
0.7615	0.0593	-0.1036	21.6	
0.8921	0.0432	0.3289	30.0	
0.3235	0.0004	-0.0315	9.5	8
0.3593	0.0056	-0.0785	15.0	
0.4499	0.0008	-0.0478	20.1	
0.5032	0.0005	0.0048	25.2	
0.5620	0.0029	0.1022	29.9	

TABLA X b - Permeabilidad osmótica (experiencias hechas con sacarosa como soluto)

P (cm ³ /cm ² seg b)	Límites de confidencia del 95%	m	\bar{T} (°C)	Memb. n°
0.3931	0.0019	-0.0307	9.5	7
0.5435	0.0062	-0.0394	19.4	
0.3514	0.0042	0.0681	9.2	8
0.4496	0.0016	0.0139	14.8	
0.5013	0.0033	0.0679	19.4	
0.6359	0.0083	-0.0559	25.1	
0.6923	0.0023	0.0607	30.6	

TABLA XI - Comparación de valores de permeabilidad hidráulica y osmótica.

T (°C)	$1/T \times 10^3$ ($^{\circ}K^{-1}$)	$P_h \times 10^{10}$ (cm^3/cm^2 seg barías)	$P_h \times 10$ (cm/seg)	$P_{os}(Cl_2Ca) \times 10^{10}$ (cm^3/cm^2 seg barías)	$P_{os}(sac.) \times 10^{10}$ (cm^3/cm^2 seg barías)
10	3.5335	0.5668	0.738	0.3229	0.3691
15	3.4722	0.6776	0.897	0.3745	0.4374
20	3.4100	0.8048	1.080	0.4321	0.5154
25	3.3557	0.9507	1.303	0.4963	0.6040
30	3.3003	1.1167	1.556	0.5674	0.7041

TABLA XII - Valores de energía de activación.

b	a	r	s(b)	t	"Student"	E (kcal/mol)	Límites de confianza del 95%	Membrana No
-1.4361	4.791	-0.9901	0.1440	4.3		6.54	+ 2.83	7 (hidráulica)
-1.2629	4.216	-0.9953	0.0709	3.2		5.75	+ 1.03	8 (hidráulica)
-1.0499	3.219	-0.9914	0.0798	3.2		4.78	+ 1.16	8 (Cl ₂ Ca)
-1.2031	3.818	-0.9913	0.0920	3.2		5.48	+ 1.34	8 (sacarosa)

donde

b = pendiente de las rectas (Ver Apéndice II)

a = ordenada al origen (Ver Apéndice II)

$$r = \text{coeficiente de correlación} = \frac{\sum x_i y_i - (\sum x_i \sum y_i / N)}{\left\{ \left[\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / N}{N-2} \right] \left[\frac{\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 / N}{N-2} \right] \right\}^{1/2}}$$

$$s(b) = \text{varianza de la pendiente} = \frac{(1-r^2) \left[\frac{\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 / N}{N-2} \right]}{\left[\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / N}{N-2} \right]}$$

TABLA XIII - Cantidad de marca retenida por la membrana en función del tiempo de contacto con solución de HTO.

t_c (seg)	c (cuentas)	peso (mg)	cpm/mg
2	984	6.26	15.5
	1.100		18.3
5	1.545	7.91	22.9
	1.488		21.8
10	1.531	7.86	22.8
	1.584		23.8
15	1.409	7.49	21.5
	1.412		21.5
20	1.522	8.36	21.3
	1.530		21.4
B	336		

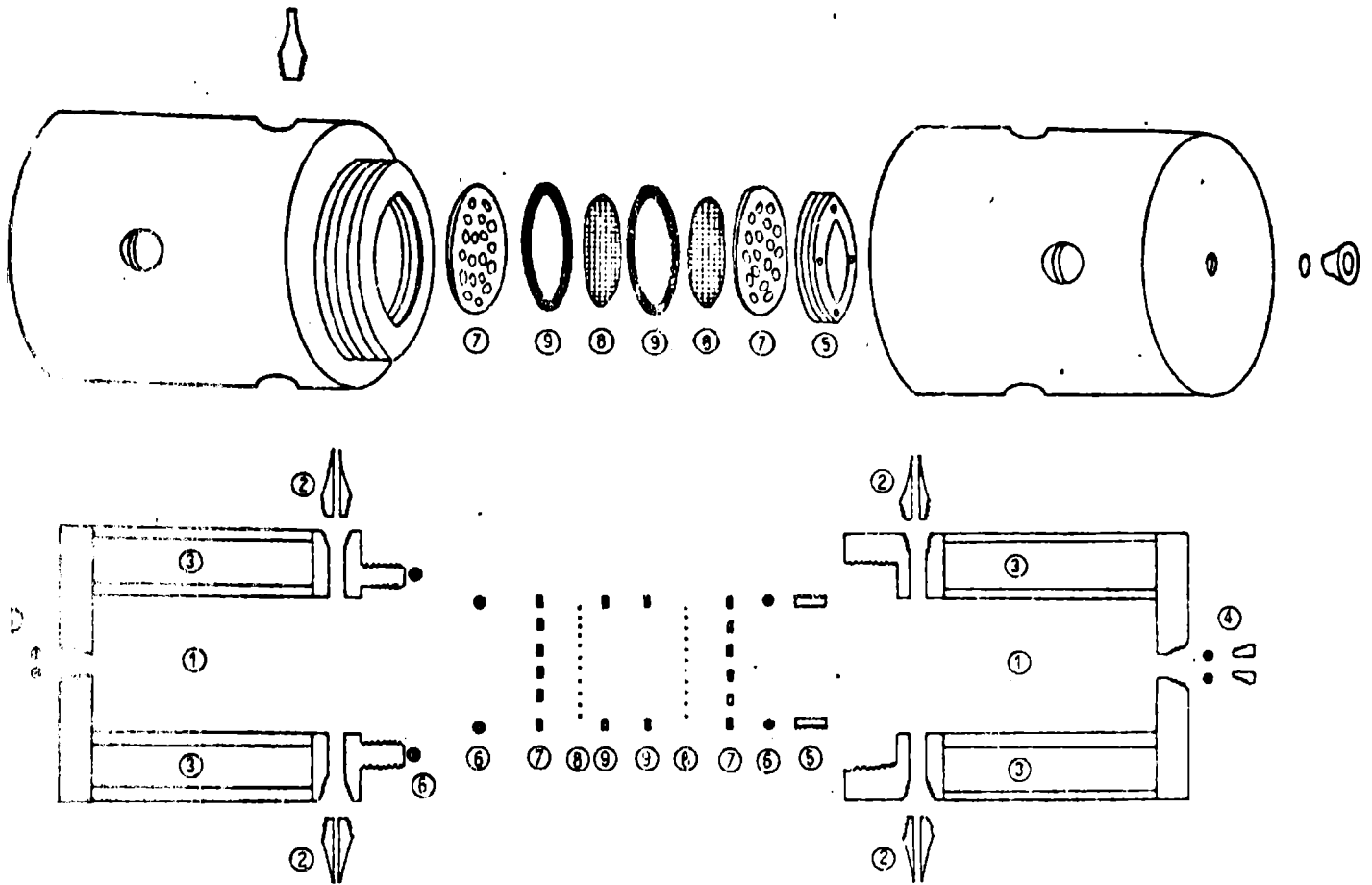


Figura 1.-

Celda A: utilizada en las determinaciones de permeabilidad hidráulica y osmótica. Corte transversal de la celda y de los elementos que la componen.-

1. Hemicelda
2. Válvulas de alimentación y purga
3. Camisa de termostatación
4. Tapa roscada de acrílico y o-ring
5. Pieza roscada de ajuste hecha en acrílico
6. O-rings
7. Placas cribadas de bronce
8. Discos de tejido plástico
9. Juntas de goma

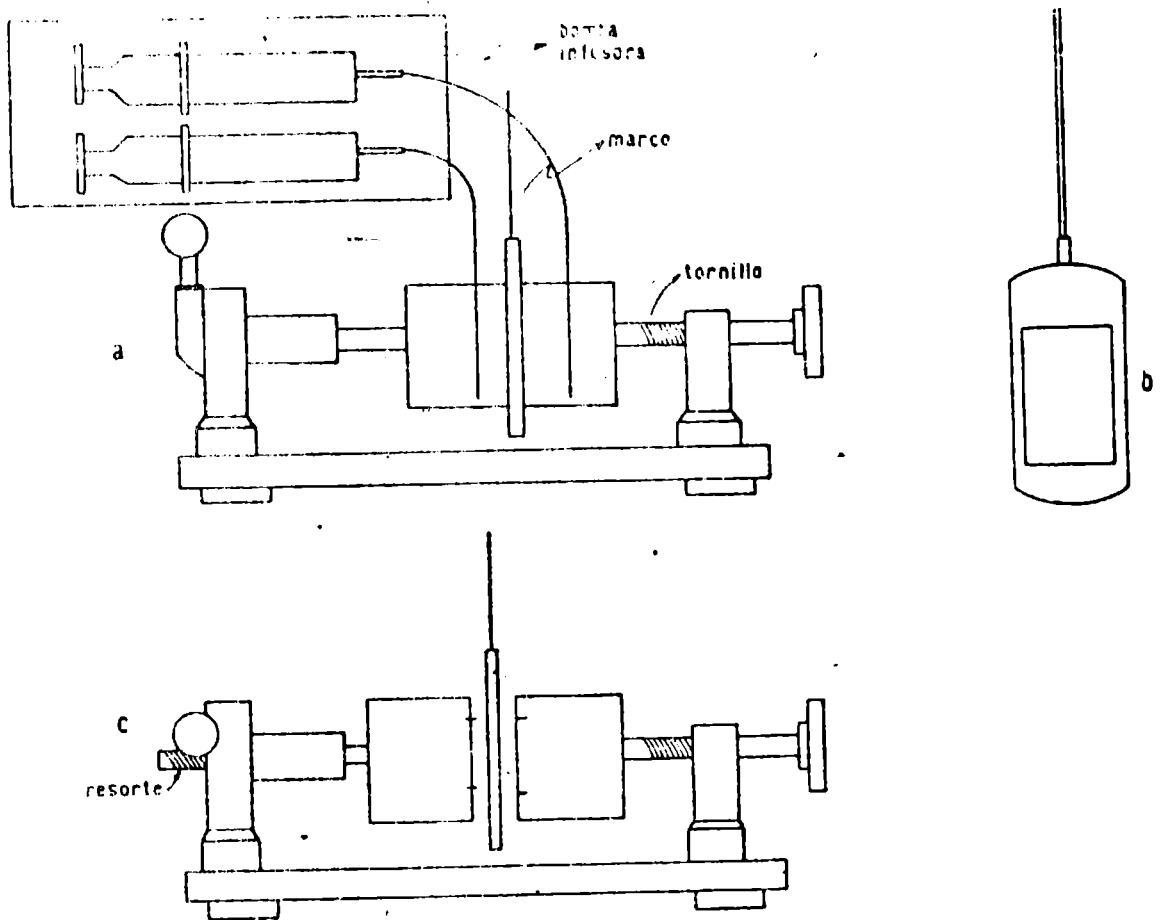


Figura 2.-

Celda B: utilizada en las determinaciones de permeabilidad isotópica. Corte transversal de la celda y de los elementos que la componen.-

- a) Celda B en posición cerrada
- b) Marco sostén de la membrana
- c) Celda B en posición abierta

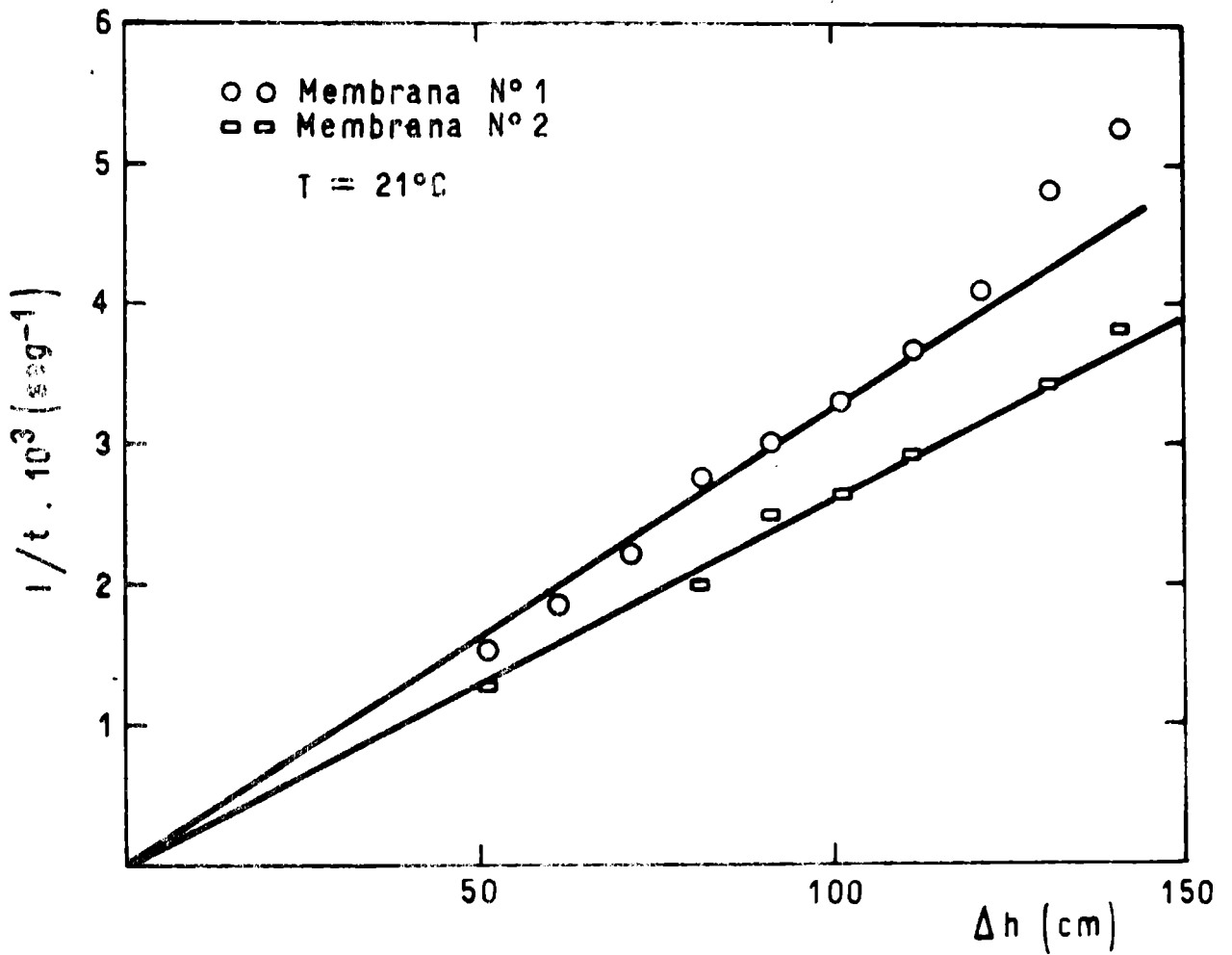


Figura 4.-

Velocidad de avance del menisco en función de la diferencia de presión aplicada, para dos membranas (una sin reforzar y la otra reforzada).-

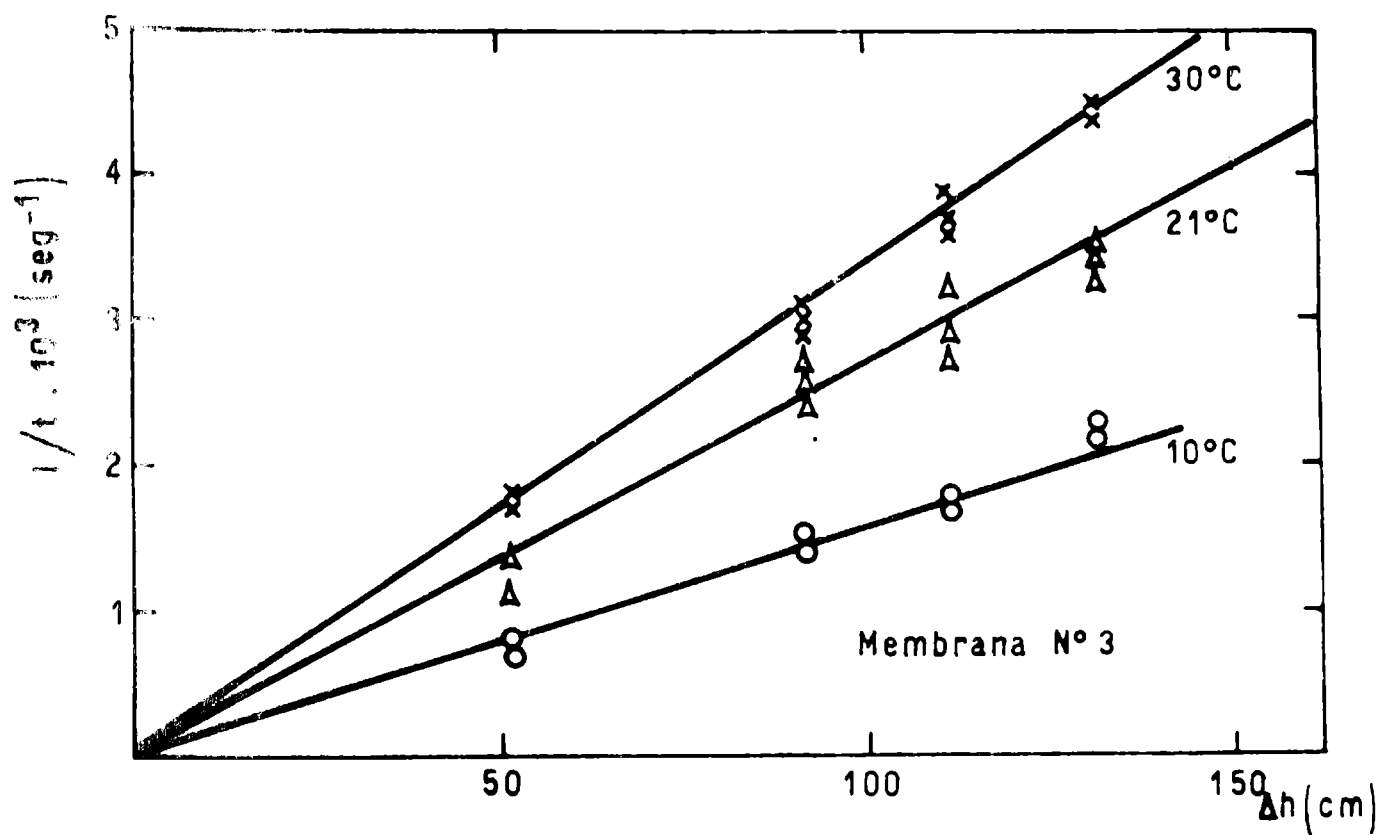


Figura 5.-
Velocidad de avance del menisco en función de la diferencia de presión aplicada a la membrana N° 3 (reforzada con tela metálica), a distintas temperaturas.-

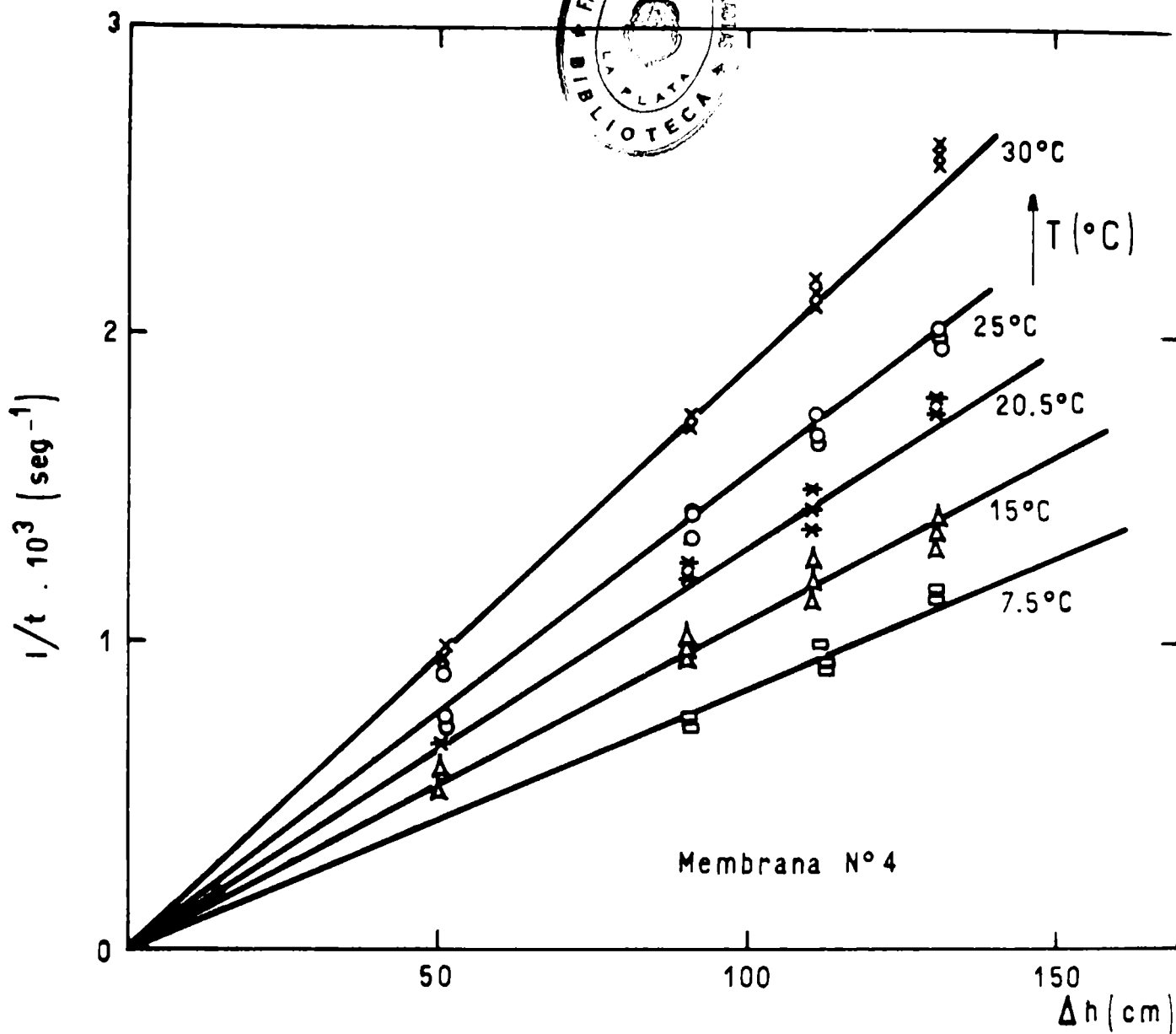


Figura 6.-

Velocidad de avance del menisco en función de la diferencia de presión aplicada a la membrana N° 4 (reforzada con tele metálica), a distintas temperaturas.-

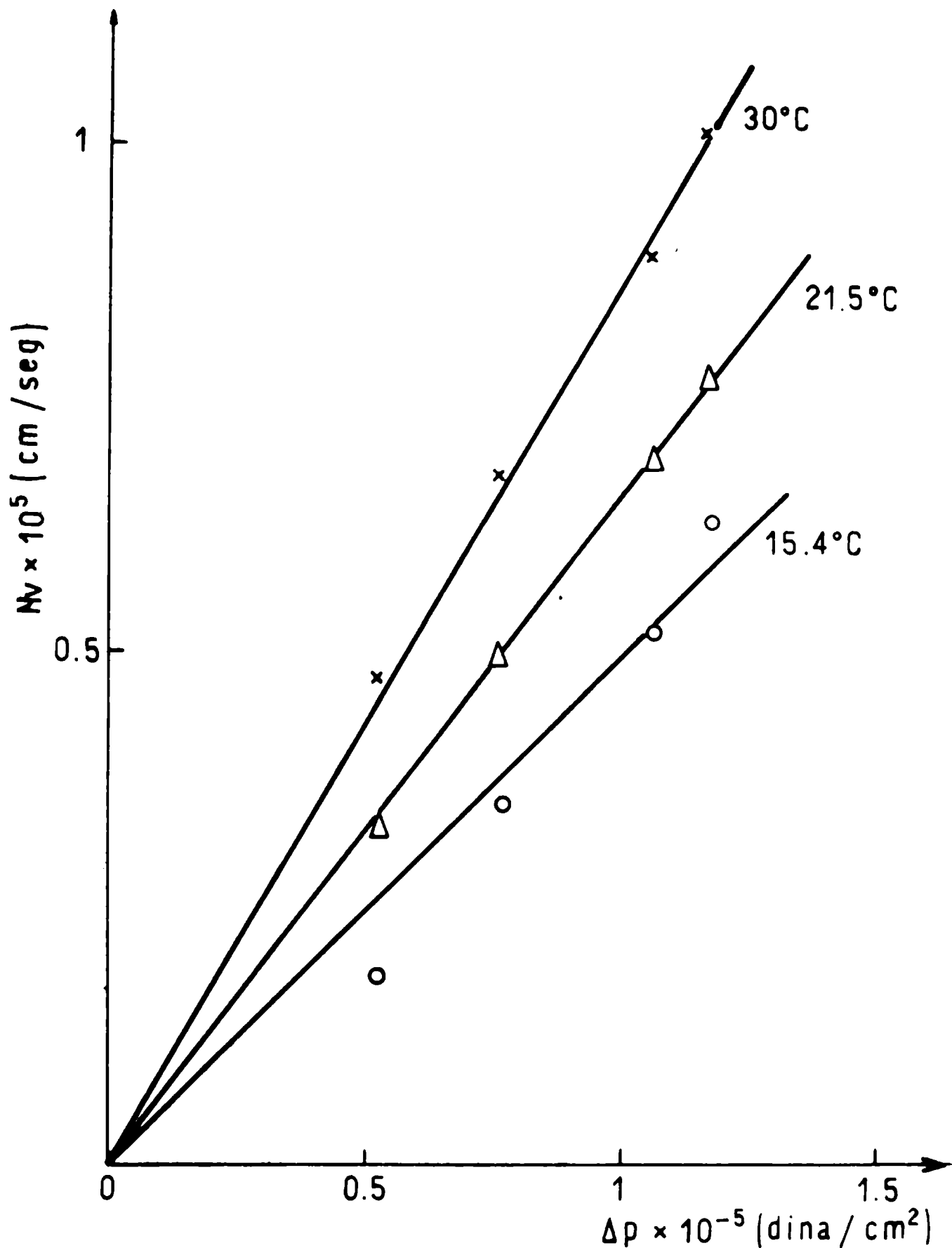


Figura 7.-

Flujo de agua en función de la diferencia de presión aplicada sobre la membrana N° 6 (reforzada con la placa de bronce solamente), a distintas temperaturas.-

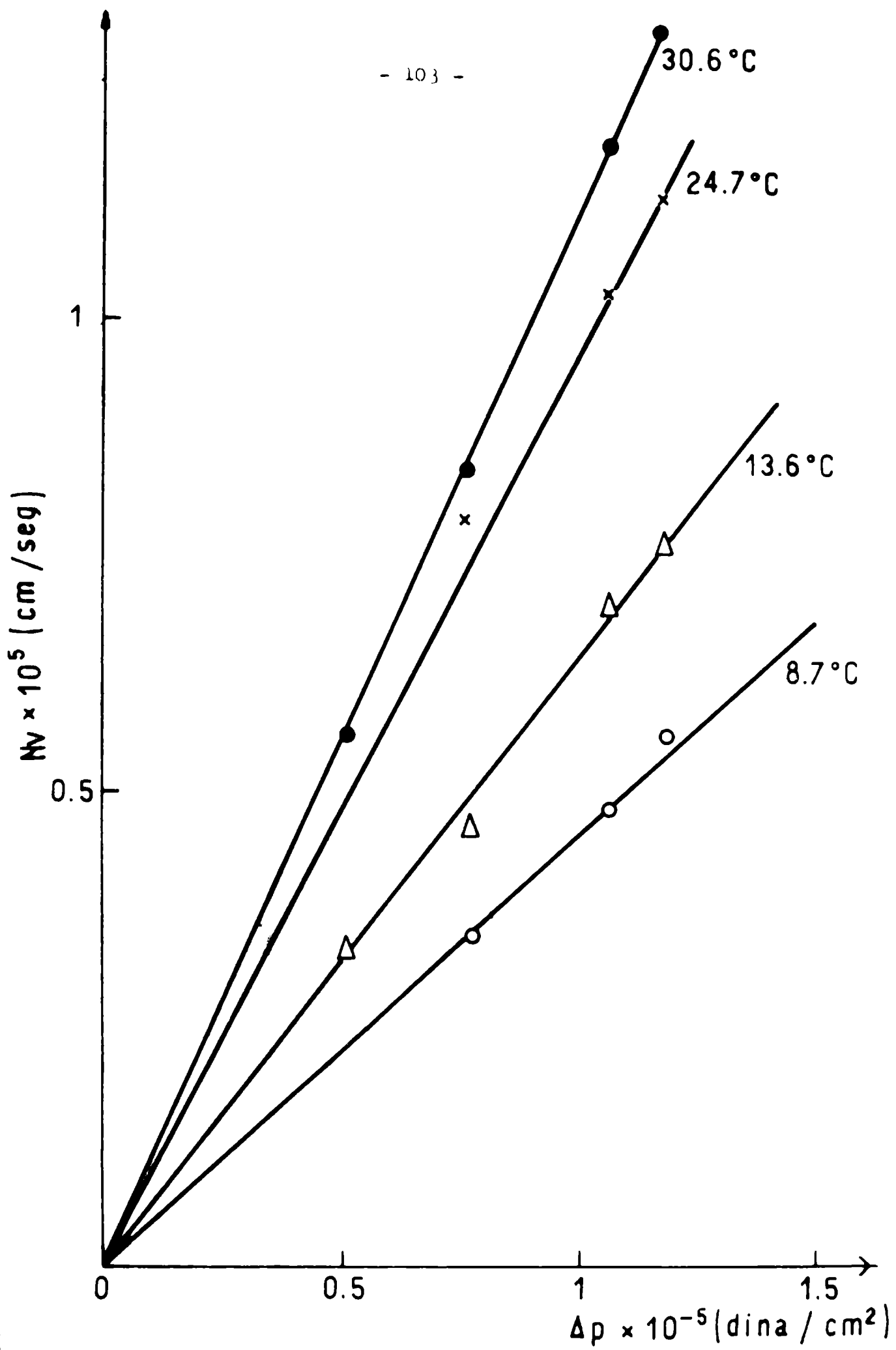


Figura 8.- Flujo de agua en función de la diferencia de presión aplicada sobre la membrana N° 7, a distintas temperaturas.-

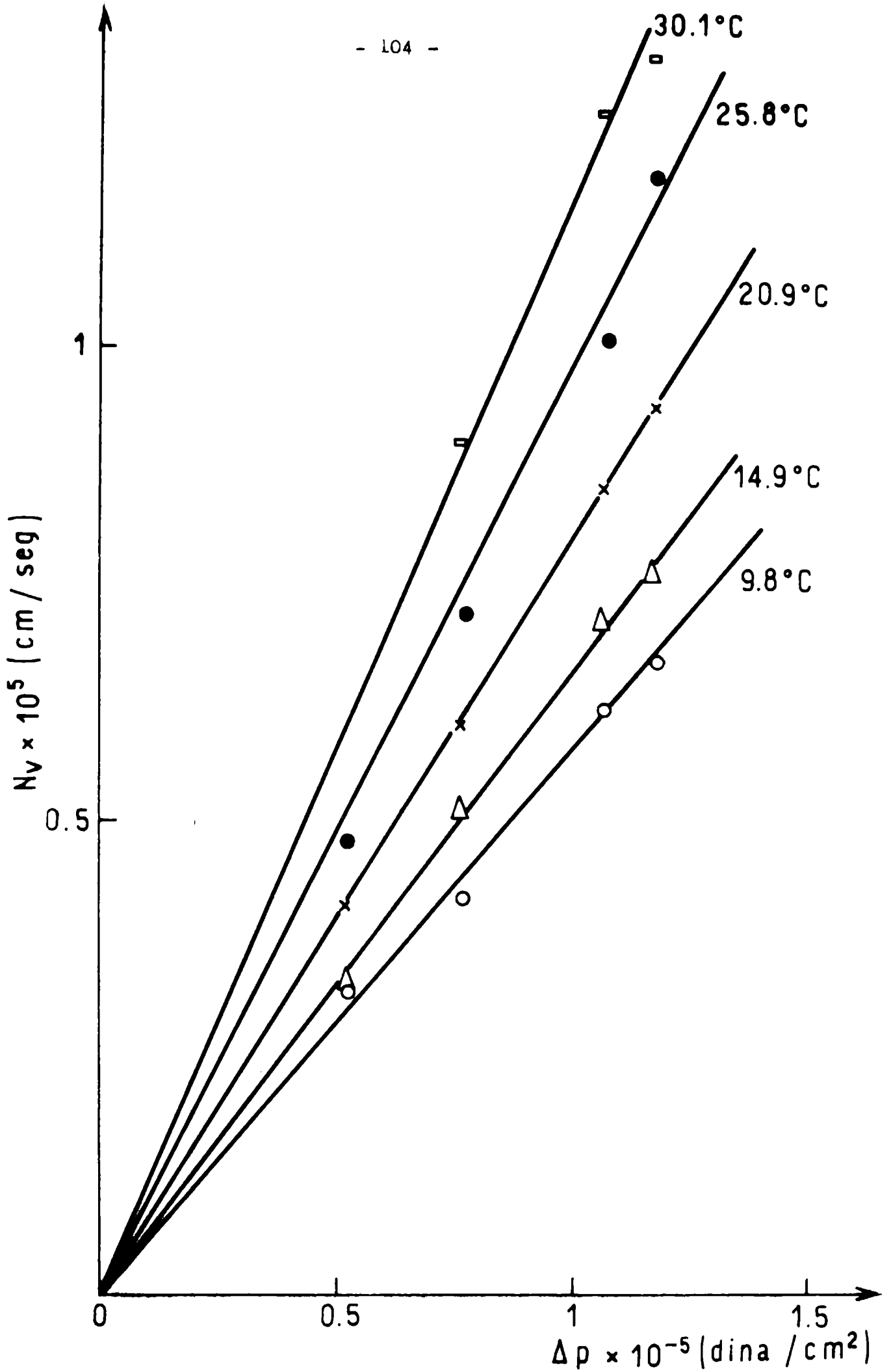


Figura 9.- Flujo de agua en función de la diferencia de presión aplicada sobre la membrana N° 8, a distintas temperaturas.-

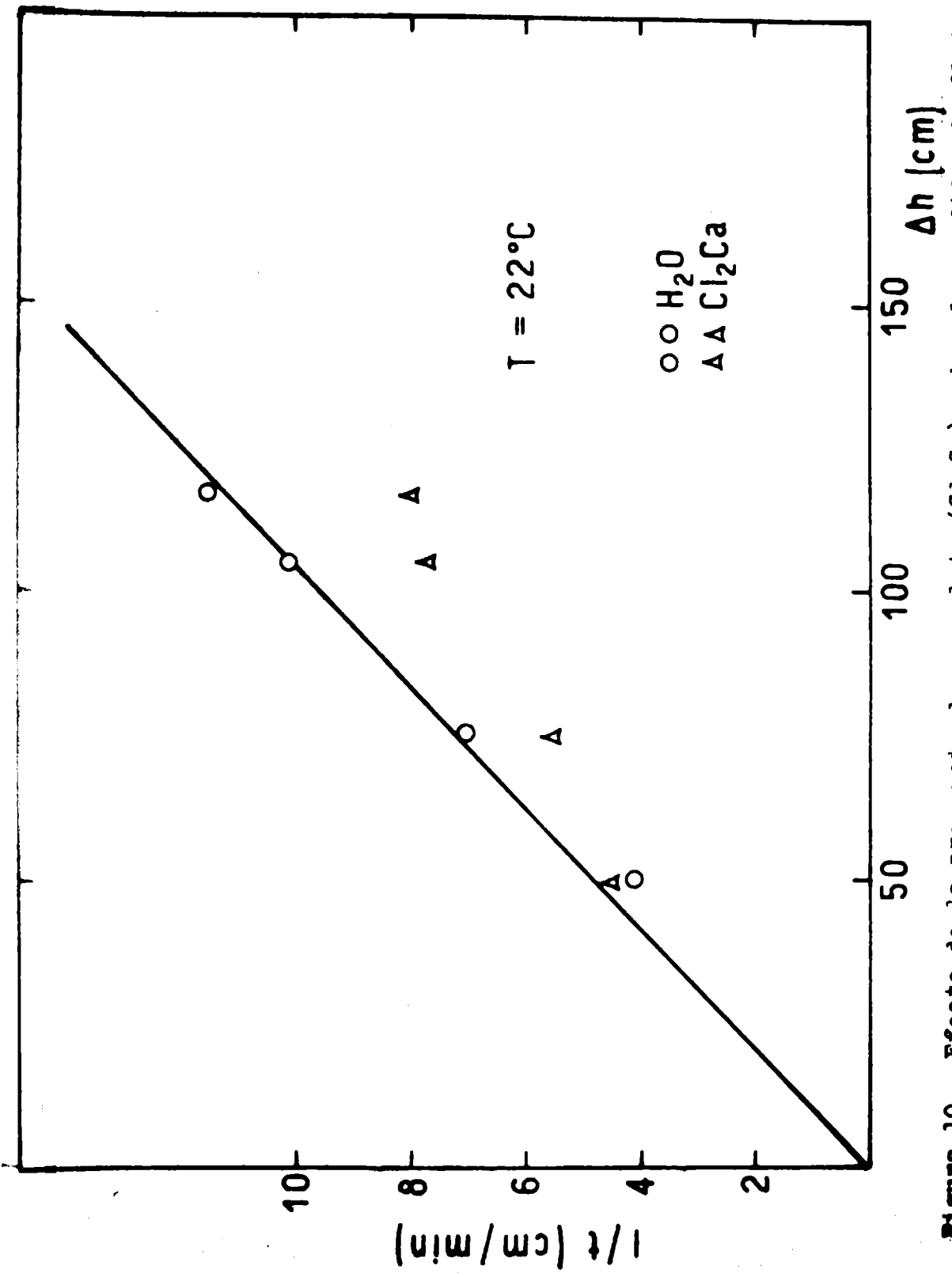


Figura 10.- Efecto de la presencia de un soluto (Cl_2Ca) sobre las medidas de flujo hechas en condiciones hidréticas.-

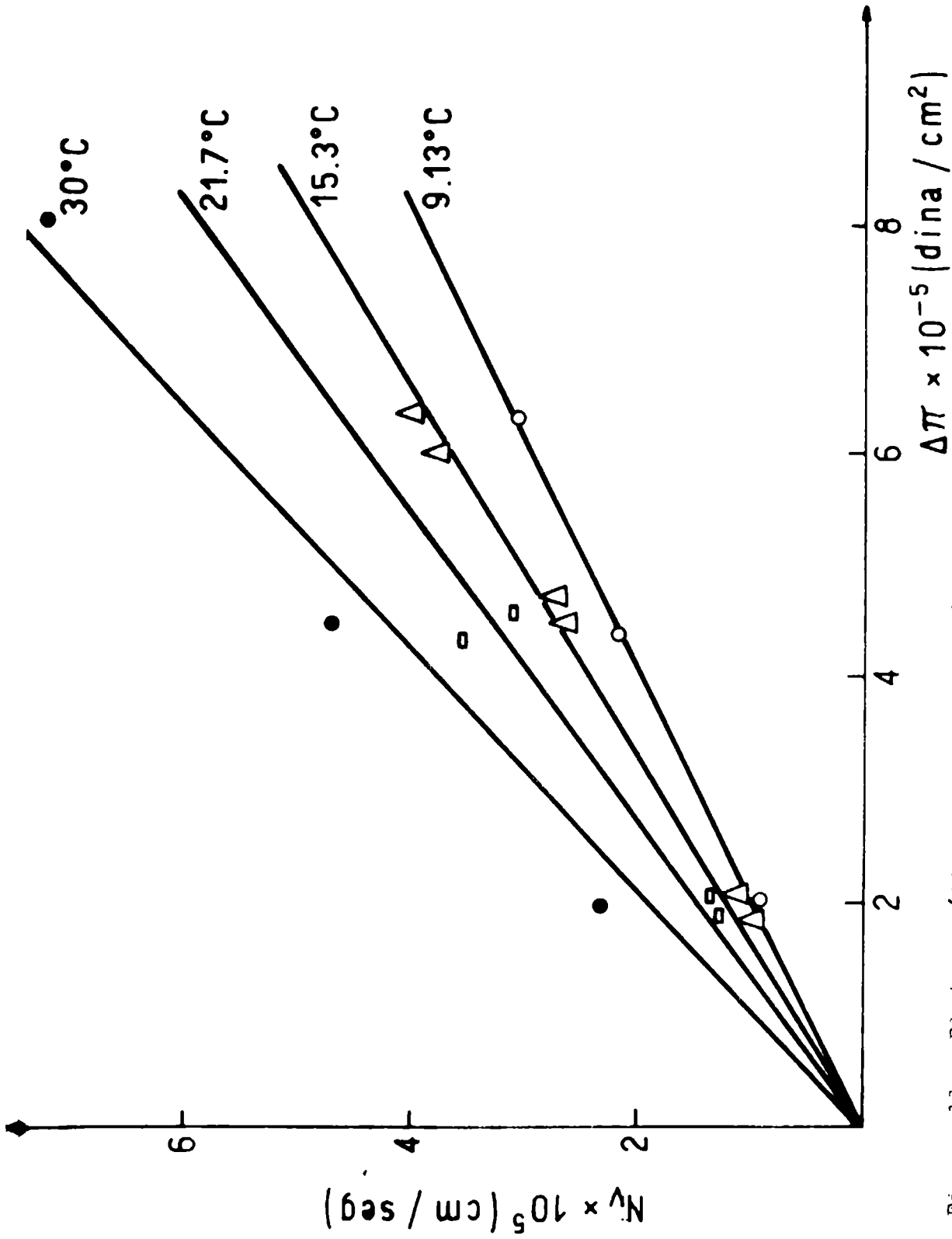


Figura 11.- Flujo osmótico de agua a través de la membrana originado por la presencia de soluciones de Cl_2Ca en uno de los compartimientos.-

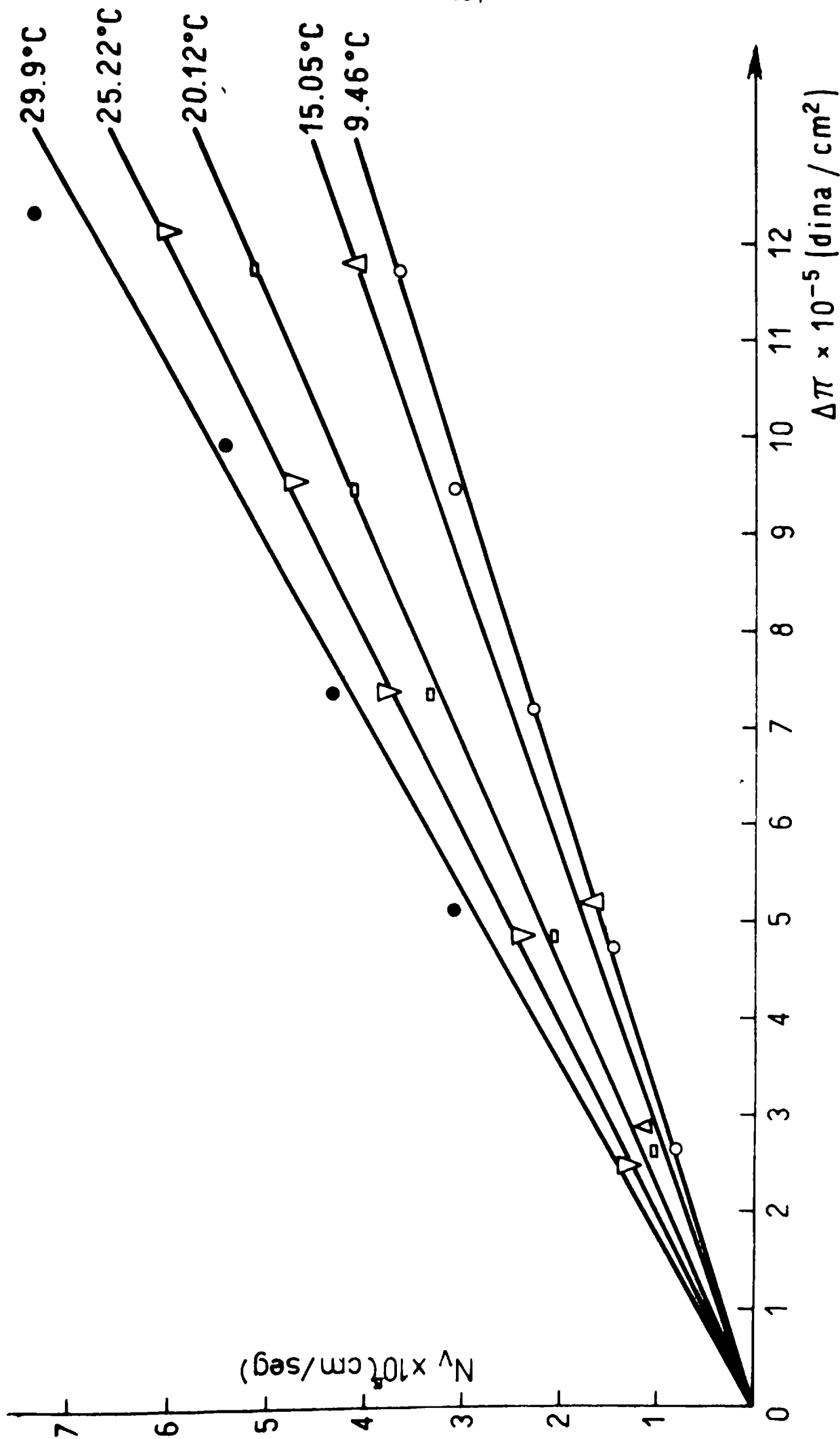


Figura 12.- Flujo osmótico de agua a través de la membrana No 8 originado por la presencia de soluciones de Cl_2Ca en uno de los compartimientos.-

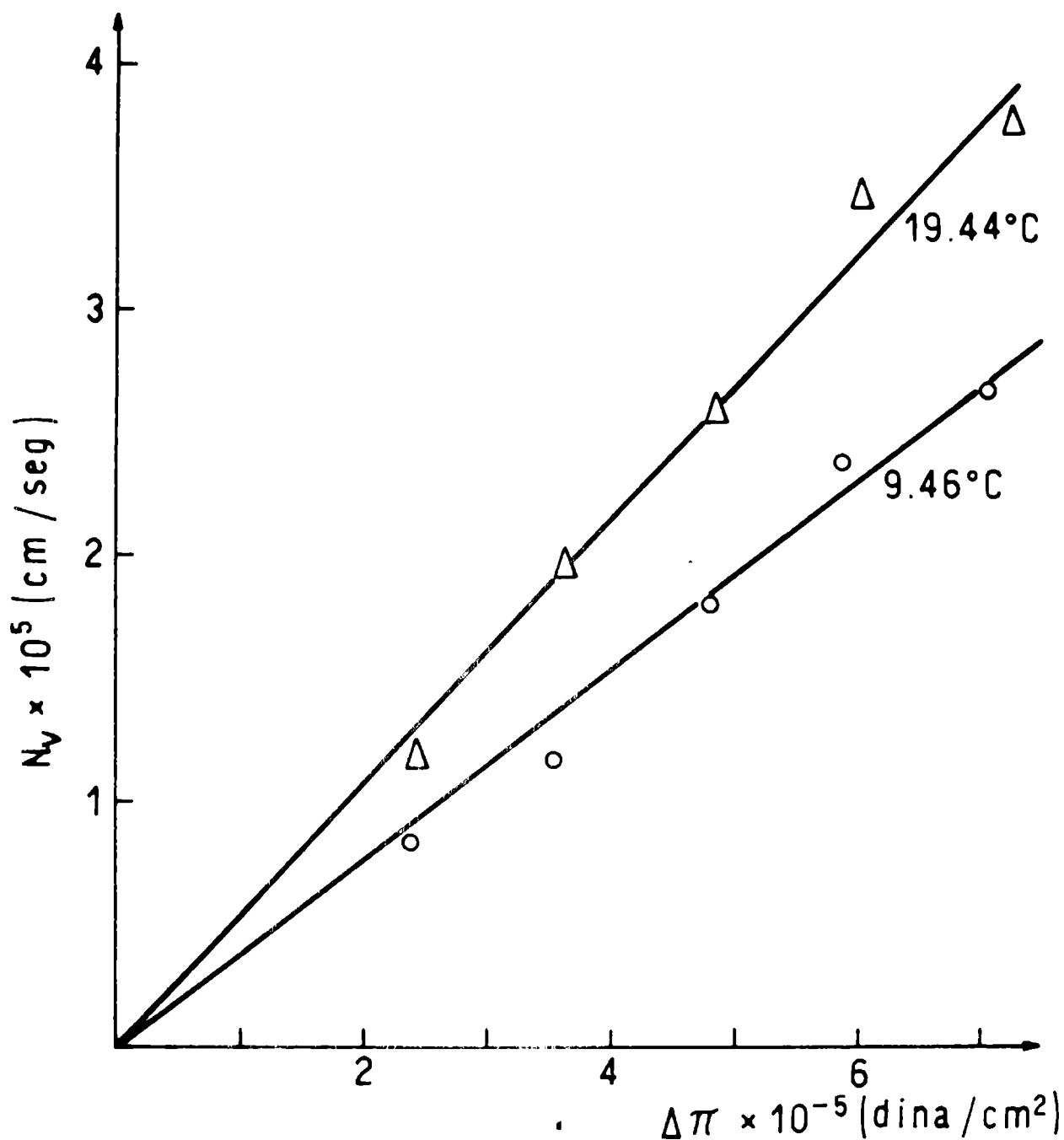


Figura 13.- Flujo osmótico de agua a través de la membrana N° 7 originado por la presencia de soluciones de sacarosa en uno de los compartimientos.-

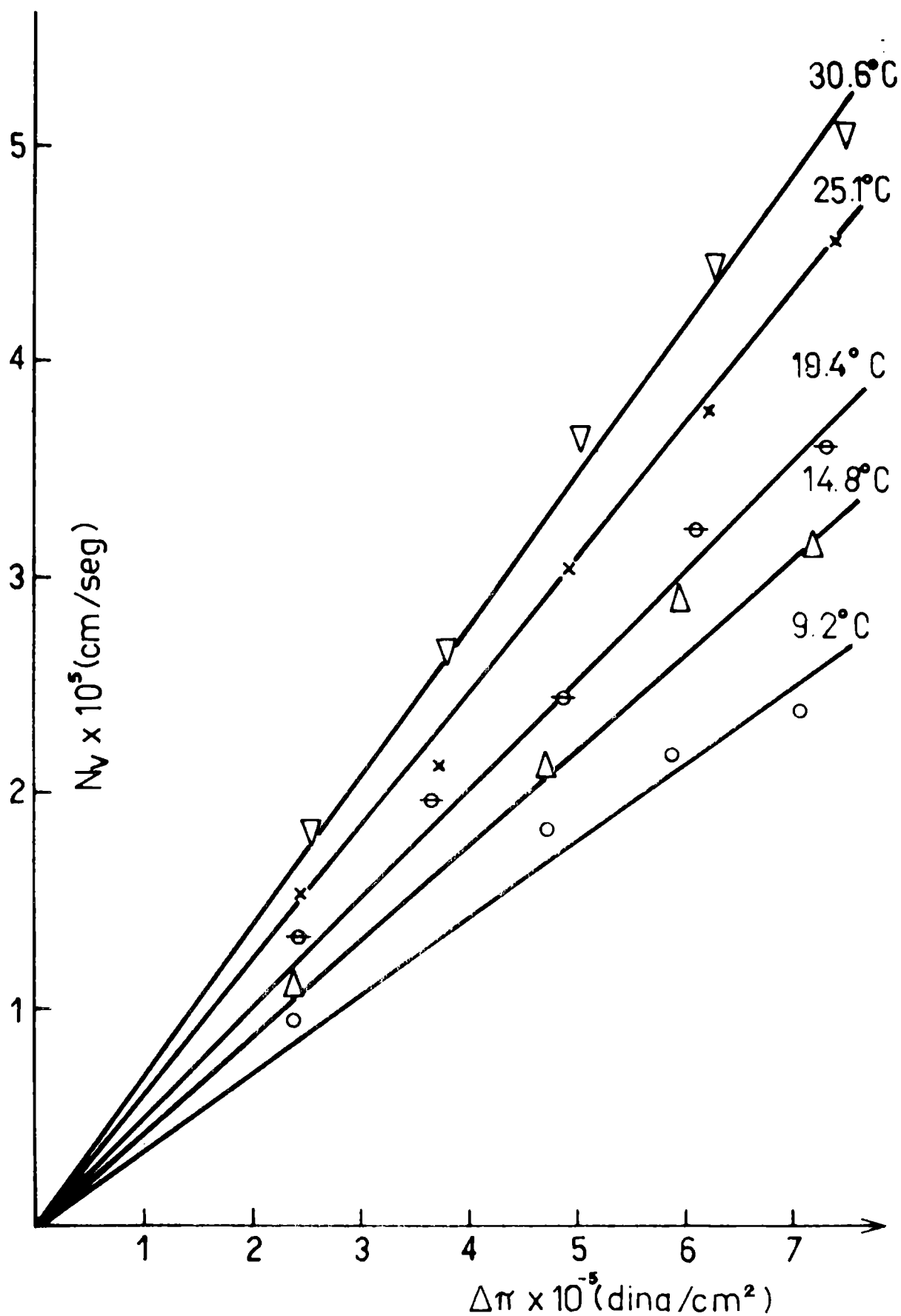


Figura 14.- Flujo osmótico de agua a través de la membrana N° 8 originado por la presencia de soluciones de sacarosa en uno de los compartimientos.-

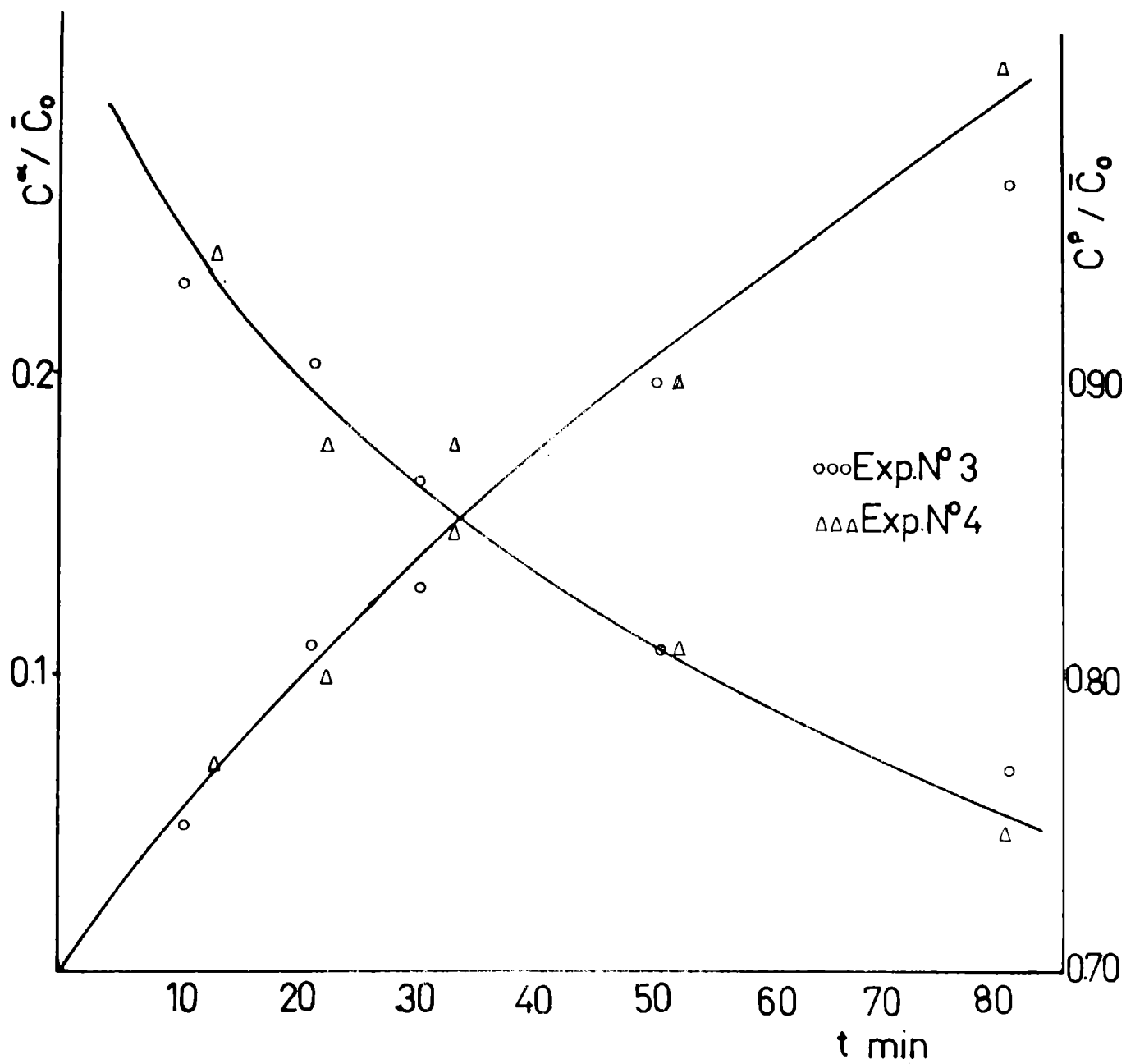


Figura 15.- Curvas de acumulaci3n y agotamiento correspondientes a dos experiencias isot3picas realizadas con la celda A.-

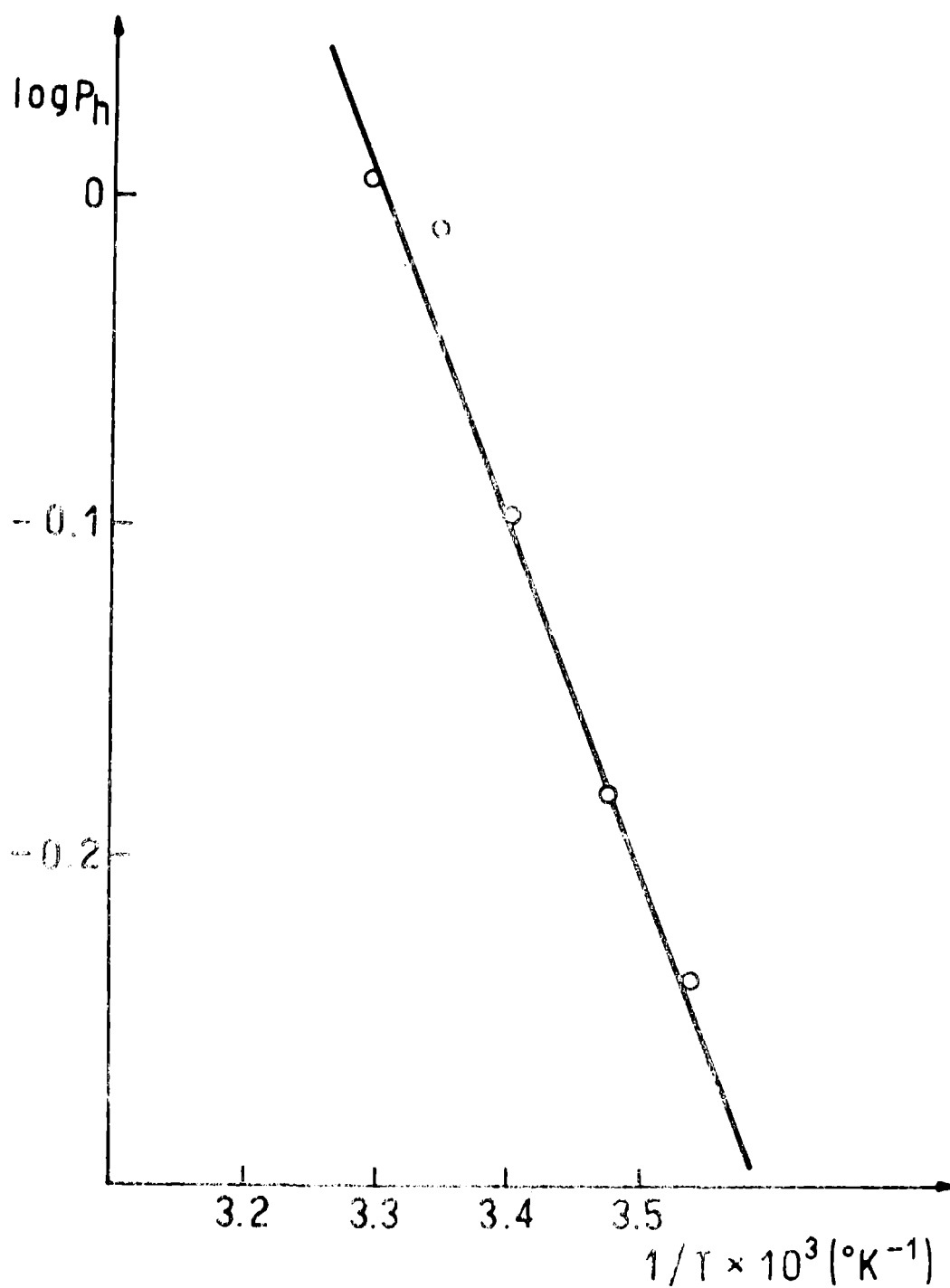


Figura 16.- Efecto de la temperatura sobre los valores de permeabilidad hidráulica correspondientes a la membrana N° 8.-

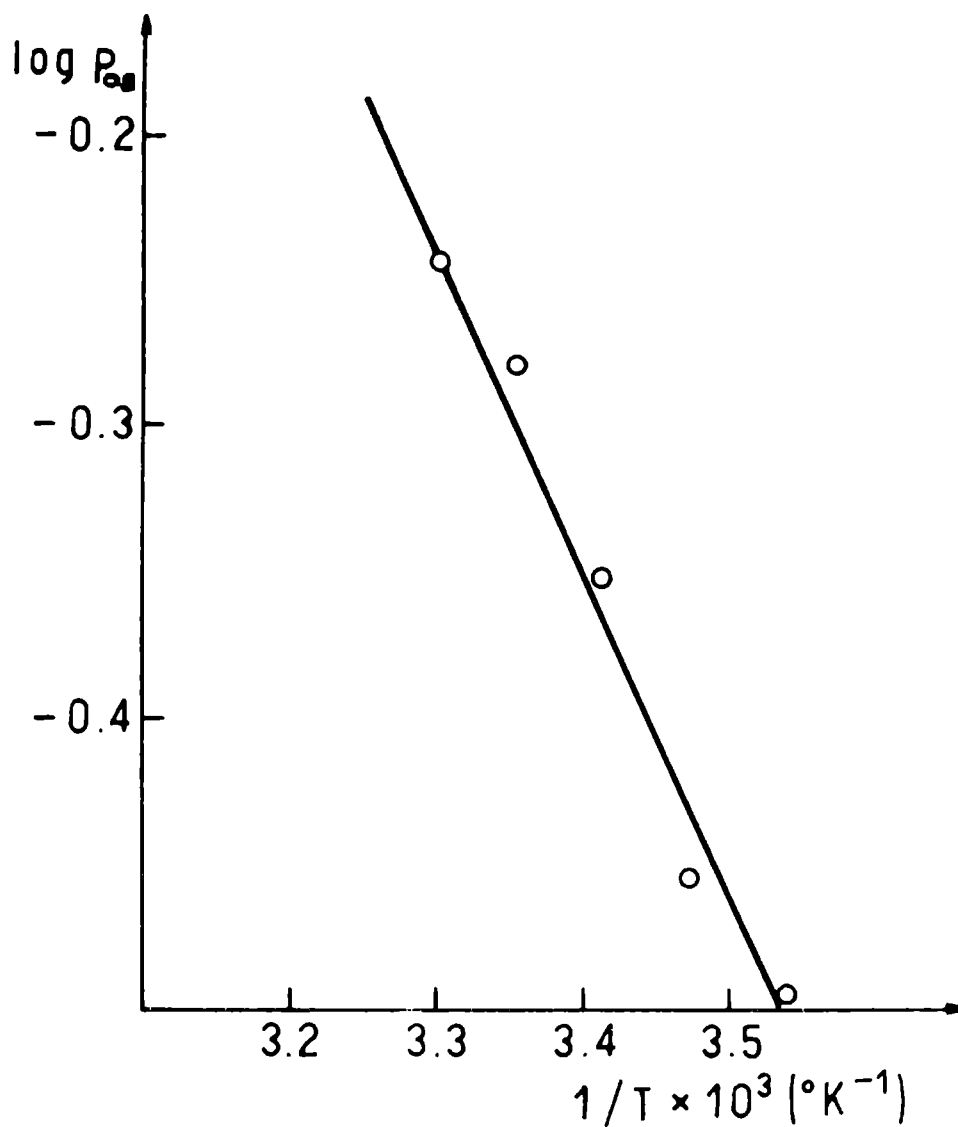


Figura 17.- Efecto de la temperatura sobre los valores de permeabilidad osmótica (con Cl_2Ca como soluto), correspondientes a la membrana N° 8.-

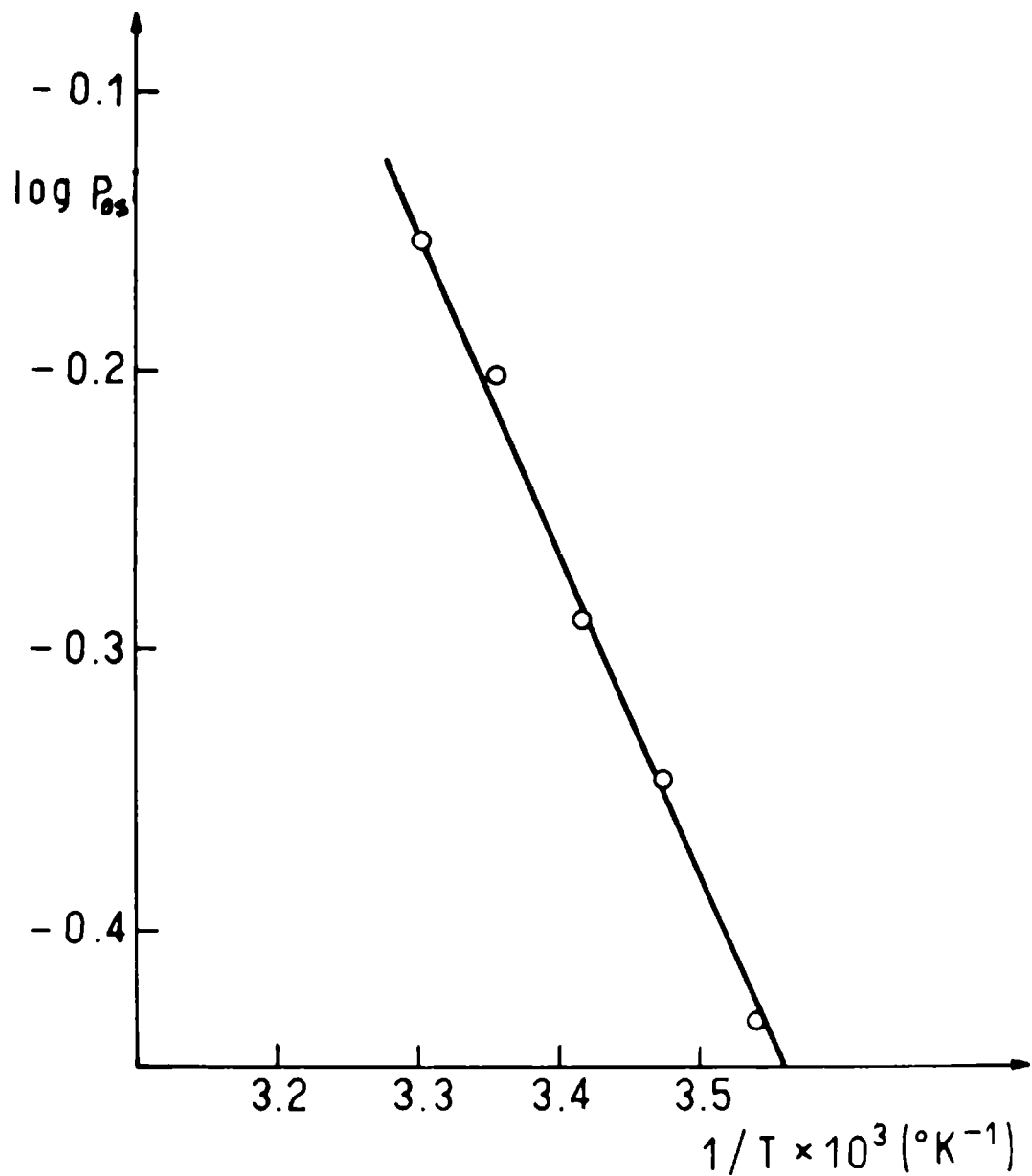


Figura 18.- Efecto de la temperatura sobre los valores de permeabilidad osmótica (con sacarosa como soluto), correspondientes a la membrana N° 8.-

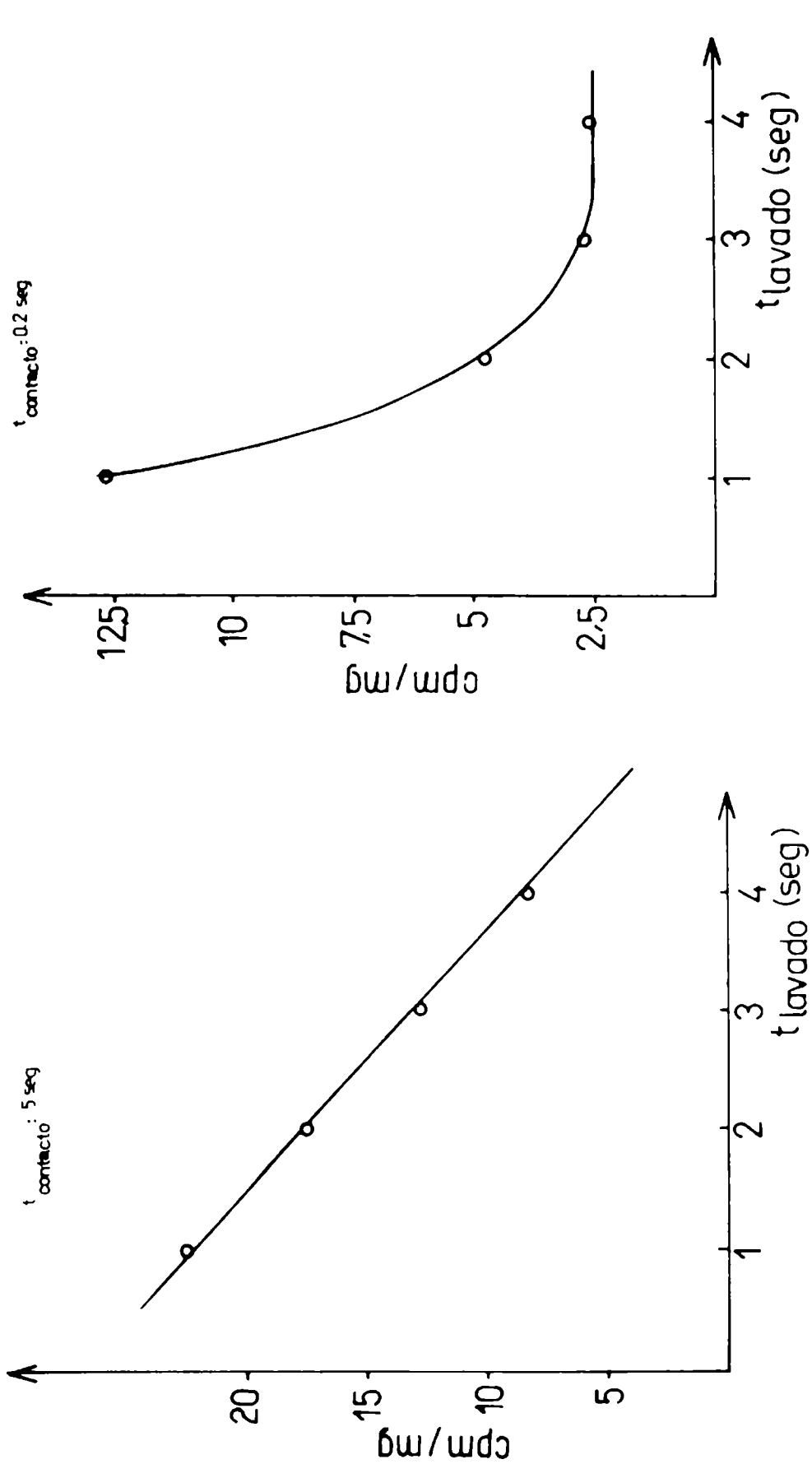


Figura 19.- Cantidad de marca retenida por los trozos de membrana en función del tiempo de lavado, para dos tiempos de contacto con la solución de HFC (5 y 0.2 seg. respectivamente).-

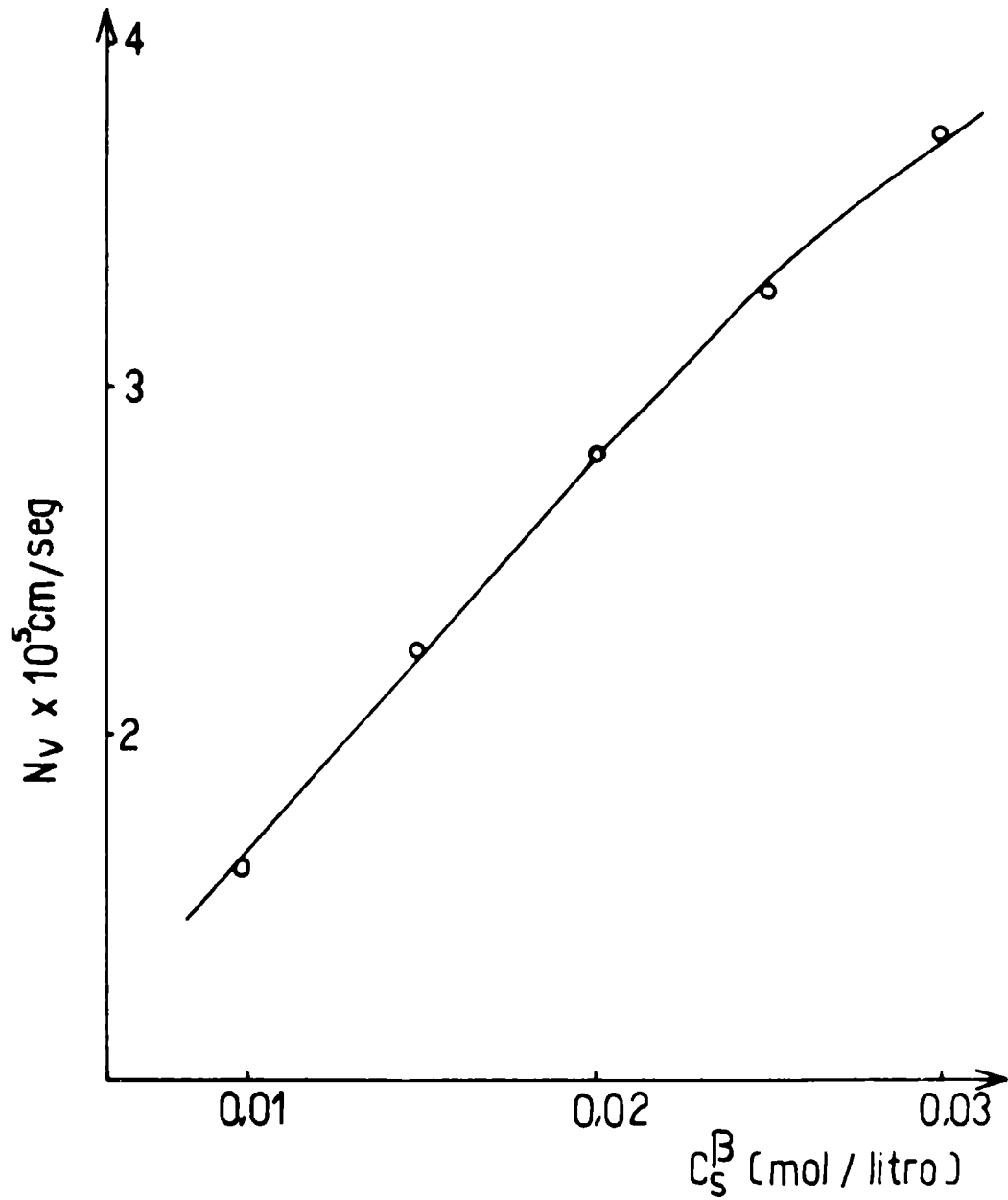


Figura 21.- Efecto de la concentración del soluto sobre el flujo osmótico de agua, calculado a partir de la ecuación (5.4).-

APENDICE I

a - Cálculo de la caída de presión producida en el capilar por tensión superficial.

La presión ejercida por el menisco cóncavo que se forma en el capilar por tensión superficial del agua es: $p = 2 \Gamma / r$

donde Γ = tensión superficial del agua = 72.8 dinas/cm (a 20°C)

r = radio del capilar = 5×10^{-2} cm

luego $p = 2912$ dinas/cm²

expresado en altura de agua:

$$p/\rho \times g = 2912 / 980 \times 1 = 3 \text{ cm}$$

b - Cálculo de la caída de presión por resistencia viscosa en el capilar.

En este caso la caída de presión viene dada por:

$$\Delta p = \langle u \rangle 8\eta l / r^2$$

donde u = velocidad media del líquido en el capilar = 1.1×10^{-3} cm/seg.

η = viscosidad del líquido = 0.01 poise

l = longitud máxima del capilar = 10 cm

r = radio del capilar = 0.05 cm

luego

$$\Delta p = \frac{1.1 \times 10^{-3} \times 8 \times 10^{-2} \times 10}{(5 \times 10^{-2})^2} = 0.35 \text{ dinas/cm}^2$$

Expresado como altura de agua, resulta:

$$p = 0.35 / 980 \times 1 = 3.59 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

Este valor resulta despreciable frente a los valores de presión usados en las corridas.

APENDICE II

Cálculo de la pérdida de carga en la zona porosa de la membrana.

Experiencias realizadas con membranas similares a las utilizadas en este trabajo (Lonsdale y col, 1965) señalan que el 50 % de los poros de las mismas tienen radio mayor que 0.1μ y que el 5 % de los poros posee un radio mayor que 1μ .-

A fin de hacer el cálculo conservativo supondremos que la membrana posee en su fase porosa el 50 % de los poros con radio de 0.1μ (en rigor el radio promedio sería mayor y la contribución de los radios pequeños sería despreciable).-

De este modo, el caudal de agua transportada por un poro, de acuerdo a la ecuación de Hagen-Poiseuille, será:

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta \tau y^\epsilon}$$

El volumen poroso relativo correspondiente a un radio de 0.1μ será: $\epsilon \times 0.5$ donde ϵ es la porosidad volumétrica de la membrana. Si consideramos 1 cm^2 de membrana, el volumen de poros de radio 0.1μ presentes en el mismo será: $V_{(1 \text{ cm}^2)} \times \epsilon \times 0.5 = 1 \text{ cm}^2 \times y^\epsilon \times \epsilon \times 0.5$

De acuerdo con la suposición hecha anteriormente, el volumen de un poro de radio 0.1μ vendrá dado por: $\pi r^2 \times y^\epsilon$
Por lo tanto el número de poros de radio 0.1 en 1 cm^2 de membrana es: $n = \frac{\epsilon \times 0.5 \times y^\epsilon \times 1 \text{ cm}^2}{\pi r^2 \times y^\epsilon}$

El flujo de agua transportada por los n poros será

$$N_v = n \times Q$$

o sea
$$N_v = \frac{\epsilon \times 0.5 \times r^2 \times \Delta p}{8 \eta \tau y^\epsilon}$$

Dando valores

$$\epsilon = 0.70 \text{ (ver Sección 4.2.1.7)}$$

$$\eta = 0.01 \text{ poise}$$

$$y^\epsilon = 50 \mu$$

$$r = 0.1 \mu$$

$$\tau = 5$$

se obtiene

$$N_v = 1.75 \times 10^{-8} \times \Delta p$$

De la ecuación (4.10)

$$N_v = k V_w \Delta p$$

Por lo tanto

$$k V_w = 1.75 \times 10^{-8}$$

Si tenemos en cuenta que el valor experimental más alto de P_h es 1.1×10^{-10} , de la ecuación (4.20.2), resulta:

$$1.1 \times 10^{-10} = \left[\frac{1}{k^\epsilon K V_w^2 / RT} + \frac{1}{1.75 \times 10^{-8}} \right]^{-1}$$

de donde se deduce que la contribución del 2º término es muy pequeña frente al primero, lo que significa que la resistencia de la zona porosa, para este caso, es sólo el 1 % de la resistencia total de la membrana.-

Cabe destacar que al ser conservativo el cálculo anterior es de esperar que el valor de k^ϵ sea mayor aún y por lo tanto su contribución sea menos significativa sobre el flujo de agua en las experiencias hidrostáticas.-

APENDICE III

Equivalencia entre gradiente de soluto y gradiente de agua marcada.

El gradiente de soluto viene dado por:

$$\Delta C_s = C_s^\beta - C_s^\alpha \approx \frac{x_s^\beta - x_s^\alpha}{V_T} \approx \frac{x_w^\alpha - x_w^\beta}{V_T} \neq C_w^\alpha - C_w^\beta$$

Por otra parte, el gradiente de agua marcada resulta:

$$\Delta C_w^+ = \frac{x_w^{+\beta} - x_w^{+\alpha}}{V_T} = \frac{x_w^\alpha - x_w^\beta}{V_T}$$

donde V_T = volumen molar total

Por lo tanto:

$$\Delta C_s = \Delta C_w^+ = \Delta C_w \left| \text{en el experimento isotópico} \right.$$

Se debe enfatizar que ΔC_s es equivalente al ΔC_w del experimento isotópico pero no al ΔC_w del experimento osmótico, pues en este último caso los volúmenes molares de los componentes no son iguales y el error introducido al considerar el volumen molar total constante es considerable al intentar definir:

$$C_w^\alpha - C_w^\beta \equiv \frac{x_w^\alpha - x_w^\beta}{V_T}$$

APENDICE IV

Regresión lineal de los datos experimentales:

Metodología usada.

El objetivo del cálculo es determinar la permeabilidad y la energía de activación del proceso correspondiente al transporte de agua a través de la membrana a partir de las siguientes ecuaciones;

$$N_v = P_h \Delta p \quad (II.1)$$

$$P_h = k^0 e^{-E/RT} \quad (II.2)$$

donde P_h = permeabilidad de la membrana

y E = energía de activación

La ecuación (II.2) se puede linealizar tomando logaritmos en ambos miembros, resultando:

$$\ln P_h = \ln k^0 - E/RT \quad (II.3)$$

Los valores de P_h y E fueron estimados aplicando regresión por el método de mínimos cuadrados.-

A los efectos del cálculo las ecuaciones (II.1) y (II.3) se pueden expresar, en forma general, como

$$y = a + bx$$

donde
$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}; \quad \bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$$

N = número de observaciones

Los datos fueron procesados en una calculadora Hewlett-Packard modelo 9810 A, mediante un programa que efectuaba la regresión lineal, introduciéndose, en primer término los valores de N_v y Δp (o $\Delta \pi$) dados en las Tablas IV a VI y el

par de valores $N_v=0$, y Δp ó $\Delta \pi=0$, a los fines de obtener los valores de P_h , según la ecuación (II.1), correspondientes a cada temperatura. Los valores obtenidos así como los límites de confianza de los mismos se muestran en las Tablas IX y X (a y b).-

La representación gráfica de las rectas (figuras 7 a 9 y 11 a 14) se llevó a cabo con las pendientes obtenidas y tomando nula la ordenada al origen, lo cual está justificado por los valores correspondientes de las Tablas IX y X (a y b).-

El mismo programa fue utilizado, con $\ln P_h$ y $1/T$ como datos para obtener E, según la ecuación (II.3) con $R = 1.978 \text{ cal/}^\circ\text{K mol.}$ -

Los valores obtenidos se indican en la Tabla XII junto con los parámetros estadísticos necesarios para calcular los límites de confianza de E con un 95 % de probabilidad.-

Las desviaciones standard de las pendientes de dos rectas calculadas por el método de mínimos cuadrados pueden ser usadas para probar si ambas pendientes son significativamente diferentes una de otra. De acuerdo a esto se puede calcular una desviación standard mezcla ("pooled") con la cual se obtiene el parámetro 't' para este caso.-

Con este último y los grados de libertad obtenidos de acuerdo al número total de datos experimentales, se puede entrar en la Tabla t de Student (Table 6.1, Volk, 1958) y obtener la probabilidad de superposición de los límites de confianza de ambas pendientes, lo cual indica si la diferencia entre ellas es significativa o no.-

Las rectas de mínimos cuadrados de las figuras 16, 17 y 18 se trazaron por aplicación de la siguiente ecuación:

$$y = \bar{y} + b (x - \bar{x})$$

donde b es el valor estimado calculado a partir del método de mínimos cuadrados, según se explicó anteriormente.-

APENDICE V

Estimación del tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario en la celda B.

En la figura 4.2. de Crank (1970) es posible apreciar que una membrana de espesor finito, en la cual difunde una sustancia cuyo coeficiente de difusión en la misma es D y donde la concentración de esa sustancia a un lado de la membrana es C_0 y al otro lado es cero, se comporta como un medio seminfinito para un valor de $Dt/y^2 = 0.1$ y el estado estacionario es alcanzado en la misma para un valor de $Dt/y^2 = 0.4$

$$\text{Ahora bien: } Dt/y^2 = (P^\delta / y^\delta) \times t$$

Para nuestro caso, si tomamos para P^δ el valor de la permeabilidad hidráulica e y^δ el espesor de la capa densa de la membrana:

$$P^\delta = 1.08 \times 10^{-1} \text{ cm/seg}$$

$$y^\delta = 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

El tiempo en el cual la membrana se comporta como medio seminfinito resulta ser $t = 1.8 \times 10^{-5}$ seg y el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario será:

$$t = 7.3 \times 10^{-5} \text{ seg.}$$

Si se considera todo el espesor de la membrana y se toma el valor de permeabilidad isotópica obtenido con la celda A:

$$P^+ = 5 \times 10^{-4} \text{ cm/seg}$$

$$y^{\alpha\beta} = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

el tiempo en que se comporta como medio seminfinito será

$$t = 0.1 \text{ seg y el estado estacionario se alcanza en } t = 4 \text{ seg.}$$

APENDICE VI

Estimación de la permeabilidad isotópica considerando un modelo de flujo laminar.

Se supone que existe flujo laminar desarrollado, excepto a la entrada del líquido a la celda y en la superficie libre ascendente donde aparecen componentes laterales de flujo que hacen que las secciones de membrana tomen contacto siempre con líquido con la concentración original de marca (C_{w0}^+ para el lado que contiene HTO y 0 para el otro lado).

No obstante el cálculo se hará suponiendo que la capa de líquido adyacente, en la cual se producen fenómenos difusivos, permanece estanca. De esta manera el cálculo es conservativo para evaluar el valor máximo posible de la permeabilidad. Por otra parte, se desprecia toda posible difusión en las dos direcciones paralelas a la membrana.-

Bajo estas condiciones y suponiendo despreciable la cantidad de marca acumulada en la membrana se pueden aplicar las siguientes ecuaciones válidas para un sistema consistente en una membrana de espesor nulo pero con resistencia de contacto que separa dos medios infinitos (Crank, 1970). Considerando $D_w^{+\alpha} = D_w^{+\beta} = D_w^+$, las expresiones para las concentraciones en $y = 0$ (interfase) serán:

$$C_w^{+\beta} = \frac{C_{w0}^+}{2} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{4P^{+2}t}{D_w^+}\right) \operatorname{erfc}\left[2P^+\left(\frac{t}{D_w^+}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \right\} \quad (V.1)$$

$$C_w^{+\alpha} = \frac{C_{w0}^+}{2} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{4P^{+2}t}{D_w^+}\right) \operatorname{erfc}\left[2P^+\left(\frac{t}{D_w^+}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \right\}$$

El flujo en un instante $t > 0$ para un punto cualquiera de la membrana, en la interfase ($y=0$) será:

$$N_w^+ = P^+ (C_w^{+\beta} - C_w^{+\alpha})$$

La cantidad de agua que fluye por una sección del ancho de la membrana y una altura dz durante un intervalo dt , viene dada por:

$$d^2q^+ = P^+ (C_w^{+\beta} - C_w^{+\alpha}) \times a \times dz \times dt \quad (V.2)$$

Sustituyendo las expresiones de concentración por las halladas en (V.1), se obtiene:

$$d^2q^+ = P^+ C_{w0}^+ \left\{ \exp\left(\frac{4P^+ t}{D_w^+}\right) \operatorname{erfc} \left[2 P^+ \left(\frac{t}{D_w^+}\right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} a \, dz \, dt$$

llamando

$$2P^+ \left(\frac{t}{D_w^+}\right)^{\frac{1}{2}} = x$$

se puede escribir

$$e^{x^2} \operatorname{erfc} x = e^{x^2} \left(1 - \int_0^x \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} dx \right)$$

Suponiendo $x \approx 10^{-1}$, desarrollando en serie y considerando hasta el término cuadrático, resulta:

$$e^{x^2} \operatorname{erfc} x \approx 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x + x^2$$

Reemplazando por (V.2) y resolviendo la integral, se obtiene:

$$q^+ = P^+ C_{w0}^+ A \frac{t_F}{2} - \frac{8}{5\sqrt{\pi}} \frac{P^{+2}}{D_w^+} C_{w0}^+ A (D_w^+ t_F)^{3/2} + \frac{4}{3} P^{+3} C_{w0}^+ A \frac{t_F}{D_w^+}$$

Dividiendo por $C_{w0}^+ A t_F / 2$

$$\frac{q^+}{C_{w0}^+ A t_F / 2} = P^+ - \frac{16}{5\sqrt{\pi}} \left(\frac{t_F}{D_w^+} \right)^{\frac{1}{2}} P^{+2} + \frac{8}{3} \frac{t_F}{D_w^+} P^{+3}$$

donde: $q^+ = 9.8 \times 10^4$ cpm

$$C_{w0}^+ = 5.6 \times 10^6 \text{ cpm/ml}$$

$$A = 8 \text{ cm}^2$$

$$D_w^+ = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg} \quad (\text{Wang, 1953})$$

$$t_F = 25 \text{ seg}$$

La ecuación cúbica obtenida se puede resolver por aproximaciones sucesivas, obteniéndose un valor de $P^+ = 2.5 \times 10^{-4} \text{ cm/seg.}$ -

Se comprueba que ésta es la única raíz real de la ecuación. Si se resuelve la ecuación cuártica, que surge de considerar un término más en el desarrollo en serie, se observa que no afecta el valor obtenido. Este último se ve que cumple, aproximadamente con la suposición hecha al considerar x del orden de 10^{-1} , ya que:

$$x = 2P^+ \left(\frac{t_F}{D_w^+} \right)^{\frac{1}{2}} = 5.6 \times 10^{-1}$$

ADDENDUM

RELACION ENTRE LOS COEFICIENTES DE PARTICION (K Y K⁺) DEL MODELO

Siguiendo un tratamiento similar al de los casos hidráulico y osmótico, se puede escribir, para el caso isotópico, en la interfase membrana-solución:

$$\mu_w^o + RT \ln \frac{C_w^{+\beta}}{C_w^{o+}} = \mu_w^o + RT \ln \frac{C_w^{+\delta} \gamma_w^{+\delta\beta}}{C_w^{o+}}$$

Definiendo, nuevamente:

$$K = \frac{C_w^{+\beta}}{\gamma_w^{+\beta}} \quad \text{y con } V_w \approx V_w^+ = 1/C_w^{o+}$$

resulta:

$$C_w^{+\beta} V_w K = C_w^{+\delta}$$

llamando $K^+ = V_w K$

tenemos:

$$C_w^{+\delta} = K^+ C_w^{+\beta}$$

que coincide con la ecuación (4.25) del modelo propuesto.

RELACION ENTRE P⁺_h Y P_h EN LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES DE MEDIDA

De acuerdo a lo discutido en la Sección 5.1 la permeabilidad hidráulica obtenida corresponde a la zona densa de la membrana y por lo tanto su expresión, a partir de la ecuación (4.20.2) del modelo, se reduce a:

$$P_h = \left[\frac{1}{k^\delta K V_w^2 / RT} \right]^{-1}$$

donde

$$k^\delta = \frac{D_w^\delta}{\gamma_w^\delta (1 - f_w^\delta) ML}$$

Por otra parte, para la misma zona, a partir de la ecuación (4.28) y suponiendo que no existe resistencia al flujo en la fase solución, podemos definir una permeabilidad isotópica

ca intrínseca:

$$P^{+\delta} = k^{+\delta} K^+ = \frac{D_w^{+\delta}}{y^\delta} K^+$$

Por lo tanto podemos relacionar ambas permeabilidades en forma similar a lo indicado por la ecuación (4.30):

$$\frac{RTP_h}{V_w P^+} = \frac{\frac{D_w^\delta K V_w}{y^\delta (1 - \frac{\rho^\delta}{w})_{ML}}}{\frac{D_w^{+\delta} K^+}{y^\delta}}$$

suponiendo $D_w^{+\delta} = D_w^\delta$ y, teniendo en cuenta que:

$$K^+ = K V_w$$

resulta

$$\frac{P_h RT/V_w}{P^{+\delta}} = \frac{1}{(1 - \frac{\rho^\delta}{w})_{ML}}$$

ERRATAS

Página donde dice:

26 capital

34 Q

37 $\mu_w = \mu_w^0 + V_w (p - p^0)$

43, 44 y 67 K (en las expresiones de P⁺)

44
$$\frac{RTP_{OS}}{V_w^2 P^+} = \frac{\left[\frac{RT}{k^2 KV_w^2} + \frac{1}{V_w k} + \frac{RT}{V_w k} \right]^{-1}}{\left[\frac{1}{k^2 K^+} + \frac{1}{k} + \frac{2}{k} \right]^{-1}}$$

61 $\beta / D_{S-W} = 11.826 \text{ cm}^{-1}$

67 desde(...de la relación...) has-
ta (...valor del orden...)

debe decir:

capilar

N

$\mu_w = \mu_w^0 + V_w (p - p^0)$

$$\frac{RTP_{OS}}{V_w P^+} = \frac{\left[\frac{1}{k^2 KV_w} + \frac{RT}{k} + \frac{1}{k} \right]^{-1}}{\left[\frac{1}{k^2 K^+} + \frac{1}{k} + \frac{2}{k} \right]^{-1}}$$

$\beta / D_{S-W} = 11.826 \text{ cm}^{-1} \text{ seg}$

...de la relación: $P^+ = k^2 K^+ = D_w^+ K^+ / y^{\delta}$
 $= 0.16 \times 10^{-1} \text{ cm/seg}$

suponiendo $K^+ \varphi_w^{\delta} = 0.2$ e $y^{\delta} = 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}$
valor del orden...

