

## CIŚNIENIOWY EFEKT STĘŻENIOWYCH WARSTW GRANICZNYCH W JEDNOMEMBRANOWEJ KOMÓRCE OSMOTYCZNO-DYFUZYJNEJ

A. Ślęzak<sup>1</sup>, J. Wąsik<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zakład Biomedycznych Podstaw Kultury Fizycznej, Politechnika Częstochowska, Armii Krajowej 19B, 42-200 Częstochowa

<sup>2</sup>Zakład Fizyki Środowiska, Instytut Fizyki, Wyższej Szkoły Pedagogicznej, Armii Krajowej 12, 42-200 Częstochowa

### ABSTRAKT

Przedstawiono klasyfikację i definicje efektów stężeniowych warstw granicznych w biernym transporcie membranowym. Wyróżniono strumieniowe (strumieniowy efekt stężeniowych warstw granicznych, strumieniowy efekt grawidyfuzyjny, prądowy efekt grawielektryczny) i bodźcowe (ciśnieniowy efekt grawiosmotyczny, ciśnieniowy efekt grawidyfuzyjny, napięciowy efekt grawielektryczny) efekty grawitacyjne. Opracowano matematyczny model ciśnieniowego efektu stężeniowych warstw granicznych w 1-membranowej komórce osmotyczno-dyfuzyjnej zawierającej ustawioną poziomo płaską, mikroporowatą i symetryczną membranę polimerową (Nephrothane) rozdzielającą wodę i dwuskładnikowe (wodne roztwory glukozy) lub trójskładnikowe (roztwory glukozy w  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  wodnym roztworze etanolu) roztwory nieelektrolitów. Obliczenia ciśnieniowego efektu stężeniowych warstw granicznych wykonano dla dwu konfiguracji (A i B) 1-membranowej komórki osmotyczno-dyfuzyjnej. W konfiguracji A roztwór znajdował się pod membraną, natomiast w konfiguracji B – nad membraną. Ponadto zdefiniowano i obliczono ciśnieniowy efekt grawiosmotyczny. Otrzymane rezultaty obliczeń zinterpretowano w kategoriach konwekcyjnej niestabilności, zwiększającej wartość współczynnika przepuszczalności dyfuzyjnej układu: warstwa graniczna/membrana/warstwa graniczna.

### WPROWADZENIE

Polimery błonotwórcze stanowią o przeszłości różnego rodzaju technologii membranowych wykorzystywanych w biotechnologii, medycynie, ochronie środowiska i elektronice. Podstawą owych technologii są folie o charakterze membrany selektywnej dla przenikających przez nią substancji rozpuszczonych w odpowiednim rozpuszczalniku.

Jednym ze zjawisk towarzyszących transportowi membranowemu w zarówno sztucznych jak i biologicznych komórkach elektrochemicznych jest polaryzacja stężeniowa, polegająca na generowaniu po obydwu stronach membrany, w procesie dyfuzji, stężeniowych warstw granicznych. Warstwy te są obszarem roztworu bezpośrednio przylegającymi do powierzchni membrany, posiadającymi właściwości pseudomembrany. Polaryzacja

stężeniowa redukuje procesy transportu masy poprzez zmniejszenie wartości strumienia objętościowego i strumienia substancji rozpuszczonej oraz zakrzywianie prążków interferencyjnych na interferogramach Macha-Zehndera. Grubość stężeniowych warstw granicznych może być ograniczona przez procesy konwekcji swobodnej i/lub wymuszonej. Generowanie konwekcji swobodnej jest kierowane przez bezwymiarowy parametr nazywany liczbą Rayleigha. Konwekcja swobodna występuje wtedy, gdy wartość liczby Rayleigha przekroczy wartość krytyczną. Dla procesów membranowych wartość owej liczby ocenia się na 250-300.

## KLASYFIKACJA EFEKTÓW STĘŻENIOWYCH WARSTW GRANICZNYCH W BIERNYM TRANSPORCIE MEMBRANOWYM

Wpływ stężeniowych warstw granicznych na bierny transport membranowy można zademonstrować przez określenie w stanie ustalonym uogólnionych strumieni lub bodźców termodynamicznych w sytuacji, gdy roztwory są dobrze mieszane mechanicznie oraz wtedy, gdy roztwory są nie mieszane mechanicznie [8,10]. Oznaczmy przez  $J_k$  oraz  $X_k$  odpowiednio uogólniony strumień termodynamiczny oraz uogólniony bodziec termodynamiczny, wyznaczone w warunkach dobrego mieszania roztworów. Oznaczmy przez  $J'_k$  oraz  $X'_k$  odpowiednio uogólniony strumień termodynamiczny oraz uogólniony bodziec termodynamiczny, wyznaczone w warunkach braku mieszania mechanicznego roztworów. Wtedy definicje strumieniowego efektu stężeniowych warstw granicznych ( $J_{CBL}$ ) oraz bodźcowego efektu stężeniowych warstw granicznych ( $X_{CBL}$ ) można zapisać następująco

$$(J'_k)_{CBL} = J_k - J'_k \quad (1)$$

$$(X'_k)_{CBL} = X_k - X'_k \quad (2)$$

gdzie indeks  $i$  odnosi się do odpowiedniej konfiguracji układu membranowego.

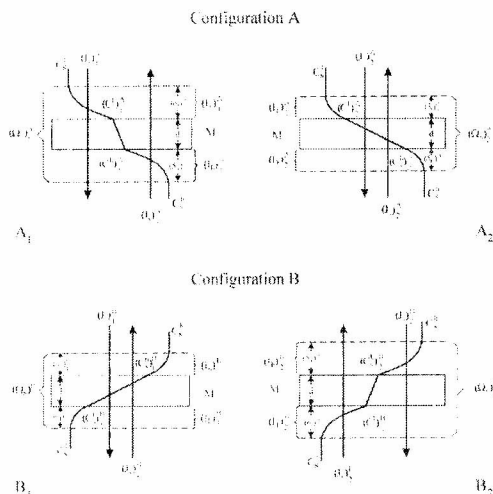
Efekty stężeniowych warstw granicznych możemy wyznaczyć na podstawie osmotycznego strumienia objętościowego ( $J_v$ ), strumienia substancji rozpuszczonej ( $J_s$ ), potencjału membranowego ( $\psi_m$ ), ciśnienia osmotycznego ( $\pi_s$ ) oraz jonowego prądu elektrycznego ( $I_m$ ) określone w warunkach dobrego mieszania mechanicznego oraz  $J'_v$ ,  $J'_s$ ,  $\psi'_m$ ,  $\Pi'_s$  oraz  $I'_m$  określone w warunkach braku mechanicznego mieszania roztworów.

Obecna praca jest poświęcona ciśnieniowemu efektowi stężeniowych warstw granicznych dla płaskiej membrany polimerowej i trójskładnikowych roztworów nieelektrolitów. Zostanie przedstawiony model ciśnieniowego efektowi stężeniowych warstw granicznych, opracowany na bazie termodynamiki nierównowagowej. W celu weryfikacji owego modelu zostaną przedstawione wyniki badań doświadczalnych i wyniki obliczeń dla efektywnych ciśnień osmotycznych wyznaczonych dla płaskiej membrany

polimerowej i trójskładnikowych roztworów nieelektrolitów w warunkach równowagi osmotycznej.

## UKŁAD MEMBRANOWY

Przedmiotem rozważań jest układ 1-membranowy, którego konfiguracje A i B przedstawiono schematycznie na ryc. 1. W tym układzie symetryczna i obojętna elektrycznie membrana (M) rozdziela dwie jednakowe i dostatecznie duże objętości rozcieńczonych roztworów tej samej substancji nieelektrolitycznej, w których nie zachodzą reakcje chemiczne. Ponadto zakładamy, że procesy transportu membranowego są izotermiczne. Właściwości transportowe membrany są scharakteryzowane przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej ( $L_p$ ), odbicia ( $\sigma$ ) i przepuszczalności dyfuzyjnej ( $\omega$ ). W chwili początkowej roztwory są jednorodne a ich stężenia



Rysunek 1. Graficzna ilustracja konfiguracji A i B układu 1-membranowego oraz profili stężeniowych  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  i  $B_2$  (stabilnych  $A_1$  i  $B_2$  oraz niestabilnych  $A_2$  i  $B_1$ ). (M-membrana;  $d$  – grubość membrany;  $(l_1)_1^A$ ,  $(l_h)_1^A$ ,  $(l_1)_2^A$ ,  $(l_h)_2^A$ ,  $(l_1)_1^B$ ,  $(l_h)_1^B$ ,  $(l_1)_2^B$ ,  $(l_h)_2^B$  - warstwy graniczne;  $(\delta_l)_1^A$ ,  $(\delta_h)_1^A$ ,  $(\delta_l)_2^A$ ,  $(\delta_h)_2^A$ ,  $(\delta_l)_1^B$ ,  $(\delta_h)_1^B$ ,  $(\delta_l)_2^B$ ,  $(\delta_h)_2^B$  - grubości warstw granicznych;  $C_s^l$ ,  $C_s^h$  - globalne stężenia roztworów;  $(C_s^l)_1^A$ ,  $(C_s^h)_1^A$ ,  $(C_s^l)_2^A$ ,  $(C_s^h)_2^A$ ,  $(C_s^l)_1^B$ ,  $(C_s^h)_1^B$ ,  $(C_s^l)_2^B$ ,  $(C_s^h)_2^B$  - lokalne stężenia roztworów na granicach membrana-warstwy graniczne;  $(J_v)_1^A$ ,  $(J_v)_2^A$ ,  $(J_v)_1^B$ ,  $(J_v)_2^B$  - strumienie objętościowe;  $(J_s)_1^A$ ,  $(J_s)_2^A$ ,  $(J_s)_1^B$ ,  $(J_s)_2^B$  - strumienie dyfuzyjne substancji rozpuszczonej;  $(\Omega_s)_1^A$ ,  $(\Omega_s)_2^A$ ,  $(\Omega_s)_1^B$ ,  $(\Omega_s)_2^B$  - współczynniki przepuszczalności dyfuzyjnej kompleksu: warstwa graniczna-membrana-warstwa graniczna).

wynoszą:  $C_{sl}$  i  $C_{sh}$ , przy czym  $C_{sh} > C_{sl}$ . Po czasie  $t > 0$  w wyniku dyfuzji i osmozy po obydwu stronach każdej z membran zaczynają się formować tzw. stężeniowe warstwy graniczne.

Weźmy pod uwagę profile stężeniowe przedstawione schematycznie na ryc. 1. Pierwszy z nich (A) odnosi się do sytuacji, w której roztwór o gęstości mniejszej znajduje się nad membraną, a o gęstości większej – pod membraną. Drugi profil (B) odnosi się z kolei do sytuacji, w której roztwór o gęstości mniejszej znajduje się pod membraną, a roztwór o gęstości większej nad membraną. Przyjmijmy dla uproszczenia rozważań, że stężenia  $C_{sh}$  i  $C_{sl}$  są stacjonarne.

Profil stężeniowy typu A pojawia się wtedy, gdy gęstość roztworu jest wprost proporcjonalna do stężenia. Ten profil uzyskujemy między innymi w przypadku wodnych roztworów glukozy, sacharozy, NaCl. Natomiast profil stężeniowy typu B pojawia się dla roztworów, których gęstość jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia, np. wodnych roztworów alkoholi pierwszorzędowych (etanol, metanol) oraz amoniaku. W roztworach trójskładnikowych jeśli stężenie składnika zmniejszającego gęstość roztworu jest stałe, to wzrost stężenia składnika zwiększającego gęstość powoduje, że gęstość roztworu w przedziale pod membraną w konfiguracji A może być mniejsza, równa lub większa od gęstości roztworu z przedziału pod membraną. Jeśli gęstość roztworu w przedziale nad membraną jest mniejsza od gęstości roztworu w przedziale pod membraną to profil stężeniowy jest typu A. Z kolei, jeśli gęstość roztworu w przedziale nad membraną jest większa od gęstości roztworu w przedziale pod membraną profil stężeniowy jest typu B.

W konfiguracji A, w której transport membranowy ma charakter dyfuzyjny (analogicznie jak w warunkach mikrogravitacji), proces formowania się stężeniowych warstw granicznych kończy się w stanie równowagi termodynamicznej, ponieważ grubość tych warstw ciągle rośnie. Jest to uzasadnione odwróconym gradientem gęstości roztworów. Jednak, zgodnie z kryterium Nernsta [4], jeśli w stanie stacjonarnym wartość stężenia na granicy membrana-roztwór przyjmie wartości  $C_{sl}^A$  oraz  $C_{sh}^A$  (w konfiguracji A) oraz  $C_{sl}^B$  oraz  $C_{sh}^B$  (w konfiguracji B), przy czym  $C_{sl}^A > C_{sl}$  oraz  $C_{sh}^A < C_{sh}$  to grubości warstw  $l_l^A$  oraz  $l_h^A$  osiągną wartości  $\delta_l^A$  oraz  $\delta_h^A$  ( $\delta_h$ )<sub>1</sub><sup>A</sup>.

W konfiguracji B proces formowania się tych warstw jest zakończony z chwilą osiągnięcia przez komórkę osmotyczno-dyfuzyjną stanu stacjonarnego i pojawienia się procesów konwekcji swobodnej. Grubość warstw  $l_l^B$  i  $l_h^B$  ma wartość stałą równą odpowiednio  $\delta_l^B$  i  $\delta_h^B$  gdyż wzrost grubości jest ograniczany przez konwekcję swobodną. W związku z tym stężenie na granicy membrana-roztwór rośnie od wartości  $C_{sl}$  do wartości  $C_{sl}^B$ , natomiast stężenie  $C_{sh}$  maleje do wartości  $C_{sh}^B$  (s=1,2), przy czym  $C_{sl}^A > C_{sl}^B$  oraz  $C_{sh}^A < C_{sh}^B$ . Wartość strumienia objętościowego w konfiguracji A wynosi  $J_v^A$ , a strumienia



dyfuzyjnego substancji rozpuszczonej –  $J_s^A$ . W konfiguracji B wartość strumienia objętościowego wynosi  $J_v^B$ , a strumienia dyfuzyjnego substancji rozpuszczonej –  $J_s^B$ .

Współczynniki przepuszczalności dyfuzyjnej kompleksów warstwa graniczna/membrana/ warstwa graniczna ( $l'_i / M / l'_h$ ) oznaczmy odpowiednio przez  $\Omega_{ks}^A$ , (dla konfiguracji A) oraz  $\Omega_{ks}^B$  (dla konfiguracji B).

Dla roztworów dwuskładnikowych wartość tych współczynników zależy tylko od konfiguracji 1-membranowej komórki osmotyczno-dyfuzyjnej, przy czym  $\Omega_{ks}^A < \Omega_{ks}^B$ . Jeśli roztwory są dobrze mieszane mechanicznie to

$$C_{sl}^A = C_{sl}^B = C_{sl}, \quad C_{sh}^A = C_{sh}^B = C_{sh}, \quad J_v^A = J_v^B = J_v^o, \quad J_s^A = J_s^B = J_s^o,$$

$$\delta_l^A = \delta_l^B = \delta_h^A = \delta_h^B \approx 0 \text{ oraz } \Omega_{ks}^A = \Omega_{ks}^B \approx \omega_{ks}.$$

Dla przypadku przedstawionego na ryc. 1 równanie Van't Hoffa możemy zapisać w następującej postaci

$$\Delta \Pi_{vs}^o = RT(C_{sh} - C_{sl}) \quad (3)$$

$$\Delta \Pi_{vs}^i = RT(C_{sh}^i - C_{sl}^i) \quad (4)$$

gdzie: RT – iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej;  $C_{sh}$ ,  $C_{sl}$ ,

$C_{sh}^i$ ,  $C_{sl}^i$  - odpowiednio globalne i lokalne stężenia roztworów w stanie

stacjonarnym; indeks i=A, B odnosi się odpowiednio do konfiguracji A oraz B;

s=1, 2, ..., n. W stanie stacjonarnym są spełnione warunki:  $J_v = \text{const.}$ ,

$J_v^i = \text{const.}$ ,  $J_s = \text{const.}$  oraz  $J_s^i = \text{const.}$

4. Termodynamiczny model ciśnieniowego efektu stężeniowych warstw granicznych

Tabela 1. Wartości parametrów transportowych płaskiej membrany dializacyjnej Nephrophan dla glukozy (indeks 1) i etanolu (indeks 2).

Współczynnik	Wartość parametru	
	Konfiguracja A	Konfiguracja B
$L_p \cdot 10^{12}$ [m <sup>3</sup> /Ns]	5,0±0,2	5,0±0,2
$\sigma_1 \cdot 10^2$	6,8±0,2	6,8±0,2
$\sigma_2 \cdot 10^2$	2,5±0,1	2,5±0,1
$\sigma_1^* \cdot 10^2$	0,24±0,01	3,4±0,1
$\sigma_2^* \cdot 10^2$	1,00±0,04	0,10±0,01
$\omega_{11} \cdot 10^{10}$ [mol/Ns]	8,0±0,3	8,0±0,3
$\omega_{22} \cdot 10^{10}$ [mol/Ns]	2,00±0,08	2,00±0,08
$\omega_{12} \cdot 10^{13}$ [mol/Ns]	8,1±3,5	8,1±3,5
$\omega_{21} \cdot 10^{12}$ [mol/Ns]	1,63±0,60	1,63±0,60
$\Omega_{11} \cdot 10^{10}$ [mol/Ns]	0,30±0,04	4,0±0,2
$\Omega_{22} \cdot 10^{10}$ [mol/Ns]	1,00±0,06	0,06±0,02
$\Omega_{12} \cdot 10^{13}$ [mol/Ns]	0,85±0,30	0,07±0,05
$\Omega_{21} \cdot 10^{12}$ [mol/Ns]	0,4±0,3	4,0±0,8

Zgodnie z tabelą 1, ciśnieniowy efekt stężeniowych warstw granicznych  $(\Pi_{vs}^i)_{CBL}$  można zdefiniować następująco

$$(\Pi_{vs}^i)_{CBL} = \Delta\Pi_s^o - \Delta\Pi_s^i \quad (5)$$

Przy pomocy definicji współczynnika odbicia [3,5]

$$\sigma_s = \left( \frac{\Delta P_s^o}{\Delta\Pi_s^o} \right)_{J_v=0, \Delta\Pi_k^i=0, s \neq k=1, 2, \dots, n} = \left( \frac{\Delta P_s^i}{\Delta\Pi_s^i} \right)_{J_v^i=0, \Delta\Pi_k^i=0, s \neq k=1, 2, \dots, n} \quad (6)$$

możemy dla roztworów trójskładnikowych napisać, że

$$\left[ \Delta P_s^o = \Delta\Pi_{ef}^o = \sum_{s=1}^2 (\Delta\Pi_s^o)_{ef} = \sum_{s=1}^2 \sigma_s \Delta\Pi_s^o \right]_{J_v=0, \Delta\Pi_k=0, s \neq k} \quad (7)$$

$$\left[ \Delta P_s^i = \Delta\Pi_{ef}^i = \sum_{s=1}^2 (\Delta\Pi_s^i)_{ef} = \sum_{s=1}^2 \sigma_s^i \Delta\Pi_s^o = \sum_{s=1}^2 \sigma_s \Delta\Pi_s^i \right]_{J_v^i=0, \Delta\Pi_k = \Delta\Pi_k^i=0, s \neq k} \quad (8)$$

gdzie:  $\Delta\Pi_{ef}^o$ ,  $\Delta\Pi_{ef}^i$  - efektywne ciśnienia osmotyczne w warunkach odpowiednio dobrego mieszania mechanicznego i braku tego mieszania.

Przy pomocy równań (7) i (8) możemy równanie (5) zapisać w następującej postaci

$$(\Pi_{vs}^i)_{CBL} = \Delta\Pi_{ef}^o - \Delta\Pi_{ef}^i = \sum_{s=1}^2 (\Delta\Pi_{vs}^o)_{ef} - \sum_{s=1}^2 (\Delta\Pi_{vs}^i)_{ef} = \Delta P_s^o - \Delta P_s^i \quad (9)$$

oraz

$$(\Pi'_{vs})_{CBL} = \Delta \Pi'_{vs} \left( \sum_{s=1}^2 \sigma_s - \sum_{s=1}^2 \sigma'_s \right) = \sigma_s \left( \sum_{vs=1}^2 \Delta \Pi'_{vs} - \sum_{vs=1}^2 \Delta \Pi'_{vs} \right) \quad (10)$$

W celu opracowania modelu matematycznego ciśnieniowego efektu stężeniowych warstw granicznych  $(\Pi'_{vs})_{CBL}$  wykorzystamy klasyczną i zmodyfikowaną postać pierwszego równania Kedem-Katchalsky'ego [3,5] dla trójskładnikowych roztworów nieelektrolitów

$$J'_v = L_p \left[ \Delta P'_{vs} - (\sigma_1 \Delta \Pi'_1 + \sigma_2 \Delta \Pi'_2) \right] \quad (11)$$

$$J'_v = \xi'_i (\det K)^{-1} \left\{ \Delta P'_{vs} - [(\sigma_1 \det K'_{11} + \sigma_2 \det K'_{21}) \Delta \Pi'_1 + (\sigma_1 \det K'_{12} + \sigma_2 \det K'_{22}) \Delta \Pi'_2] \right\} \quad (12)$$

gdzie:

$$\xi'_i = L_p \left\{ 1 + L_p (\det K)^{-1} [\sigma_1 \det M'_1 + \sigma_2 \det M'_2] \right\}^{-1}, \quad \det K = \omega_{11} \omega_{22} - \omega_{21} \omega_{12},$$

$$M'_1 = \omega_{22} [\tilde{C}'_1 (1 - \sigma'_1) - (1 - \sigma_1) \tilde{C}'_1] - \omega_{21} [\tilde{C}'_2 (1 - \sigma'_2) - (1 - \sigma_2) \tilde{C}'_2],$$

$$M'_2 = \omega_{11} [\tilde{C}'_2 (1 - \sigma'_2) - (1 - \sigma_2) \tilde{C}'_2] - \omega_{12} [\tilde{C}'_1 (1 - \sigma'_1) - (1 - \sigma_1) \tilde{C}'_1]$$

$$\det K'_{21} = \omega_{11} \Omega'_{12} - \Omega'_{11} \omega_{12}, \quad \det K'_{12} = \omega_{22} \Omega'_{21} - \omega_{21} \Omega'_{22},$$

$$\det K'_{11} = \Omega'_{11} \omega_{22} - \omega_{21} \Omega'_{12}, \quad \det K'_{22} = \omega_{11} \Omega'_{22} - \Omega'_{21} \omega_{12}.$$

Przyjmując w równaniach (11) i (12) warunki  $J'_v = 0$  oraz  $J'_v = 0$  otrzymujemy

$$\Delta P'_{vs} = \sigma_1 \Delta \Pi'_1 + \sigma_2 \Delta \Pi'_2 \quad (13)$$

$$\Delta P'_{vs} = (\sigma_1 \det K'_{11} + \sigma_2 \det K'_{21}) \Delta \Pi'_1 + (\sigma_1 \det K'_{12} + \sigma_2 \det K'_{22}) \Delta \Pi'_2 \quad (14)$$

Uwzględniając równania (13) i (14) w równaniu (9) otrzymujemy

$$(\Pi'_{vs})_{CBL} = \sigma_1 [(1 - \det K'_{11}) \Delta \Pi'_1 - \det K'_{12} \Delta \Pi'_2] + \sigma_2 [(1 - \det K'_{22}) \Delta \Pi'_2 - \det K'_{21} \Delta \Pi'_1] \quad (15)$$

W ten sposób otrzymaliśmy model matematyczny ciśnieniowego efektu stężeniowych warstw granicznych.

Z równania (15) wynika, że jeśli  $\Omega'_{11} = \omega_{11}$ ,  $\Omega'_{22} = \omega_{22}$ ,  $\Omega'_{21} = \omega_{21}$  oraz  $\Omega'_{12} = \omega_{12}$ ,

to  $(\Pi'_{vs})_{CBL} = 0$ . Oznacza to, że omawiany ciśnieniowy efekt stężeniowych warstw granicznych w układzie 1-membranowym nie występuje.

Z badań doświadczalnych wiadomo [5], że współczynniki niediagonalne są o dwa rzędy wielkości mniejsze od współczynników diagonalnych. W związku z tym zasadne jest przyjęcie założenia że  $\omega_{21} = \omega_{12} = \Omega'_{21} = \Omega'_{12} \cong 0$ . Zatem spełniony jest również warunek  $\det K'_{21} = \det K'_{12} \approx 0$ . W związku z tym powyższe założenia i warunki upraszczają równanie (15) do postaci

$$(\Pi'_{vs})_{CBL} = \sigma_1 (1 - \zeta'_{11}) \Delta \Pi'_1 + \sigma_2 (1 - \zeta'_{22}) \Delta \Pi'_2 \quad (16)$$

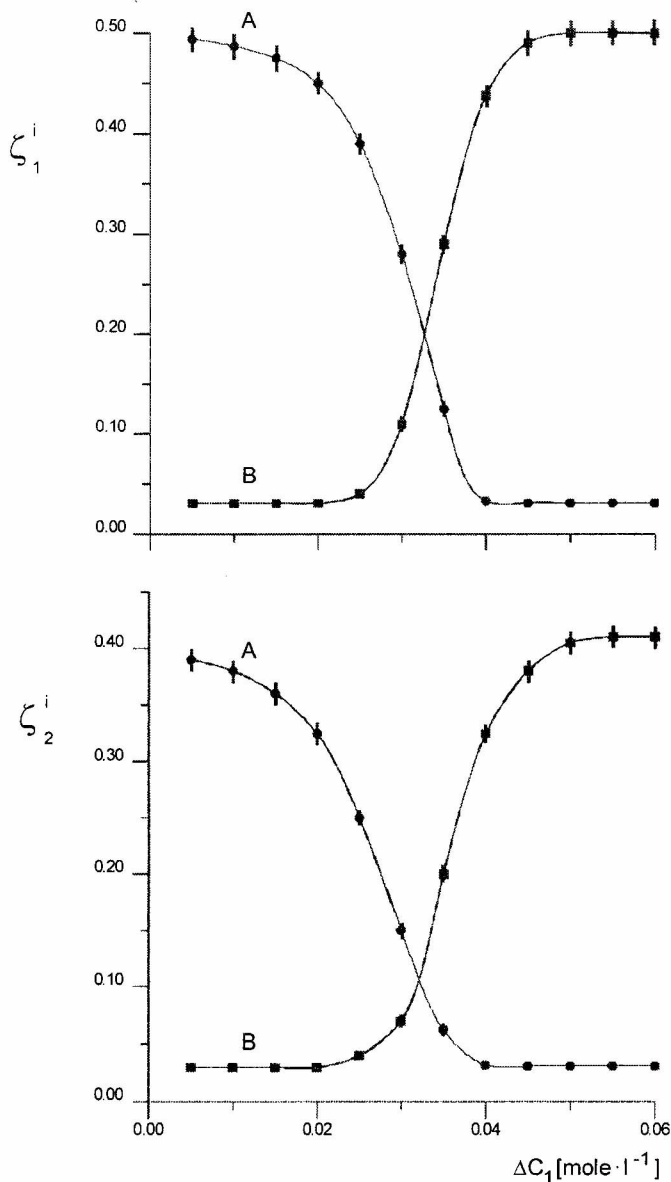
gdzie:  $\zeta'_{11} = \Omega'_{11} / \omega_{11}$ ,  $\zeta'_{22} = \Omega'_{22} / \omega_{22}$ .

W celu weryfikacji powyższego modelu wykonamy obliczenia  $(\Pi'_{vs})_{CBL}$  dla płaskiej i symetrycznej membrany dializacyjnej Nephrophan oraz trójskładnikowych roztworów nieelektrolitów, tj. roztworów glukozy w 0,2 mol/l wodnym roztworze etanolu.

## WYNIKI OBLICZEŃ I DYSKUSJA

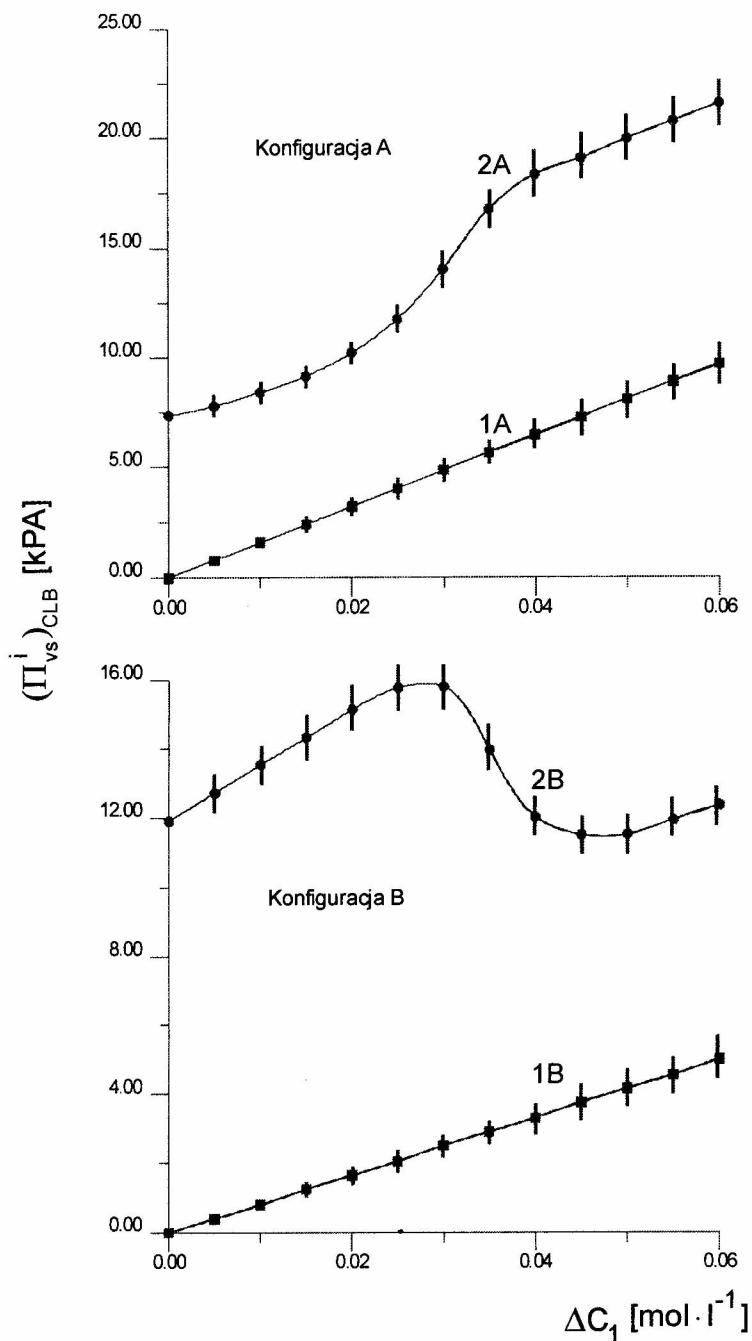
Ciśnieniowy efekt stężeniowych warstw granicznych  $(\Pi_{vs}^i)_{CBL}$  obliczymy dla mikroporowatej, płaskiej i symetrycznej membrany celofanowej o nazwie Nephrophan, wycinanej z tzw. hemodializatora zwojowego. Membrana ta posiada strukturę gąbczastą o zróżnicowanej wielkości porów. Jej grubość w stanie suchym wynosi  $200\mu\text{m}$ , a średnica porów:  $0,1\div 10\mu\text{m}$ . Z badań opisanych w poprzednich pracach [5,6,7,9] wynika, że owa membrana ulega stosunkowo silnej polaryzacji stężeniowej, czego wynikiem są stężeniowe warstwy graniczne, uwidaczniane poprzez zakrzywienie prążków interferencyjnych na interferogramach Macha-Zehndera [2,6]. Z interferogramów tych wynika, że grubość warstw granicznych jest wyraźnie większa, a prążki interferencyjne regularniejsze w konfiguracji (konfiguracja A), w której roztwór o mniejszej gęstości (woda) znajduje się w przedziale nad membraną, a roztwór o gęstości większej (wodny roztwór glukozy) pod membraną, niż w konfiguracji odwrotnej (konfiguracja B). Świadczy to, w pierwszym przypadku, o stabilności hydrodynamicznej warstw granicznych, a w drugim – o ich niestabilności. Grubość warstwy brzegowej, tj. warstwy, w której profil stężeniowy jest liniowy, w konfiguracji stabilnej wynosi około  $500\mu\text{m}$  a w konfiguracji niestabilnej – około  $200\mu\text{m}$ . Należy zaznaczyć, że pod pojęciem stanu stabilnego rozumiemy stan bezkonwekcyjny, a pod pojęciem stanu niestabilnego – stan konwekcyjny.

Zgodnie z formalizmem nierównowagowej termodynamiki transportu membranowego właściwości transportowe membrany określają współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej ( $L_p$ ), odbicia ( $\sigma_s$ ) oraz przepuszczalności dyfuzyjnej ( $\omega_{ks}$ ) [2]. Z kolei właściwości transportowe układu warstwa graniczna/membrana/warstwa graniczna (wg/M/wg) współczynniki: odbicia ( $\sigma_s^i$ ) oraz przepuszczalności ( $\Omega_{ks}^i$ ) [5]. Wartości tych współczynników dla wody, wodnych roztworów glukozy i/lub etanolu zestawiono w tabeli 2. Należy zaznaczyć, że gęstość wodnych roztworów etanolu maleje, a glukozy rośnie ze wzrostem stężenia. W przeciwieństwie do roztworów dwuskładnikowych, gęstość roztworów trójskładnikowych, składających się z wody, glukozy i etanolu może być mniejsza, równa lub większa od gęstości wody [6]. Z badań doświadczalnych [5] wynika, że wartości współczynników  $\Omega_s^i$  dla wodnych roztworów glukozy są zależne jedynie od konfiguracji układu membranowego. Dla roztworów glukozy w wodnym roztworze etanolu wartości współczynnika  $\Omega_s^i$  są zależne zarówno od konfiguracji układu membranowego jak i od stężenia glukozy w wodnym roztworze etanolu [5,7,8].



Ryunek 2. Stężeniowa zależność parametrów  $\zeta_1^i$  (rycina górna) i  $\zeta_2^i$  (rycina dolna) określonych eksperymentalnie dla rozwiązań glukozy w 0,2 mol/l wodnym roztworze etanolu. Wykres A otrzymano dla konfiguracji A, natomiast wykres B dla konfiguracji B.

Na ryc. 2 przedstawiono zależności tego parametru  $\zeta_s^i = \Omega_{ks}^i / \omega_{ks}^i$  od stężenia glukozy w 0.2 mol/l wodnym roztworze etanolu dla konfiguracji A (wykres A) i konfiguracji B (wykres B) układu membranowego. Z rysunku górnego wynika, że wartości parametru  $\zeta_1^i$  dla konfiguracji A maleją niemonotonicznie od wartości maksymalnej równej około  $\zeta_1^A = 0,5$  do wartości minimalnej równej około  $\zeta_1^A = 0,03$ . Dla konfiguracji B wartości tego parametru rosną niemonotonicznie od wartości minimalnej równej  $\zeta_1^B = 0,03$  do wartości maksymalnej  $\zeta_1^B = 0,5$ . Ponadto z rysunku tego wynika, że krzywe A i B przedstawione na rysunku górnym przecinają się w punkcie o współrzędnych  $\zeta_1^A = \zeta_1^B = 0,2$  oraz  $\Delta C_1 = 0,0325$  mol/l. Z kolei z rysunku dolnego wynika, że wartości parametru  $\zeta_2^i$  dla konfiguracji A maleją niemonotonicznie od wartości maksymalnej równej około  $\zeta_2^A = 0,4$  do wartości minimalnej równej około  $\zeta_2^A = 0,03$ . Dla konfiguracji B wartości tego parametru rosną niemonotonicznie od wartości minimalnej równej  $\zeta_2^B = 0,03$  do wartości maksymalnej  $\zeta_2^B = 0,5$ . Krzywe A i B przedstawione na rysunku dolnym przecinają się w punkcie o współrzędnych  $\zeta_2^A = \zeta_2^B = 0,1$  oraz  $\Delta C_1 = 0,0325$  mol/l. Biorąc pod uwagę wyrażenie (5), wartości parametrów  $\zeta_1^A(\Delta C_1)$ ,  $\zeta_1^B(\Delta C_1)$ ,  $\zeta_2^A(\Delta C_1)$  oraz  $\zeta_2^B(\Delta C_1)$  przedstawione na ryc. 2, wartości odpowiednich parametrów zestawionych w tabeli 2 oraz stałe wartości  $R=8.31$  J/mol·K,  $T=295$  K obliczono wartości ciśnieniowego efektu stężeniowych warstw granicznych  $(\Pi_s^i)_{CBL}$  ( $i=A, B$ ) dla konfiguracji A i B układu 1-membranowego. W konfiguracji A roztwór znajdował się w naczyniu nad membraną a woda - pod membraną. Rezultaty obliczeń zilustrowano graficznie na ryc. 3. Wykresy 1 na tym rysunku ilustrują zależności  $(\Pi_{v1}^A)_{CBL} = f(\Delta C_1)$  oraz  $(\Pi_{v1}^B)_{CBL} = f(\Delta C_1)$  dla roztworów dwuskładnikowych, tj. wodnych roztworów glukozy, natomiast wykresy 2 – te same zależności dla roztworów trójskładnikowych, tj. roztworów glukozy w 0,2 mol/l wodnym roztworze etanolu. Wspomniane zależności dla roztworów dwuskładnikowych są liniowe, natomiast dla roztworów trójskładnikowych – nieliniowe. Wartości  $(\Pi_{vs}^i)_{CBL}$  dla roztworów dwuskładnikowych w konfiguracji A są około 2-krotnie większe niż w konfiguracji B. Jak już wspomniano, generalnie efekty grawitacyjne w biernym transporcie membranowym są wynikiem tworzenia się w procesach dyfuzji i osmozy stężeniowych warstw granicznych. Owe warstwy modyfikują profil stężeniowy układu: roztwór o mniejszym stężeniu-membrana-roztwór o większym stężeniu. Konsekwencją tworzenia się warstw granicznych jest zmniejszanie się różnicy ciśnień



Rysunek 3. Zależności  $(\Pi_{v1}^A)_{CBL}$  oraz  $(\Pi_{v1}^B)_{CBL}$  od różnicy stężenia glukozy ( $\Delta C_1$ ) w roztworach 2-składnikowych (wykresy 1A i 1B) i 3-składnikowych (wykresy 2A i 2B) dla konfiguracji A (rysunek góry) i konfiguracji B (rysunek dolny) jednomembranowej komórki osmotyczno-dyfuzyjnej.



osmotycznych na membranie. Świadczy o tym zmniejszanie się wartości współczynnika przepuszczalności dyfuzyjnej. Jak wiadomo [5,7,8], w sytuacji gdy roztwory znajdujące się po obydwu stronach membrany są dobrze mieszane mechanicznie, wartość współczynnika przepuszczalności dyfuzyjnej wynosi  $\omega_{ks}$  i nie zależy ani od konfiguracji układu membranowego ani od stężenia roztworów. Z kolei w sytuacji gdy roztwory nie są mieszane mechanicznie wartość współczynnika przepuszczalności dyfuzyjnej wynosi  $\Omega_{ks}^i$  i dla roztworów dwuskładnikowych zależy tylko od konfiguracji układu membranowego, a w przypadku roztworów trójskładnikowych – także od stężenia roztworów. W poprzedniej pracy [7] pokazano, że między współczynnikami  $\Omega_{ks}^i$  oraz  $\omega_{ks}$  zachodzi relacja

$$\zeta_{ks}^i = \frac{\Omega_{ks}^i}{\omega_{ks}} = \frac{1}{1 + 2RT\omega_{ks} \left[ \frac{R_c^* \nu}{(D_{ks}^o)^2 g(\rho - \rho_o)_i} \right]^{\frac{1}{3}}} \quad (17)$$

gdzie:  $R_c^*$  oznacza krytyczną wartość stężeniowej liczby Rayleigha,  $\nu$  - lepkość kinematyczną,  $\rho$  i  $\rho_o$  – gęstości odpowiednio roztworu i rozpuszczalnika,  $RT$  – iloczyn stałej gazowej i temperatury termodynamicznej,  $g$  – przyspieszenie ziemskie oraz  $D_{ks}^o$  - współczynnik dyfuzji s-tej substancji w roztworze. Wartości stosunku tych współczynników przepuszczalności spełniają warunek  $0 \leq \zeta_{ks}^i \leq 1$ . Jeśli  $\zeta_{ks}^i \rightarrow 0$ , to stężeniowe warstwy graniczne są stabilne a układ membranowy jest bezkwekcyjny. Jeśli natomiast  $0,2 \leq \zeta_{ks}^i \leq 1$ , stężeniowe warstwy graniczne są niestabilne z powodu występowania w obszarach przymembranowych konwekcji naturalnej wywołanej stężeniowym gradientem gęstości cieczy. W omawianym w obecnej pracy przypadku dla stanu konwekcyjnego  $\zeta_{ks}^i = 0,5$  a dla stanu bezkwekcyjnego  $\zeta_{ks}^i = 0,03$ .

## LITERATURA

- [1] BARRY P.H., DIAMOND J.M.: Effects of Unstirred Layers on Membrane Phenomena, *Physiol. Rev.* 1984, 64, 763.
- [2] COGOLI A., GRÜNDER F.K.: Gravity effects on single cells: techniques, findings and theory. *Adv. Space Biol. Med.* 1991, 1, 183.
- [3] COTTON U.C., REUSS L.: Measurement of the effective thickness of mucosal unstirred layer in Necturus gallbladder epithelium. *J. Gen. Physiol.* 1989, 93, 631.
- [4] DAINTY J.: Water relations in plants cells. *Adv. Bot. Res.* 1963, 1, 279.
- [5] DWORECKI K.: Interferometric Investigations of Near-Membrane Diffusion Layers. *J. Biol. Phys.* 1995, 21, 37.

- [6] DWORECKI K., WAŚNIK S.: The investigation of time-dependent solute transport through horizontally situated membrane: the effect of configuration membrane system. *J. Biol. Phys.* 1997, 23, 181.
- [7] HUGHES-FULFORD M.: Review of the biological effects of weightlessness on the human endocrine system. *Receptor* 1993, 3, 145.
- [8] INENAGA K., YOSHIDA N.: Effect of an unstirred layer on ion transport through a membrane. *J. Membrane Sci.* 1980, 6, 271.
- [9] KATCHALSKY A., CURRAN P.F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Harvard University Press, Cambridge, 1965.
- [10] LERCHE D.: Temporal and local concentrations changes in diffusion layers at cellulose membranes due to concentrations differences between the solutions on both sides of the membranes. *J. Membrane Biol.* 1976, 27, 193.
- [11] MESLAND D.: Mechanism of gravity effects on cells: are there gravity-sensitive windows? *Adv. Space Biol. Med.* 1992, 2: 211.
- [12] MÜLLER S.C., PLESSER Th., HESS B.: Hydrodynamic Instabilities and Pattern Formation in a Cytoplasmic Medium from Yeast. *Naturwissenschaften* 1984, 71, 637.
- [13] PEDLEY T.J.: Calculation of unstirred layer thickness in membrane transport experiments: a survey. *Quart. Rev. Biophys.* 1983, 16, 115.
- [14] SCHATZ A., LINKE-HOMMES A.: Gravity and the Membrane-Solution Interface: Theoretical Investigations. *Adv. Space Res.* 1989, 11, 61.
- [15] SCHATZ A., REITSTETTER R., BRIEGLEB W., LINKE-HOMMES A.: Gravity effects on membrane processes. *Adv. Space Res.* 1992, 12, 51.
- [16] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* 1989, 34, 91.
- [17] ŚLĘZAK A.: A model equations for the gravielectric effect in electrochemical cells. *Biophys. Chem.* 1990, 38, 189.
- [18] ŚLĘZAK A., WAŚNIK J., DWORECKI K.: Gravitational effects in a passive transmembrane transport: the flux graviosmotic and gravidiffusive effects in non-electrolytes. *J. Biol. Phys.*, 2000, 26, 149.
- [19] ŚLĘZAK A., DWORECKI K., ANDERSON J.E.: Gravitational effects on transmembrane flux: the Rayleigh-Taylor convective instability. *J. Membrane Sci.* 1985, 23, 71.
- [20] ŚLĘZAK A., JASIŁ-ŚLĘZAK J.: Gravitational effects in passive osmotic flows across polymeric membrane of electrolytic solutions. *Polimers in Medicine* 2000, 30, 21.
- [21] ŚLĘZAK A., DWORECKI K.: Asymmetry and Amplification of Osmotic Flows of Non-Electrolytes in One-Membrane System. *Studia Biophys.* 1984, 100, 24.
- [22] ŚLĘZAK A., TURCZYŃSKI B., NAWRAT Z.: Modification of the Kedem-Katchalsky-Zelman model-equations of the transmembrane transport. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 1989, 14, 205.
- [23] ŚLĘZAK A., WAŚNIK J., GOŁDA W., JASIŁ-ŚLĘZAK J.: Ciśnieniowy efekt grawiosmotyczny dla płaskiej membrany polimerowej i trójskładnikowych roztworów nieelektrolitów. *Polimery w Medycynie.* 1998, 28, 23.

- [24] ŚLĘZAK A., WAŚNIK S.: Equation for permeability coefficient of the complex near membrane layers/ membrane. *Biophys. J.* 2001, in press.
- [25] THOMPSON A.B.R., DIETCHY J.M.: Derivation of the equations that describe the effects of unstirred water layer on the kinetic parameters of active process in the intestine. *J. Theoret. Biol.* 1977, 64, 277.