



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

***Análisis del proceso de Acumulación de Contaminantes no
Polares (BPC-52) en Dispositivos de Membranas
Semipermeables mediante Modelos Compartamentales.***

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

José Rafael Caballero García



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Lucila Cecilia Méndez Chávez
VOCAL: Profesor: Mayo Ginés Martínez Kahn
SECRETARIO: Profesor: Ángel Enrique Chávez Castellanos
1er. SUPLENTE: Profesor: Rafael Herrera Nájera
2° SUPLENTE: Profesor: María Rafaela Gutiérrez Lara

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, 1ER. PISO, EDIF. INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA.

ASESOR DEL TEMA:

DR. ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS

SUSTENTANTE:

JOSÉ RAFAEL CABALLERO GARCÍA



Agradecimientos.

A mi compañera Claudia quien a pesar de las dificultades siempre ha estado ahí, para ser el soporte de nuestra familia, a mis dos hijos Manuel y Daniel a quienes les expreso que no existen barreras cuando se tiene determinación, disciplina y constancia para realizar lo que uno desea. A mis padres y hermanos.

Le expreso una gran admiración y gratitud a mi profesor Enrique quien fue el guía que me condujo de una forma magistral en la realización de este trabajo. En realidad no me alcanzaría el espacio y tiempo para mencionar a todas aquellas personas que han tenido un impacto positivo en mi persona.

Resumen

A menudo entre los estudiantes de la Facultad de Química se piensa en los fenómenos de transferencia de masa, momento y energía, como materias particulares de la carrera de Ingeniería Química y a su vez los potenciales ingenieros químicos, relegan los conocimientos básicos que rigen los fenómenos biológicos de los seres vivos. Bajo este contexto se pierde la idea fundamental, la cual muestra a los seres vivos como un sistema muy complejo en el cual se desarrollan una gran variedad de procesos como son; transferencias de masa, momento, energía y reacciones químicas. Todos estos aspectos regidos por las leyes físicas de la naturaleza.

Este trabajo está dirigido a comprender y caracterizar el transporte difusivo de partículas contaminantes no polares y su distribución en los diversos compartimentos que constituyen un dispositivo de membrana semipermeable (DMSP); la molécula de estudio es un contaminante no polar denominado BPC-52, perteneciente a la familia de los bifenilos policlorados, los cuales son altamente nocivos para cualquier ecosistema.

El análisis del fenómeno difusivo de la molécula se realizará mediante un modelo compartamental, el cual estará representado por un sistema de ecuaciones diferenciales, que describirá la acumulación de la molécula no polar en cada sección constituyente del dispositivo (DMSP). El modelo compartamental tomado está conformado a partir de balances macroscópicos e interrelaciones entre cada compartimento que forman al dispositivo (DMSP); no se analizará directamente la interacción de la molécula contaminante con el medio particular de difusión de cada sección del dispositivo. El sistema de ecuaciones diferenciales se resolverá mediante técnicas matriciales.

Abreviaciones

A_P	Área de contacto entre las fases (cm^2)
BPC	Bifenilos policlorados
BPC-52	Bifenilo policlorado No. 52
β	Constante de integración (g/cm^3)
CFB	Cofactor de bioconcentración del contaminante (adimensional)
CC_P	Cofactor de concentración del contaminante en el polietileno (adimensional)
CC_T	Cofactor de concentración del contaminante en la trioleína (adimensional)
CC_{SPMD}	Cofactor de concentración del contaminante en la membrana (trioleína más polietileno)
C_P	Concentración del contaminante en el polietileno (g/cm^3)
C_{SPMD}	Concentración del contaminante en el dispositivo (polietileno más trioleína, g/cm^3)
C_T	Concentración del contaminante en la trioleína (g/cm^3)
C_W	Concentración del contaminante en la fase acuosa (g/cm^3)
C_{W0}	Concentración del contaminante en la fase acuosa a $t = 0$ (g/cm^3)
COP	Contaminantes orgánicos persistentes
COH	Contaminantes orgánicos hidrofóbicos
DMSP	Dispositivo de membrana semipermeable
DDPC	Dibenzodioxinas policloradas
DFPC	Dibenzofuranos policlorados
D_W	Coefficiente de difusión del contaminante en la fase acuosa ($\text{cm}^2/\text{día}$)
D_P	Coefficiente de difusión del contaminante en la fase del polietileno ($\text{cm}^2/\text{día}$)
δ_T	Espesor de película de la capa de trioleína (cm)
δ_B	Espesor de película de la biocapa (cm)
δ_W	Espesor de película de la capa límite de la fase acuosa (cm)
δ_P	Espesor de película del polietileno (cm)
ρ_P	Densidad del polietileno (g/cm^3)
ρ_T	Densidad de la trioleína (g/cm^3)
λ	Valor propio (adimensional)
K_0	Coefficiente de transferencia de masa de incorporación del contaminante a la película acuosa o capa límite ($\text{cm}^3/\text{día}$).
K_{WP}	Coefficiente de transferencia de masa agua-polietileno ($\text{cm}^3/\text{día}$)
K_{PT}	Coefficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína ($\text{cm}^3/\text{día}$)
K_{PW}	Coefficiente de transferencia de masa polietileno-agua ($\text{cm}^3/\text{día}$)
K_{TP}	Coefficiente de transferencia de masa trioleína-polietileno ($\text{cm}^3/\text{día}$)
K_{PW}	Coefficiente de partición polietileno-agua (adimensional).
K_{TP}	Coefficiente de partición trioleína-polietileno (adimensional)
K_{OW}	Coefficiente de partición octanol-agua (adimensional)
L_P	Longitud de la película de polietileno (cm)
PAH	Policíclicos aromáticos
PCDD	Policlorados dibenzo-p-dioxinas
PCDF	Policlorados dibenzofuranos
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PEBD	Polietileno de baja densidad
PEAD	Polietileno de alta densidad
PELBD	Polietileno lineal de baja densidad
SPI	Sociedad de la Industria Plástica por sus siglas en inglés.
t	Tiempo (días)
t_0	$t = 0$
V_P	Volumen de la fase formada por el polietileno (cm^3)
V_T	Volumen de la fase formada por la trioleína (cm^3)
V_W	Volumen de la fase acuosa (cm^3)
\underline{V}	Vector propio (día^{-1})
W_P	Ancho de la película de polietileno (cm)

Nota: Las unidades correspondientes de β , λ , K y \underline{V} serán justificadas en capítulos posteriores.

Índice

Título	1	
Agradecimientos	3	
Resumen	4	
Abreviaturas	5	
Índice	6	
CAPÍTULO 1	INTRODUCCIÓN	7
1.1	Reseña histórica	8
1.2	Dispositivo de membrana semipermeable (DMSP)	10
1.3	Planteamiento del problema	11
1.4	Objetivos	12
1.5	Hipótesis	13
CAPÍTULO 2	MARCO TEÓRICO	15
2.1	Compuestos polares y no polares	16
2.2	Bifenilos policlorados (BPC)	17
2.3	BPC-52	19
2.4	Trioleína	20
2.5	Polietileno	21
2.6	Regulación ambiental de los BPC en México	23
2.7	Modelos compartamentales	29
2.8	Concepto de estado estacionario	32
2.9	Modelo teórico	32
2.10	Desarrollo (método matemático)	36
CAPÍTULO 3	RESULTADOS	43
3.1	Coeficientes de partición	44
3.2	Coeficientes de transferencia de masa	58
3.3	Planos de fase	69
CAPÍTULO 4	CONCLUSIONES	77
4.1	Análisis de resultados	78
4.2	Utilidad y perspectivas del modelo	84
Anexos		86
Bibliografía.		92

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Reseña histórica

Variados componentes xenobióticos, incluidos contaminantes orgánicos hidrofóbicos (COH), son comercialmente producidos y liberados diariamente en el ambiente. Muchos de estos compuestos químicos sintéticos hidrofóbicos son pobremente degradables. Consecuentemente, estos permanecen en el ambiente por años o décadas y pueden ser transportados por los procesos globales de transporte (por ejemplo las corrientes marinas existentes en los océanos). Más preocupante es la asimilación de estos compuestos por los organismos expuestos. Aunque si bien algunos de los COH como los Bifenilos Policlorados (BPC), policlorados dibenzo-p-dioxinas (PCDD), policlorados dibenzofuranos (PCDF), DDT, no son ampliamente producidos o usados pueden ser detectados en diversas zonas ambientales, aun en zonas tan remotas como las áreas antárticas. Muchos de estos compuestos sintéticos tienden a mostrar efectos teratogénicos y mutagénicos en los seres vivos. Las actividades industriales como son: la combustión, calentamiento residencial, emisiones de humo por los vehículos, transformaciones del petróleo, utilización de pesticidas y herbicidas en zonas rurales incrementan la liberación y acumulación en el ambiente de estos compuestos xenobióticos, dentro de estos se incluyen los policíclicos aromáticos (PAH), los cuales son considerados como compuestos altamente contaminantes [1].

En los sistemas acuáticos, los COH son pobremente solubles y tienden a acumularse en los sedimentos; por su naturaleza lipofóbica estos compuestos están fuertemente asociados con las partes grasas de los seres vivos, resultando en acumulaciones en las zonas lípidas. A pesar de su difícil solubilidad en agua, pero por su baja concentración en la fase acuosa, se hace difícil su cuantificación.

En las últimas décadas se han realizado diversos esfuerzos para cuantificar tanto la acumulación de los compuestos xenobióticos en los seres vivos expuestos, como la separación e identificación de dichos compuestos. Además ha cobrado importancia comprender los fenómenos de transporte de los contaminantes durante su acumulación en las partes lípidas.

En la década de 1980, varios investigadores propusieron modelos basados en equilibrios de partición líquido-líquido para determinar cofactores de bioconcentración (cofactores de concentración en este trabajo) de contaminantes orgánicos no polares en organismos acuáticos (CFB), los cuales fueron ampliamente aceptados. Usando la simple idea de que los organismos acuáticos, pueden ser modelados matemáticamente como lípidos encapsulados en un contenedor, los cuales se encuentran expuestos a concentraciones de residuos contaminantes, contenidos en la fase acuosa. El mayor mecanismo de transporte

de estos residuos contaminantes, a través de las biomembranas, es el proceso de transporte difusivo. Correcciones a los valores que se obtienen experimentalmente al estudiar seres acuáticos (composición del lípido del pescado, sexo, variedad de especie), con respecto a los valores de la modelación, son obtenidas a través de técnicas de normalización de lípidos [2].

Los modelos de partición de equilibrio líquido-líquido, posteriormente fueron utilizados para la cuantificación de los contaminantes orgánicos hidrofóbicos (COH) en fases acuosas. El tratamiento de los contaminantes por técnicas tradicionales es particularmente difícil, ya que se requieren de grandes cantidades de la fase acuosa contaminada y deben considerarse además las características de los procesos de separación (filtración, volatilización y adsorción). Al contrario del modelo de equilibrio de partición líquido-líquido, el cual utiliza bajas cantidades del líquido contaminado para la cuantificación de las moléculas del contaminante. Utiliza como proceso de separación un dispositivo de membrana semipermeable (DMSP) y la recuperación de los residuos contaminantes se realiza a través de técnicas de diálisis las cuales son altamente efectivas.

En 1980 Bryne y Aylott [información contenida en ref. 2] patentaron un sistema DMSP simple; este sistema describía el proceso de difusión pasiva del contaminante a través de la biomenbrana de los seres vivos acuáticos, además de ejemplificar el equilibrio de partición líquido-líquido que se tiene en los medios acuáticos contaminados. El sistema estaba integrado por un disolvente orgánico no polar (lípido), el cual estaba separado por una membrana semipermeable (regularmente celulosa, cloruro de vinilo, fluoruro de polivinilo o politetrafluoroetileno). Södergren [información contenida en ref. 2] fue el primero en utilizar métodos hidrofóbicos de diálisis utilizando hexeno, como técnica de muestreo ambiental de contaminantes no polares en medios acuosos.

Años más tarde fueron utilizados polímeros de empaque como el polietileno (PE) y el polipropileno (PP) como membrana semipermeable, ya que estos ofrecen ventajas sobre las membranas que hasta entonces eran tradicionales (celulosa, cloruro de vinilo, fluoruro de polivinilo y politetrafluoroetileno). Ya que los polímeros de empaque son hidrofóbicos, poseen una mayor resistencia a disolventes orgánicos y a la biodegradación.

En resumen los modelos de equilibrio de partición líquido-líquido, descritos a través de dispositivos de membranas semipermeables (DMSP), han sido utilizados en dos principales temas;

- a. la descripción de la acumulación de residuos contaminantes orgánicos hidrofóbicos (COH) en los seres vivos acuáticos expuestos, nombradas normalmente como bioconcentraciones.
- b. la separación, identificación y cuantificación de los contaminantes orgánicos hidrofóbicos (COH), en medios acuosos.

1.2 Dispositivo de membrana semipermeable (DMSP)

Un DMSP, es la abreviación de un dispositivo de membrana semipermeable; este es un equipo diseñado para separar compuestos orgánicos no polares semivolátiles, contenidos en agua y aire, su intervalo de trabajo puede establecerse en términos de días o meses de acuerdo al alcance del estudio a realizar.

Estos dispositivos no tienen partes mecánicas en movimiento, no requieren fuentes energéticas a excepción del sistema de alimentación de la fase acuosa, que se pretende estudiar y no se requiere de supervisión durante su uso. Estos sistemas son ampliamente utilizados para describir y cuantificar las concentraciones del contaminante (bioconcentraciones) que se obtendrían en organismos acuáticos expuestos a estas moléculas, así como la separación e identificación de estos últimos. Los compuestos que han sido estudiados con este tipo de dispositivos, incluyen compuestos orgánicos hidrofóbicos (COH), como son bifenilos policlorados (BPC), hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH), pesticidas organoclorados, dioxinas y furanos, organofosfatos y pesticidas.

En este trabajo se considera un dispositivo de membrana semipermeable (DMSP) estándar al patentado por Huckins, J. M. [3], el cual consiste de un lípido neutral de alto peso molecular (> 600 Da), generalmente se utiliza la trioleína ($C_{57}H_{104}O_6$). Este lípido se encuentra encapsulado entre dos paredes formadas por una matriz de polímero, generalmente polietileno de baja densidad (PEBD); estas matrices poliméricas separan la fase acuosa de la fase lípida. En la figura 1, se muestra una sección de un dispositivo de membrana semipermeable (DMSP), se esquematiza la migración de las partículas orgánicas hidrofóbicas hacia los receptáculos formados por la película de polietileno y trioleína.

El sistema está formado físicamente por una matriz polimérica de polietileno de baja densidad (PEBD) de 2.5 cm x 91.4 cm de longitud con un espesor de película de 50 a 100 μm y un lípido encapsulado (trioleína) de 1 mL, la densidad característica tanto del polietileno como de la trioleína es aproximadamente de 0.91 g/cm^3 .

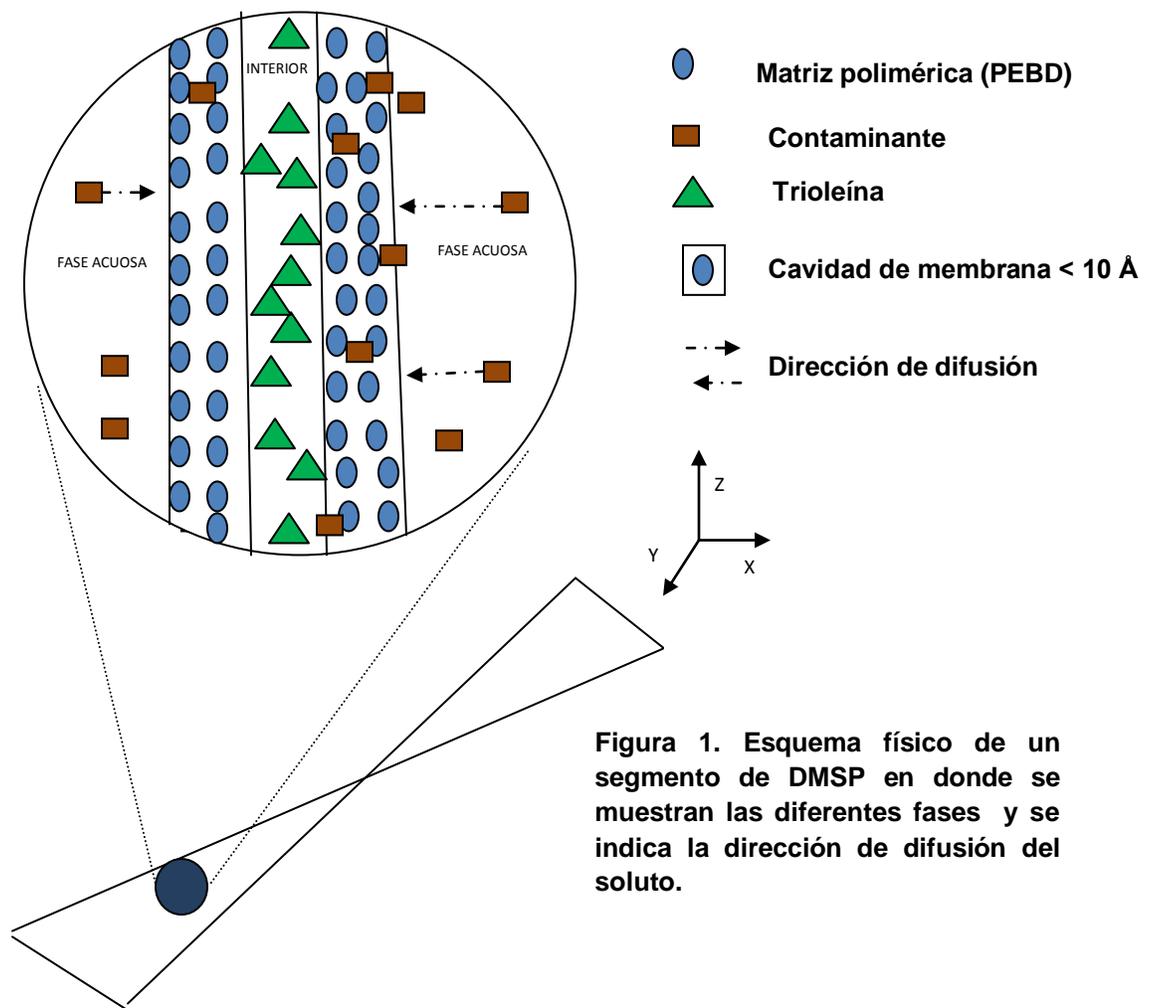


Figura 1. Esquema físico de un segmento de DMSP en donde se muestran las diferentes fases y se indica la dirección de difusión del soluto.

1.3 Planteamiento del problema

Tradicionalmente desde la aparición de los modelos de equilibrio de partición líquido-líquido, estos han sido aplicados de manera experimental, sólo se ha encontrado dentro de la revisión bibliográfica que se realizó (artículos de 1990 a la fecha), un solo artículo que hace mención de un modelado teórico [4], el cual describe matemáticamente el sistema de equilibrio de partición líquido-líquido a partir de datos experimentales obtenidos de [2,3] y las características físicas del DMSP. Si se revisa la referencia [4], se puede observar que el alcance de dicho artículo es de cuantificar la acumulación del contaminante en las diferentes secciones que conforman al DMSP, las cuales son expresadas a través de cofactores de concentración (termino que será discutido ampliamente en los siguientes capítulos), así como el de obtener la variación de la concentración del

contaminante en las diferentes fases que constituyen al dispositivo de membrana semipermeable en función de diversos valores del coeficientes de partición, octano-agua (K_{OW}) y polietileno-agua (K_{PW}). En dicha bibliografía se hace una pobre mención del método matemático utilizado para obtener los valores de concentración, además no se hace énfasis en la comprensión del proceso de transporte del contaminante de la fase acuosa a la fase lípida, no se analiza la respuesta que puede tener el sistema si se tuviera una variación en el coeficiente de partición de la trioleína-polietileno (K_{TP}). Por lo que existe un amplio campo de análisis del sistema, tanto en el aspecto de la forma de resolución (herramientas matemáticas), como en el análisis del proceso de transporte del contaminante. Este trabajo está dirigido al desarrollo de los aspectos antes mencionados. Se tomara como molécula de estudio al contaminante no polar BPC-52, esto debido a que se tienen los valores experimentales para desarrollar el modelo matemático, así como gráficas experimentales de concentración del contaminante términos expresados como cofactores de concentración [4] en las diferentes fases del DMSP, las cuales serán utilizadas para darle valides a los resultados obtenidos a partir de la solución del modelo propuesto en este trabajo.

1.4 Objetivos

Como se mencionó en el apartado anterior este trabajo está dirigido a desarrollar los siguientes aspectos:

1. Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales planteado por el modelado teórico [4], mediante un sistema matricial.
2. Análisis del proceso difusivo de transferencia del soluto (contaminante) de la fase acuosa a la fase lípida.
3. Respuestas del proceso a la variación de los coeficientes de partición del sistema (K_{OW} , K_{PW} y K_{TP}).
4. Respuestas del proceso a la variación del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno (k_{WP}); éste en función de variaciones del espesor de película de la capa límite formada sobre la superficie del polietileno (δ_W).
5. Respuesta del sistema a la variación del coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína (k_{PT}); éste en función de variaciones del espesor de la película polimérica (δ_P), formada por la película de polietileno de baja densidad.
6. Análisis y esquematización del transporte difusivo de la molécula contaminante, mediante la utilización de **planos de fase**.
7. Presentación de la utilidad y perspectivas del modelo.

1.5 Hipótesis

Como se observará en el capítulo 2, los coeficientes que se utilizan para la integración [4] del sistema de ecuaciones que describen el comportamiento del contaminante en el dispositivo (DMSP) son; K_{PW} , K_{TP} , k_{WP} , k_{PT} , donde K_{PW} , K_{TP} son los coeficientes de partición al equilibrio polietileno-agua y trioleína-polietileno respectivamente; estos términos son adimensionales, mientras que k_{WP} , k_{PT} son los coeficientes de transferencia de masa del agua-polietileno y del polietileno-trioleína; estos términos están expresados en unidades de $\text{cm}^3/\text{día}$. En el modelaje realizado por el artículo de referencia [4], se tomaron las siguientes consideraciones:

- Un buen mezclado de la fase acuosa (homogeneidad de la fase acuosa).
- Fenómeno de transporte regido en su totalidad por difusión (no se consideran términos convectivos).
- Difusión del contaminante en una sola dirección.
- Presión y temperatura constante.
- Concentración de alimentación a la fase acuosa constante (C_{W0} cte.).
- El modelo sugiere un coeficiente de transferencia de masa para la incorporación de las moléculas del contaminante del seno de la fase acuosa a la capa límite, película formada por la diferencia de concentraciones sobre la superficie del polietileno (k_0), el cual es tomado como 0, por los valores tan bajos de concentración que se manejan en la fase acuosa.
- Condiciones iniciales $t_0=0$, $C_W=C_{W0}$, C_P y $C_T = 0$, donde t_0 es el tiempo inicial (días), C_W es la concentración del contaminante en la fase acuosa, C_P y C_T son las concentración del contaminante en el polietileno y en la trioleína respectivamente y C_{W0} es la concentración de contaminante en la fase acuosa al $t=0$.

En este trabajo son consideradas las siguientes hipótesis.

1. El valor del coeficiente de partición polietileno-agua K_{PW} determina la concentración del contaminante al estado estacionario en la fase acuosa (C_W), la del polietileno (C_P) y la de la trioleína (C_T), así como la concentración C_{SPMD} (polietileno + trioleína).
2. El valor del coeficiente de partición al equilibrio trioleína-polietileno (K_{TP}), determina la relación de distribución del contaminante entre las fases de polietileno y trioleína.
3. El menor coeficiente de transferencia de masa, comparando k_{WP} y k_{PT} , determina la velocidad del proceso (tomando como velocidad del proceso al tiempo en el cual el proceso llega al estado estacionario).

4. El valor de la constante de transferencia de masa (k_{WP} o k_{PT}), da el tiempo en el cual el sistema llega al estado estacionario (velocidad de proceso).
5. El valor del espesor de la película (δ) del coeficiente de transferencia de masa que domina la velocidad del proceso (k_{WP} o k_{PT}) dará la velocidad del proceso; en otras palabras, marcará el tiempo en el cual el sistema llega al estado estacionario.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Compuestos polares y no polares

La polaridad química o solo polaridad es una propiedad de las moléculas que representa la separación de las cargas eléctricas en las mismas. Esta propiedad está íntimamente relacionada con otras propiedades, como la solubilidad, punto de fusión, punto de ebullición, fuerzas intermoleculares, etc. Una molécula polar como lo es el NaCl que es muy polar puede disociarse con agua que a su vez es sumamente polar [31].

Al formarse una molécula de modo covalente el par de electrones tiende a desplazarse hacia el átomo que tiene mayor electronegatividad. Esto origina una densidad de carga desigual entre los núcleos que forman el enlace (se forma un dipolo eléctrico). El enlace es más polar cuanto mayor sea la diferencia entre las electronegatividades de los átomos que se enlazan; así pues, dos átomos iguales atraerán al par de electrones covalentes con la misma fuerza (establecida por la ley de Coulomb) y los electrones permanecerán en el centro haciendo que el enlace sea no polar.

Pero un enlace polar no requiere siempre una molécula polar; para averiguar si una molécula es polar hay que atender a la cantidad de enlaces polares y la estructura de la molécula, para ello es necesario determinar una propiedad física llamado momento dipolar eléctrico del dipolo eléctrico. Se define como un vector con modulo igual al producto de la carga (q) por la distancia que las separa (d), cuya dirección es la recta que las une y cuyo sentido va de la carga negativa a la positiva. La polaridad será la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces.

De esta manera una molécula que sólo contiene enlaces no polares es siempre no polar, ya que los momentos dipolares de sus enlaces son nulos. En moléculas diatómicas son no polares las moléculas formadas por un solo elemento o elemento con diferencia de electronegatividad muy reducida.

Serán también no polares las moléculas simétricas por el mismo motivo. El agua por ejemplo es una molécula fuertemente polar ya que los momentos dipolares de los enlaces dispuestos en "V" se suman ofreciendo una densidad de carga negativa en el oxígeno y dejando los hidrógenos casi sin electrones (Ver Figura 2).

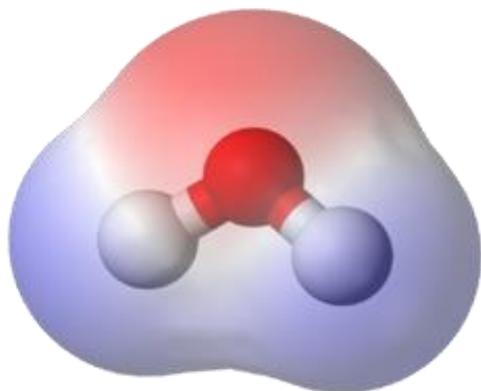


Figura 2. Representación esquemática de una molécula de agua, se puede observar los dos átomos de hidrógeno los cuales forman con el átomo de oxígeno un ángulo de 104° en forma de “V” [31].

La polaridad es una característica muy importante ya que puede ayudar a reconocer moléculas (por ejemplo a diferenciar el trans-dicloroetano que es no polar y el cis-dicloroetano que es fuertemente polar). También es importante en disoluciones ya que un disolvente polar sólo disuelve otras sustancias polares y un disolvente no polar sólo disuelve sustancias no polares: “semejante disuelve a semejante”. Aunque la polaridad de un disolvente depende de muchos factores, puede definirse como su capacidad para solvatar y estabilizar cargas. Por último, la polaridad influye en el estado de agregación de las sustancias así como en termodinámica, ya que las moléculas polares ofrecen fuerzas intermoleculares (llamadas fuerzas de atracción dipolo-dipolo), además de las fuerzas de dispersión o fuerzas de London

Las moléculas no polares son aquellas moléculas que se producen por la unión entre átomos que poseen igual electronegatividad, por lo que las fuerzas con las que los átomos que conforman la molécula atraen los electrones de enlace son iguales, produciéndose así la anulación de dichas fuerzas. Un ejemplo de una molécula no polar es la molécula de oxígeno (O_2). En esta molécula cada átomo de oxígeno atrae los electrones compartidos hacia sí mismo con una misma intensidad pero en sentido opuesto, por lo que se anulan las fuerzas de atracción y la molécula no se convierte en un dipolo.

2.2 Bifenilos policlorados (BPC)

Los BPC o bifenilos policlorados son una serie de compuestos organoclorados que constituyen una serie de 209 compuestos. Los cuales se forman mediante la cloración de diferentes posiciones del bifenilo, 10 en total (ver Fig. 3).

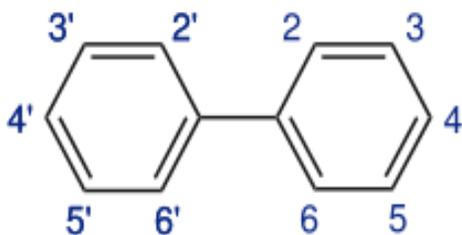


Figura 3. Forma esquemática de la posición que pueden tener los átomos de Cl, en la molécula orgánica.

Su fórmula empírica es $C_{12}H_{10} - nCl_n$, donde n puede variar entre 1 y 10, siendo mayoritarios los compuestos con 2 a 7 cloros. Los BPC coplanares tienen importancia ambiental y analítica debido a su toxicidad, parecida a los de las dibenzodioxinas policloradas (DDPC) y dibenzofuranos policlorados (DFPC), posiblemente debido a la coplanaridad de la molécula. El periodo de vida media de estos compuestos puede variar desde 10 días a un año y medio; por lo general estos compuestos son termoestables, no los ataca la luz y son difícilmente biodegradables [32].

Las principales aplicaciones de estos compuestos son como fluidos en intercambiadores de calor y fluidos dieléctricos en sistemas eléctricos como transformadores o estaciones rectificadoras. Al principio estos compuestos fueron bienvenidos debido a su alta estabilidad térmica y a su inflamabilidad, por lo cual su uso fue extendido. La toxicidad de los BPC coplanares es sensiblemente mayor que la de los BPC no coplanares, debido a su estructura, por lo tanto su determinación analítica es importante. Debido a su desmedido uso en décadas pasadas y la falta de regulaciones ambientales para este tipo de compuestos, se han encontrado BPC en diferentes productos como leche y sus derivados, tejido adiposo (humano y animal) y otros órganos con contenidos grasos como el cerebro y el hígado. La legislación actual limita el uso de estos compuestos, por ejemplo en la Unión Europea su uso sólo se permite dentro de los "sistemas cerrados" (equipos herméticamente cerrados). Su fabricación está prohibida desde 1977 en Estados Unidos y desde 1983 en Alemania, En México existe un documento que regula la producción, almacenamiento, manejo y destrucción de residuos contaminantes peligrosos, donde están incluidos los compuestos bifenilos policlorados, este documento está emitido por la Semarnat, por lo que tiene carácter legal en todo el país [8, 9, 10].

Los BPC se pueden presentar como líquidos aceitosos hasta resinas duras y transparentes o cristales blancos [32]. Algunas propiedades físicas importantes son:

- Peso molecular: 189 – 499 g/mol
- Solubilidad: ligeramente soluble en agua, muy liposolubles, se disuelven en la mayoría de los disolventes orgánicos
- Baja polaridad
- Baja volatilidad

Las principales vías de ingestión de los BPC en los humanos se producen durante la inhalación y la ingestión de alimentos contaminados con estas sustancias, sobre todo pescados y mariscos. Los BPC, una vez ingeridos, se acumulan principalmente en tejidos ricos en lípidos, como puede ser el tejido adiposo, el cerebro y el hígado, etc. En la fauna los BPC pueden producir carcinogénesis, efectos mutagénicos y teratogénicos (malformaciones del feto) [32].

A principio de los años 30 tuvieron lugar las primeras evidencias de efectos tóxicos de estos compuestos en investigaciones realizadas por científicos suecos que estudiaban los efectos biológicos del DDT y sus metabolitos; ya a finales de la década de 1960 se encontraron concentraciones apreciables de BPC en órganos, sangre, tejido adiposo y pelo de diferentes especies animales salvajes, lo cual indicaba una gran difusión de estos compuestos en el ambiente. A raíz de estos hechos, se profundizó en la investigación de estos compuestos y de sus efectos tóxicos; durante las décadas de 1960 y 1970 se hallaron evidencias de la carcinogenicidad de este tipo de compuestos, junto con otros organoclorados aromáticos como los DDPC y DFPC. También se relacionaron estos compuestos con alteraciones del sistema reproductor, del sistema inmunológico y trastornos del desarrollo.

2.3 BPC -52

El BPC-52 es un compuesto bifenilo policlorado que contiene 4 átomos de cloro en cada monómero. $C_{12}H_6Cl_4$, 2,2',5,5'-tetraclorobifenilo (ver Fig. 4)

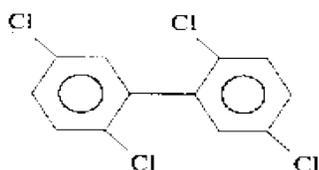


Figura 4. Representación de un monómero de BPC-52, donde se pueden observar los 4 átomos de cloro del monómero

Compuesto de aspecto aceitoso, generalmente se presenta en mezclas con otros BPC, algunas de sus propiedades son [32]:

- No de cloros: 4 por cada monómero.
- Peso molecular: 292 g/mol.
- Solubilidad: ligeramente soluble en agua, muy liposolubles, se disuelven en la mayoría de los disolventes orgánicos.
- Baja polaridad.
- Baja volatilidad.

La adición de este compuesto al ambiente como molécula contaminante está ligada a sus usos industriales, ya que es utilizado principalmente como líquido en intercambiadores de calor y en la industria eléctrica. Se cataloga como un contaminante tóxico que puede causar severos efectos negativos en la salud humana como cáncer o malformaciones en los fetos [32].

2.4 Trioleína

Sinónimos; trioleína, trioleato de glicerol, gliceril tri(oleato-1-13C) [33]

Fórmula Molecular: $C_{57}H_{104}O_6$

Estructura

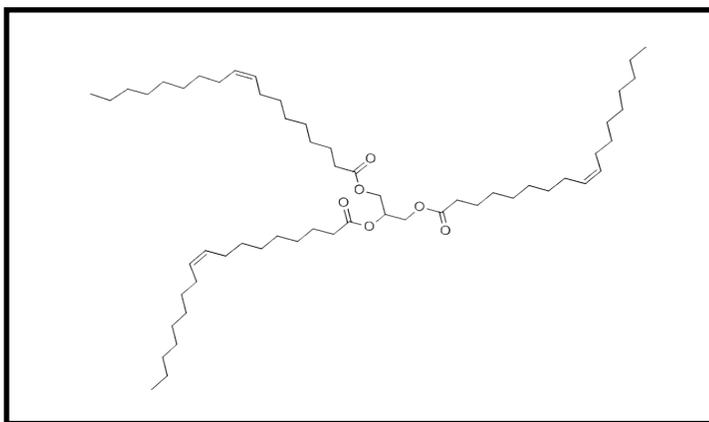


Figura 5. Representación esquemática de una molécula de trioleína

Datos Físicos; líquido viscoso color amarillento, punto de ebullición 235 a 240 °C, densidad 0.913 g/cm³, insoluble en agua, soluble en cloroformo 0.1 g/ml.

Estabilidad; estable, ligeramente sensible al aire. Incompatible con fuertes agentes oxidantes. Se considera un compuesto no tóxico.

Constitución química; la oleína es un glicérido de ácido oleico, constituido por tres moléculas de ácido oleico unidas a una molécula de glicerilo (ver figura 5); esta molécula es básicamente una grasa [33].

La trioleína es una grasa, líquida a temperatura ordinaria, pero solidifica a temperaturas bajo 0 °C, se encuentra abundantemente en el reino vegetal y animal. Disuelta en grasas sólidas especialmente de 30 a 40 °C, la trioleína comercial es obtenida a partir del proceso de producción de aceite de olivo. La trioleína ha sido frecuentemente utilizada en membranas semipermeables como medio de acumulación de moléculas no polares.

2.5 Polietileno (PE)

El polietileno posee la estructura más simple de los polímeros comerciales. Una molécula de polietileno no es nada más que una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono. Se representa como $(CH_2-CH_2)_n$, y suele describirse esquemáticamente como se representa en la figura 6.

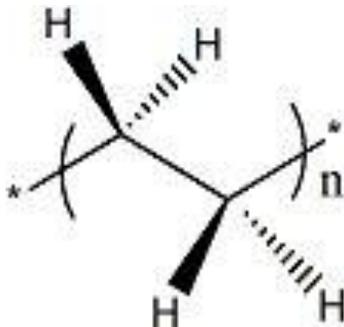


Figura 6. Representación gráfica de una cadena de polietileno

Pero puede representarse más fácilmente como en la figura 7; solo con la cadena de átomos de carbono, de miles de átomos de longitud:

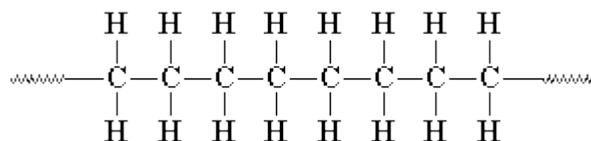


Figura. 7 Representación común de una cadena de polietileno

Es químicamente inerte y se obtiene de la polimerización del etileno, de fórmula química $CH_2=CH_2$, es llamado también eteno por la IUPAC, del cual deriva su nombre. Este polímero puede ser producido por diferentes reacciones de

polimerización, como polimerización por radicales libres, polimerización anionica, polimerización por coordinación de iones, polimerización catiónica [34]. Cada uno de estos mecanismos de reacción produce un tipo diferente de polietileno. Existen básicamente dos tipos de polietileno, el polietileno de baja densidad (Low Density PolyEthylene LDPE) o PEBD y el polietileno de alta densidad (High Density PolyEthylene HDPE) o PEAD. También se puede distinguir el polietileno lineal de baja densidad y el polietileno de peso molecular ultra (Ultra High Molecular Weight PolyEthylene UHMWPE). El dispositivo de membrana semipermeable (DMSP) de estudio utiliza como matriz polimérica una película de polietileno de baja densidad PEBD, por lo que únicamente se mencionaran las características de este tipo de polietileno. Los objetos fabricados con PEBD se identifican, con el sistema de identificación americano SPI (Society of the Plastics Industry), con el siguiente símbolo en la parte inferior o posterior ver figura 8 [34];



Figura. 8 Logotipo de identificación para productos fabricados con PEBD

Propiedades Físicas

- No tóxico.
- Flexible.
- Liviano.
- Transparente.
- Inerte (al contenido).
- Impermeable.
- Poca estabilidad dimensional, pero fácil procesamiento.
- Alta procesabilidad.
- Puede ser reciclado.

Características	PEBD	PEAD	PELBD
Grado de cristalinidad [%]	40 hasta 50	60 hasta 80	30 hasta 40
Densidad [g/cm ³]	0,915 hasta 0,935	0,94 hasta 0,97	0.90 hasta 0.93
Temperatura de fusión [°C]	105 hasta 110	130 hasta 135	121 hasta 125
estabilidad química	buena	Excelente	buena
Esfuerzo de ruptura [N/mm ²]	8,0-10	20,0-30,0	10,0-30,0
Elongación a ruptura [%]	20	12	16
Módulo elástico E [N/mm ²]	200	1000	-
Coefficiente de expansión lineal [K ⁻¹]	1.7 * 10 ⁻⁴	2 * 10 ⁻⁴	2 * 10 ⁻⁴
Temperatura de reblandecimiento [°C]	110	140	-

Nota; datos tomados de referencia [34]

Aplicaciones

- Bolsas de todo tipo: supermercados, tiendas, panificación, congelados, industriales, etc.
- Películas para agricultura.
- Recubrimientos de acequias.
- Envasado automático de alimentos y productos industriales; leche, agua, plásticos, etc.
- Películas con propiedades dúctiles.
- Bases para pañales desechables.
- Bolsas para sueros.
- Contenedores herméticos domésticos.
- Tubos y pomos: cosméticos, medicamentos y alimentos.
- Tuberías para riego.

2.6 Regulación ambiental de los BPC en México

La síntesis de bifenilos policlorados (BPC) se documentó desde 1881, pero su producción comercial no inició sino hasta finales de 1920. Son utilizados en transformadores, condensadores, termopermutadores y equipos hidráulicos; se estima que desde 1930 se han producido alrededor de un millón de toneladas [8, 9, 10].

Estos compuestos están incluidos en el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP), que establece compromisos para los países que, como México, lo han suscrito, relativos a la prohibición y adopción de medidas jurídicas y administrativas para eliminar sus producción y uso o liberación al ambiente como subproducto no intencional de la incineración

industrial. Sin embargo, como aún son necesarios los equipos que los contienen, sobre todo ciertos transformadores y condensadores eléctricos, se ha establecido una excepción que permite seguir utilizando estos equipos hasta el 2025, pero se espera que se realicen esfuerzos para identificar y etiquetar el equipo y eliminar su uso.

El primer problema que han enfrentado los países que aún siguen utilizando transformadores y condensadores que contienen los BPC es como localizar e identificar estos equipos y la necesidad de gestionar, reclasificar y eliminar el equipo contaminado; lo cual demanda contar con bases e infraestructura para el manejo ambientalmente adecuado de residuos peligrosos o el envío de estos a países miembros de la Organización de Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE) que cuenten con capacidad para su destrucción.

La identificación de los equipos con BPC se dificulta porque existen de muy variados tipos y tamaños, muchos han perdido las placas y etiquetas que indicaban la presencia de estos compuestos o aún cuando originalmente estos equipos no contenían compuestos de BPC, pueden haber sido rellenados con ellos, además de que no sólo se les encuentra en zonas urbanas, sino también en las rurales. Por lo anterior, el programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), a través de su Oficina de Productos Químicos, ha formulado guías para orientar su identificación y manejo, así como cuestionarios para realizar encuestas con ese fin.

El manejo de estos compuestos requiere tener presente que se trata de sustancias tóxicas, con capacidad de persistir sin modificarse durante muchos años, **de atravesar las membranas celulares y de bioacumularse en el tejido adiposo de animales y seres humanos**. Aunque son termo resistentes, pueden arder en contacto directo con una llama liberando dioxinas y furanos cuando se incendian los equipos que los contienen. Su manejo requiere de equipo de protección personal, ya que pueden atravesar diversos tipos de materiales.

El consumo de los compuestos de bifenilos policlorados en México se inicia prácticamente desde la década de 1940 con la importación de grandes cantidades de equipo eléctrico conteniendo estos compuestos, principalmente transformadores y capacitores entre otros. La mayor parte de los BPC introducidos en el país fueron producidos en dos plantas de los EEUU, aunque también se importaron menores cantidades de Europa y Japón aun en la década de 1980, cuando su importación todavía era permitida. En la actualidad se cuenta en el país con dos marcos de referencia para evaluar los avances en la gestión ambientalmente adecuada de los bifenilos policlorados y su eliminación:

1. Los Convenios Internacionales de los que México es parte e involucran el control de los BPC, como los siguientes:

El Convenio de Basilea dedicado al control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación, el cual entró en vigor en 1992 y cuyo objetivo es establecer un control estricto de los movimientos transfronterizos de los residuos peligrosos y de otros residuos, para proteger la salud de las personas y el ambiente de los efectos nocivos que pudieran derivarse de la generación y el manejo de tales residuos.

La adhesión a la Organización de Cooperación y Desarrollo Económico en 1994, implicó poner en práctica las disposiciones contenidas en las Actas del Consejo de Ministros del Ambiente de esa organización, relativas a cuestiones ambientales, incluyendo la Decisión del Consejo C(87)2 Final, relativa al manejo y restricción en el uso, comercio, tratamiento y disposición de los BPC.

El acuerdo de Cooperación Ambiental de América del Norte, para apoyar la implementación del cual se creó la Comisión para la Cooperación Ambiental (CCA) y se creó en 1995 el Grupo de Manejo Adecuado de Sustancias Químicas, orientado a promover la eliminación o reducción de sustancias que son tóxicas, persistentes y bioacumulables, como los bifenilos policlorados, a través del desarrollo de planes de acción regional.

El Convenio de Rotterdam sobre el procedimiento de Consentimiento Previo Fundamentado, aplicable a ciertos plaguicidas y a ciertos productos químicos peligrosos que son objeto de comercio internacional, para que la importación de las sustancias que pudieran causar daño significativo a la salud humana y al ambiente sólo se realicen con el conocimiento y consentimiento pleno del país importador.

El Convenio de Estocolmo sobre contaminantes Orgánicos Persistentes (COP), firmados el 22 de mayo de 2001 y cuya ratificación fue aprobada por el Senado el 17 de octubre de 2002 y se dio a conocer al Secretario del Convenio en febrero del 2003. Este Convenio incluye una serie de medidas para reducir las liberaciones al ambiente de los COP, que pueden ir desde la elaboración de planes de acción, hasta la prohibición total y absoluta de tales contaminantes.

2. La legislación nacional establecida a través:
 - a) Del Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Residuos Peligrosos
 - b) De la Norma Oficial Mexicana NOM-133-ECO-2000
 - c) Protección ambiental-bifenilos policlorados (BPC)-Especificaciones de manejo

- d) De la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos

Legislación Nacional

Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos

De conformidad con el Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Residuos Peligrosos, publicado en 1988:

El manejo de los compuestos de bifenilo policlorados deberá sujetarse a lo dispuesto en el reglamento y a las normas técnicas ecológicas que al efecto se expidan (artículo 38) y se prohíbe la disposición final de los bifenilos policlorados o de residuos que los contengan, confinamientos controlados y en cualquier otro sitio (artículo 39). Estos residuos sólo podrán destruirse de acuerdo con las normas técnicas ecológicas correspondientes, bajo cualquiera de los siguientes métodos:

1. Químicos Catalíticos, en el caso de residuos con bajas concentraciones.
2. Incineración, tratándose de residuos que contengan cualquier concentración.

Una de las varias obligaciones de los generadores de residuos peligrosos, contenidas en el artículo 8 del Capítulo II del mencionado reglamento, es la de registrarse como tales. Este registro se lleva a cabo actualmente en SEMARNAT-07-004. Aviso de inscripción como Empresa Generadora de Residuos Peligrosos modalidad B) Manifiesto para el Generados (Poseedor) (sic) de los bifenilos Policlorados (BPC).

NOM-133-SEMARNAT-2000

Esta NOM, publicada el 10 de diciembre de 2001, establece las especificaciones de protección ambiental para el manejo de equipos, equipos eléctricos, equipos contaminados, líquidos, sólidos y residuos peligrosos que contengan o estén contaminados con bifenilos policlorados y los plazos para su eliminación, mediante su desincorporación, reclasificación, descontaminación o eliminación (la Figura 9 muestra las fechas límites de eliminación de residuos de bifenilos policlorados de acuerdo a la fecha de publicación de esta norma).

Es importante remarcar que muchas de los sectores que poseen equipos o generan residuos de bifenilo policlorados no han cumplido con las fechas antes mencionadas.

EQUIPOS BPC	UBICACIÓN	FECHA LÍMITE DE ELIMINACIÓN
Equipos BPC, equipos eléctricos BPC y residuos BPC, almacenados antes de la publicación de esta Norma	Todos los sitios	Un año a partir de que la presente norma entre en vigor
Equipos BPC Equipos eléctricos BPC Equipos contaminados BPC	Sitios sensibles instalaciones y subestaciones urbanas, rurales e industriales	31 de diciembre del 2008
Residuos generados durante el periodo de desincorporación y equipos desincorporados	Todos los sitios	Nueve meses después de desincorporarlos

Figura 9. Fechas límites de eliminación de equipos que contienen BPC, así como los residuos generados [9]

Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos

Esta ley, publicada el 8 de octubre de 2003 y que entró en vigor en enero del 2004, tiene por objeto garantizar el derecho de todas las personas al ambiente adecuado y propiciar el desarrollo sustentable a través de la prevención de la generación, la valorización y la gestión integral de los residuos peligrosos, prevenir la contaminación de sitios con estos residuos y llevar a cabo su remediación. De acuerdo con el artículo 3º de esta ley, se consideran de utilidad pública los siguientes aspectos que pueden estar relacionados con la contaminación de sitios por los BPC:

1. Las medidas necesarias para evitar el deterioro o la destrucción que los elementos naturales puedan sufrir, en perjuicio de la colectividad, por la liberación al ambiente de residuos.
2. La ejecución de obras destinadas a la prevención, conservación, protección del ambiente y remediación de sitios contaminados, cuando éstas sean imprescindibles para reducir riesgos a la salud.
3. Las medidas de emergencia que las autoridades apliquen en caso fortuito o fuerza mayor, tratándose de contaminación por residuos peligrosos.

4. Las acciones de emergencia para contener los riesgos a la salud derivados del manejo de residuos.

De conformidad con la Ley, un "Sitio Contaminado" es el lugar, espacio, suelo, cuerpo de agua, instalación o cualquier combinación de estos que han sido contaminados con materiales o residuos que, por sus cantidades y características, puedan representar un riesgo para la salud humana, a los organismos vivos y el aprovechamiento de los bienes o propiedades de las personas.

Lecciones derivadas de la gestión de los BPC en México

El caso de la gestión de los bifenilos policlorados en México constituye una lección y un marco de referencia, no sólo para la gestión de otros contaminantes orgánicos persistentes, sino también para el de otras sustancias tóxicas o peligrosas. En primer lugar es importante resaltar la importancia de haber desarrollado un marco normativo que no se quedo sólo a nivel de las normas generales contenidas en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en esta materia, sino que se complementó con las disposiciones contenidas al respecto en su Reglamento en Materia de Residuos Peligrosos, publicado el mismo año de 1988 y terminó concretándose con las especificaciones técnicas y administrativas establecidas en la NOM-133 para su manejo y eliminación ambientalmente adecuado en 2001.

No menos importante fue contar con un marco normativo internacional (derivado de los múltiples tratados internacionales suscritos por México, que se convirtieron en ley nacional y que hacen mención a la eliminación o reducción del uso y liberación al ambiente de los BPC), así como con cooperación internacional y asistencia técnica para el logro de estos objetivos. Como consecuencia de lo anterior:

- Los grandes generadores o poseedores de los BPC se dieron de alta en primer término (aplicándose el principio de dar prioridad al control inmediato de las principales fuentes) y en una segunda fase los que poseen menor cantidad de equipos con BPC.
- Se incentivó la inversión en la creación o desarrollo de empresas autorizadas a brindar servicios de manejo y a facilitar su exportación con fines de destrucción, conforme a los tratados internacionales correspondientes.
- Se ha podido eliminar una cantidad significativa de los BPC.

No obstante lo antes expuesto, también se han presentado situaciones que ponen de relieve que la gestión de los BPC demanda otras esferas de acción, como por ejemplo, para evitar:

- El contrabando y disposición inadecuados de BPC.
- Que se mezclen los BPC con aceites lubricantes usados y se utilicen como combustibles alternos en ladrilleras (como ha ocurrido en Tequisquiapan, Querétaro) [9, 11], 2004.
- Que los BPC se almacenen o dispongan finalmente en condiciones riesgosas que provocan la contaminación de sitios.

Ante todo, es preciso tener presente que la mejor manera de prevenir que los contaminantes orgánicos persistentes constituyan un riesgo para la población y los ecosistemas es su eliminación o la reducción de su liberación no intencional al ambiente; lo que demanda la identificación y el control de sus fuentes, así como la reducción de la exposición a ellos. En el anexo I, se describe la norma **NOM-133-SEMARNAT-2000**, documento base de la Federación para la regularización de sustancias contaminantes persistentes, en la cual está contenido todo el marco legal de producción, generación, manejo y eliminación de compuestos policlorados de bifenilo (BPC).

2.7 Modelos compartamentales

Para fines didácticos se tomará la información y definición que está descrita en la referencia [5]. Esta es bastante clara y fácil de entender y se ejemplificará el método a través de la esquematización de un problema tomado del libro de R. Byron Bird [6], capítulo 23 2da. Edición.

Este tipo de modelos son frecuentemente utilizados en áreas farmacobiológicas, son importantes ya que es difícil la descripción de la cinética de un fármaco, utilizando ecuaciones diferenciales. Entonces un camino alternativo para manejar la situación es tomar porciones de un sistema dentro de entidades discretas las cuales se relacionan con entradas y salidas. Bajo este marco el movimiento de la molécula (cinética de la molécula) se describe en las interacciones que se dan entre cada compartimento (no se analiza directamente los fenómenos de interacción dentro de los fragmentos del sistema). Estas porciones o fragmentos del sistema esencialmente contienen el mismo material o molécula que se desea describir la cinética. La fragmentación del sistema en el caso de sistemas farmacobiológicos está en función de la combinación del conocimiento fisiológico y bioquímico que posee el modelador del sistema y del espacio de tiempo del fenómeno cinético de la molécula de interés [5].

Los modelos compartamentales son el resultado matemático de cada fragmento del sistema. Un compartimento es una entidad de material que es cinéticamente homogénea. Cinéticamente homogénea significa que el material o moléculas

introducidas dentro de un compartimento se mezclan instantáneamente y que cada molécula en el compartimento tiene la misma probabilidad como todas las otras moléculas en el compartimento de dejar el compartimento a lo largo de varias trayectorias de salida del compartimento. Un modelo compartimental consiste de un número finito de compartimentos con interconexiones especificadas (entradas y salidas). La figura No. 10 muestra la esquematización de un problema de diálisis modelado como un sistema compartimental [6].

Notas:

1. Es importante observar la linealidad del sistema modelado (análisis de ecuaciones que describen la cinética de la molécula entre cada compartimento), ya que se obtiene información valiosa del sistema y orienta al investigador sobre que método utilizar para solucionar el sistema.
2. La formación de las ecuaciones que describen la cinética de la molécula entre cada compartimento son formuladas como balances macroscópicos.
3. En este tipo de modelaciones es importante indicar que no se estudian directamente las interacciones que suceden dentro de cada fragmento, entre la molécula de estudio y el entorno donde sucede el fenómeno.

Para describir el método compartimental se puede tomar la modelación cinética que sigue una toxina durante un proceso de diálisis, sustraído de ref. [6] para esto se fragmenta el sistema de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 10.

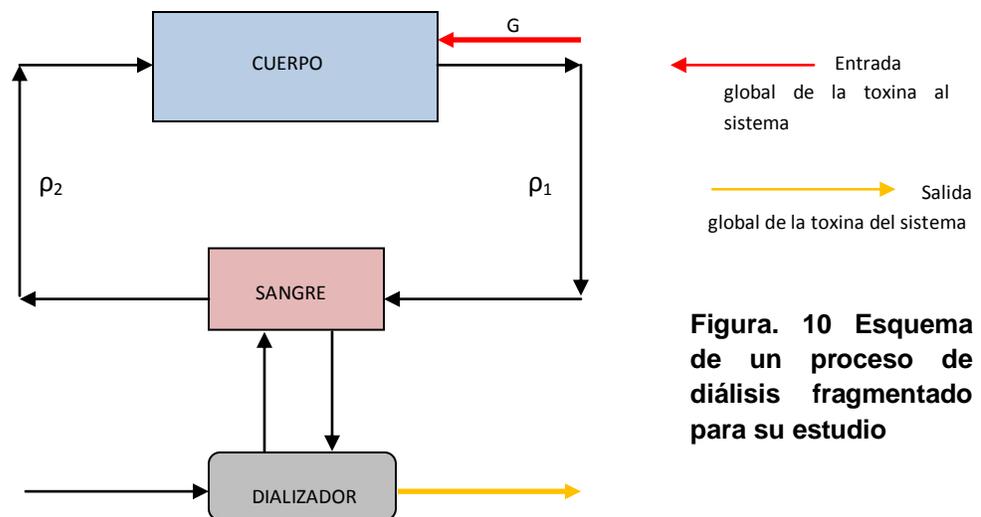


Figura. 10 Esquema de un proceso de diálisis fragmentado para su estudio

Para formular las ecuaciones del sistema se introducen los siguientes términos ρ_1 y ρ_2 , densidades de entrada y salida del dializador de la toxina respectivamente (g toxina/cm³), G es una constante de rapidez que representa la entrada de toxina al cuerpo (g toxina/tiempo), se representa a D como un coeficiente de proporcionalidad que indica la efectividad del dializador (cantidad de toxina que elimina el dializador (cm³/tiempo) y Q es el flujo volumétrico de la sangre a través de los vasos capilares.

Balance macroscópico para el cuerpo.

$$V_1 \frac{d\rho_1}{dt} = G - Q \rho_1 + Q \rho_2 \quad (1)$$

Al factorizar Q se obtiene

$$V_1 \frac{d\rho_1}{dt} = G - Q (\rho_1 - \rho_2) \quad (2)$$

Balance macroscópico para la sangre, si pensamos al compartimento del dializador como parte del componente de la sangre obtenemos.

$$V_2 \frac{d\rho_2}{dt} = Q \rho_1 - Q \rho_2 - D\rho_2 \quad (3)$$

Donde el termino $D\rho_2$ se refiere al flujo másico de la toxina que sale del sistema

Factorizando Q en la ec. 3 se obtiene

$$V_2 \frac{d\rho_2}{dt} = Q (\rho_1 - \rho_2) - D\rho_2 \quad (4)$$

Como se integro la fase que constituye el dializador dentro del compartimento de la sangre, se obtiene un sistema de 2 ecuaciones diferenciales (ec. 2 y 4), que representan el comportamiento de la toxina durante la diálisis.

$$V_1 \frac{d\rho_1}{dt} = G - Q (\rho_1 - \rho_2)$$

$$V_2 \frac{d\rho_2}{dt} = Q (\rho_1 - \rho_2) - D\rho_2$$

Si se conocen los valores de las constantes G, Q y D, y dando solución al sistema antes descrito, mediante el adecuado(s) métodos matemáticos se determinan las variaciones de concentración de la toxina durante la diálisis, así como la efectividad de esta.

2.8 Concepto de estado estacionario

Se dice que un sistema físico está en estado estacionario cuando las características del mismo no varían con el tiempo; por ejemplo, se dice que un sistema alcanza un estado estacionario en una mezcla binaria formada por A, B cuando las concentración tanto de A como de B (C_A , C_B) no varían con respecto al tiempo o sus variaciones son tan pequeñas que prácticamente se consideran como independientes del tiempo.

También se dice que un sistema está en estado estacionario si las variaciones con el tiempo de las cantidades físicas son periódicas y se repiten de manera idéntica a cada periodo. Es el caso, por ejemplo:

- De sistemas en los cuales hay ondas cuya amplitud y frecuencia no varia, como en un interferómetro.
- De circuitos eléctricos alimentados con generadores alternativos, una vez que los fenómenos transitorios han desaparecido.

2.9 Modelo teórico

Toca ahora entrar en materia sobre el problema que se plantea en este trabajo, primero se define el marco físico donde se desarrolla el movimiento del contaminante en estudio. Se consideran los siguientes puntos:

- La molécula de estudio es un contaminante no polar o pesticida poco polar (en nuestro caso BPC-52)
- Se considera sólo fenómeno difusivo a lo largo de todo el proceso como mecanismo de transporte de la molécula contaminante.
- Temperatura y presión constante (T y P).
- Se toma el transporte difusivo en una sola dirección.
- Utilizamos el método compartamental para fragmentar el sistema.
- Se estructura cada ecuación que representa a cada fragmento y sus interacciones entre estos, mediante balances macroscópicos.
- Se integran las ecuaciones en un sistema el cual describe el proceso completo de la cinética del contaminante.
- Se toma como espacio físico, en el cual se desarrolla el proceso de difusión del contaminante, al sistema formado por el dispositivo de membrana semipermeable (DMSP).

Se esquematiza las regiones o fragmentos que constituyen el dispositivo (DMSP), mediante una región representativa Fig. 11

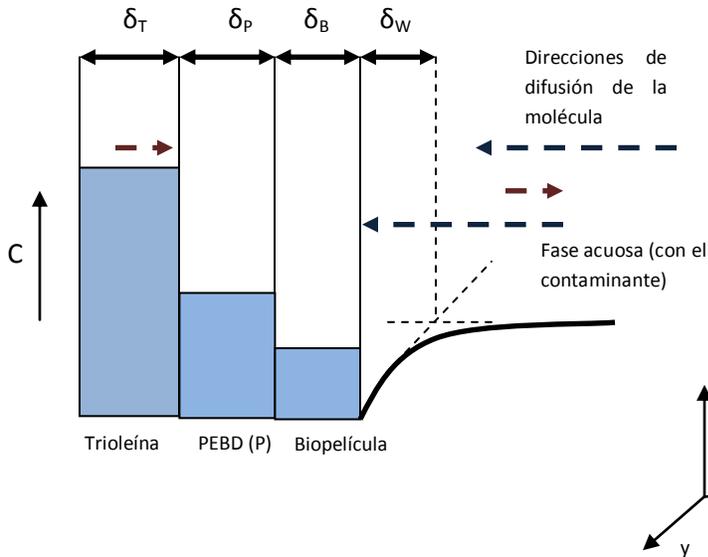


Figura 11. Sección representativa de una DMSP, así como el perfil de concentración de la partícula contaminante y su dirección de difusión; se puede observar que la mayor cantidad de contaminante se difunde de la fase acuosa a la fase de la trioleína, pero también existe un proceso inverso, difusión del contaminante contenido en la fase de la trioleína a la fase acuosa (en mucho menor grado)

Este esquema está formado por las siguientes películas; capa límite de la fase acuosa, biopelícula, matriz polimérica (polietileno) y cuerpo lípido (trioleína). Donde δ_w , δ_B , δ_P y δ_T son los espesores de película de la capa límite, biopelícula, polietileno y trioleína respectivamente (cm). Ahora si se describe la figura (11) como compartimentos interrelacionados y si se representan las interrelaciones a través de los coeficientes de transferencia de masa se obtiene el esquema de la fig. 12.

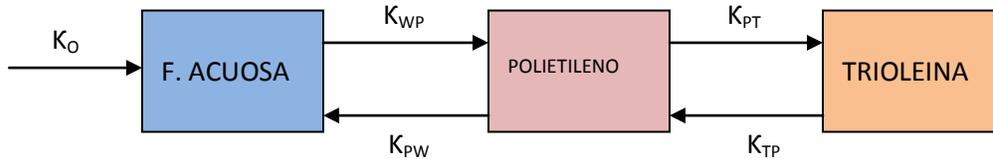


Figura 12. Representación compartimental del sistema de estudio Nota: Estamos considerando ausencia de biopelícula

Donde k_{WP} , k_{PT} , k_{TP} , k_{PW} , son los coeficientes de transferencia de masa del agua-polietileno, polietileno-trioleína, trioleína-polietileno y polietileno-agua respectivamente ($\text{cm}^3/\text{día}$). La k_O nos representa un coeficiente de transferencia de masa que representa la incorporación de la molécula del contaminante desde

el seno de la fase acuosa a la capa límite del agua formada sobre la superficie del polietileno. Se definen los coeficientes de transferencia de masa como:

$$K_{WP} = \frac{D_W}{\delta_W} A_P \quad (1)$$

$$K_{PT} = \frac{D_P K_{PW}}{\delta_P} A_P \quad (2)$$

$$K_{TP} = \frac{K_{PT}}{K_{TP}} \quad (3)$$

$$K_{PW} = \frac{K_{WP}}{K_{PW}} \quad (4)$$

Donde D_W y D_P son los coeficientes de difusión de masa de la molécula de estudio en ($\text{cm}^2/\text{día}$), A_P es el área del polietileno (área de contacto entre las fases y está dado en cm^2 , ver figura 11) y K_{PW} , K_{TP} son los coeficientes de partición del polietileno-agua y de la trioleína-polietileno respectivamente, estas constantes de partición son adimensionales. **Si se observan las unidades de las constantes de transferencia de masa estas son determinadas a partir del análisis dimensional de las ecuaciones 1, 2, 3, 4; $[\text{cm}^2/\text{día}].[\text{cm}^{-1}].[\text{cm}^2]=[\text{cm}^3/\text{día}]$.**

C_W , C_P , C_T representan las concentraciones del contaminante (BPC-52) en el agua, polietileno y trioleína respectivamente ($\text{g soluto}/\text{cm}^3$) los términos V_W , V_P , V_T , representan los volúmenes de la fase acuosa, el polietileno y la trioleína, estos términos serán más tarde utilizados.

Balance macroscópico para la fase acuosa.

A partir de las ecuaciones 1 y 2 se formula el balance macroscópico de la concentración del contaminante de estudio en la fase acuosa (considerar que los volúmenes de cada fase o película permanecen constantes por lo que pueden salir de la derivada), obtenemos la variación de la concentración de la partícula en la fase acuosa con respecto al tiempo.

$$V_W \frac{dC_W}{dt} = k_O - k_{WP} C_W + \frac{k_{WP}}{K_{PW}} C_P \quad (5)$$

Balance macroscópico para la película polimérica.

De las ecuaciones 1, 2, 3 y 4 se integra el balance macroscópico de la concentración del contaminante de estudio en la fase del polietileno, ecuación que representa la variación de la concentración de la molécula en la fase del polietileno con respecto al tiempo.

$$V_P \frac{dC_P}{dt} = k_{WP} C_W + \frac{k_{PT}}{K_{TP}} C_T - \frac{k_{WP}}{K_{PW}} C_P - k_{PT} C_P \quad (6)$$

Asociando términos en función de C_P obtenemos

$$V_P \frac{dC_P}{dt} = k_{WP} C_W - C_P \left[\frac{k_{WP}}{K_{PW}} + k_{PT} \right] + \frac{k_{PT} C_T}{K_{TP}} \quad (7)$$

Balance macroscópico para la fase lípida (trioleína)

De las ecuaciones 3 y 4 para el balance macroscópico de la concentración del contaminante de estudio en la fase lípida, se formula la ecuación que describe el comportamiento de la concentración de la molécula en la fase lípida con respecto al tiempo

$$V_T \frac{dC_T}{dt} = k_{PT} C_P - \frac{k_{PT}}{K_{TP}} C_T \quad (8)$$

El sistema de ecuaciones que representa al proceso está dado por las ecuaciones 5, 7 y 8, la solución de este sistema de ecuaciones describe el fenómeno de transporte del contaminante dentro del proceso (no analiza las interacciones del contaminante en cada fase de forma directa), obviamente este sistema de ecuaciones depende del conocimiento de los valores de los coeficientes (estos generalmente son calculados mediante estudios experimentales u obtenidos a partir de correlaciones)

$$V_W \frac{dC_W}{dt} = k_O - k_{WP} C_W + \frac{k_{WP}}{K_{PW}} C_P$$

$$V_P \frac{dC_P}{dt} = k_{WP} C_W - C_P \left[\frac{k_{WP}}{K_{PW}} + k_{PT} \right] + \frac{k_{PT} C_T}{K_{TP}}$$

$$V_T \frac{dC_T}{dt} = k_{PT} C_P - \frac{k_{PT} C_T}{K_{TP}}$$

2.10 Desarrollo (método matemático)

En la sección anterior se obtuvo el sistema de ecuaciones diferenciales, las cuales están interrelacionadas entre sí por los coeficientes de transferencia de masa y los coeficientes de partición; ahora es momento de aplicar el método matemático que nos muestre la solución de este sistema de ecuaciones diferenciales. En la referencia [4], de donde se tomó el modelo de ecuaciones, no indica el método matemático de resolución del sistema únicamente hace mención al uso de una computadora, esto infiere que tal vez fue utilizado un método numérico. **En éste trabajo se utilizara un método matricial, este tipo de método está basado en el cálculo de valores y vectores propios para determinar una solución, es así como a continuación paso a paso se desarrollara el método matemático mencionado.**

Sistema de ecuaciones diferenciales.

$$V_W \frac{dC_W}{dt} = k_O - k_{WP} C_W + \frac{k_{WP}}{K_{PW}} C_P$$

$$V_P \frac{dC_P}{dt} = k_{WP} C_W - C_P \left[\frac{k_{WP}}{K_{PW}} + k_{PT} \right] + \frac{k_{PT}}{K_{TP}} C_T$$

$$V_T \frac{dC_T}{dt} = k_{PT} C_P - \frac{k_{PT}}{K_{TP}} C_T$$

Los términos de volúmenes pasan al lado derecho de las ecuaciones (V cte.)

$$\frac{dC_W}{dt} = \frac{k_O}{V_W} - \frac{k_{WP}}{V_W} C_W + \frac{k_{WP}}{K_{PW} V_W} C_P \quad (9)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{k_{WP}}{V_P} C_W - C_P \left[\frac{k_{WP}}{K_{PW} V_P} + \frac{k_{PT}}{V_P} \right] + \frac{k_{PT}}{K_{TP} V_P} C_T \quad (10)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{k_{PT}}{V_T} C_P - \frac{k_{PT}}{K_{TP} V_T} C_T \quad (11)$$

Las características matemáticas del sistema de ecuaciones son:

1. Ecuaciones diferenciales lineales.
2. Sistema de ecuaciones de primer orden.
3. Las ecuaciones forman un sistema acoplado.
4. Homogéneas (el término k_0 es considerado como cero por lo que quitamos el término no homogéneo del sistema, este criterio será justificado más tarde).
5. Las ecuaciones forman un sistema autónomo.

Bajo la clasificación realizada este sistema puede ser resuelto con relativa facilidad por métodos matriciales [12,13, 14, 16, 17, 18].

Valores de las constantes para el compuesto de BPC-52 y datos físicos de la membrana [3, 4]

k_0 (cm ³ /día)	0	Nota: se considera k_0 con un valor de cero por las concentraciones tan pequeñas del contaminante en la fase acuosa magnitudes del orden de 10×10^{-10}
$^a D_W$ (cm ² /día)	0.389	
$^a D_P$ (cm ² /día)	3.46×10^{-5}	
$^a \delta_W$ (cm)	0.04	
$^b \delta_P$ (cm)	8.70×10^{-3}	
$^a K_{PW}$	15848.9319	
$^a K_{TP}$	4.0	
$^c k_{WP}$ (cm ³ /día)	2256.50	
$^c k_{PT}$ (cm ³ /día)	14615.819	
$^b L_P$ (cm)	91.4	
$^b W_P$ (cm)	2.54	
A_P (cm ²)	232.15	
$^a V_W$ (cm ³)	10000	
V_P (cm ³)	2.019	
V_T (cm ³)	1.098 para 1 g de trioleína	
$^a C_{WO}$ (g/cm ³)	1×10^{-10}	
$^b \rho_T$ (g/cm ³)	0.91	

donde L_P es la longitud de la película de polietileno (cm), W_P es el ancho de la película de polietileno (cm), ^a datos experimentales tomados de referencia [4], ^b datos tomados de referencia [3], ^c datos calculados a partir de las ecuaciones 1 y 2.

El sistema de ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento de la molécula en las fases que constituyen al dispositivo de membrana semipermeable (DMSP), puede ser descrito de la siguiente forma:

$$\dot{\underline{X}} = \underline{A} \cdot \underline{X} + \underline{f}$$

Donde \underline{f} representa al término no homogéneo de las ecuaciones diferenciales, al hacer k_0 igual a cero se elimina la no homogeneidad del sistema y se simplifica la solución.

Sustituyendo los valores en el sistema de ecuaciones 9, 10 y 11 obtenemos el siguiente sistema;

$$\frac{dC_W}{dt} = -0.2256498C_W + 1.4238 \times 10^{-5} C_P \quad (12)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = 1117.2125C_W - 7236.4946C_P + 1809.106 C_T \quad (13)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = 16061.34C_P - 4015.335 C_T \quad (14)$$

Construimos la matriz con los coeficientes del sistema anterior (Coeficientes de las variables dependientes)

$$\underline{\underline{A}} = \begin{bmatrix} -0.2256498 & 1.4238E - 5 & 0 \\ 1117.2125 & -7236.4946 & 1809.106 \\ 0 & 16061.34 & -4015.335 \end{bmatrix}$$

Al realizar el análisis dimensional de las constantes que integran los valores de la matriz tenemos:

$$\underline{\underline{V}} = [L^3 T^{-1}] \cdot [L^{-3}] \quad \text{obteniendo como unidad de las constantes } [T^{-1}]$$

Esto nos indica que las constantes que forman la matriz son términos asociados con la velocidad del proceso, expresados a partir del inverso de una escala característica de tiempo. Para realizar los cálculos de aquí en adelante utilizamos en programa matemático de **Maple 13 versión 2009**

Se obtiene la ecuación característica del sistema;

$$\lambda^3 + 11252.05513 \lambda^2 + 2822.017165 \lambda + 0.00101375 = 0$$

Las raíces que satisfacen la ecuación característica son llamadas **valores propios**;

$$\lambda = \{ \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \}$$

$$\lambda = \{ -1125.80432, -0.2508043, -3.8545068 \times 10^{-7} \}$$

NOTA: observar que todas las raíces son negativas; esto significa físicamente que el sistema llega al estado estacionario

a cada valor de λ , le corresponde un **vector propio**, a continuación damos la matriz espectral (S), formada por los vectores propios:

$$\underline{\underline{S}} = \{ \underline{V}_1, \underline{V}_2, \underline{V}_3 \}$$

$$\underline{\underline{S}} = \begin{pmatrix} -5.198144872E - 10 & -0.000137266487 & 0.0000153034797 \\ 0.4107831801268 & 0.242571364629 & 0.2425356250428 \\ -0.9117330634154 & 0.9701460554247 & 0.97014250002299 \end{pmatrix}$$

La solución al sistema estará dada por [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]:

$$\begin{pmatrix} C_w \\ C_p \\ C_T \end{pmatrix} = \beta_1 \underline{V}_1 e^{\lambda_1 t} + \beta_2 \underline{V}_2 e^{\lambda_2 t} + \beta_3 \underline{V}_3 e^{\lambda_3 t}$$

Donde β_1 , β_2 y β_3 son las constantes de integración del sistema solución, λ son los valores propios, \underline{V} (días⁻¹) son los vectores propios y t (tiempo) es la variable independiente del sistema.

λ es un término adimensional.

Las unidades de las constantes de integración (β) se obtienen de la comparación de $C_j [M.L^{-3}] = \beta [M.L^{-3}] \cdot \underline{V} [T^{-1}] \cdot e [T]$, resultando en las unidades de $\beta = [M.L^{-3}]$, donde el subíndice j , representa a cualquiera de las fases (agua, polietileno o trioleína).

Del desarrollo de la solución propuesta se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones algebraicas;

$$C_w = -\beta_1 5.19814 \times 10^{-10} e^{-11251.80t} - \beta_2 0.00013722 e^{-0.25080t} + \beta_3 0.0000153 e^{-3.8545E-7t}$$

$$C_p = \beta_1 0.41078318 e^{-11251.80t} + \beta_2 0.242571364 e^{-0.250805t} + \beta_3 0.24253562 e^{-3.85450E-7t}$$

$$C_T = -\beta_1 10.911733 e^{-11251.80t} + \beta_2 0.9701460554 e^{-0.250805t} + \beta_3 0.9701425 e^{-3.85450E-7t}$$

Para obtener el valor de las constantes de integración del sistema de ecuaciones, (valor que será función de las condiciones iniciales del proceso). Se utiliza el método de reducción por renglón de Gauss-Jordan

Al $t_0 = 0$, $C_W = C_{W0}$, C_P y $C_T = 0$

matriz aumentada con condiciones iniciales (C.I.).

$$\left[\begin{array}{cccc} -5.1981448E - 10 & -0.0001372 & 0.000015303 & 1.0E - 10 \\ 0.410783180 & 0.24257136 & 0.242535625 & 0 \\ -0.911733063 & 0.970146055 & 0.9701425000 & 0 \end{array} \right]$$

Matriz reducida por renglón de Gauss- Jordan.

$$\left[\begin{array}{cccc} 1 & 1.217706E - 16 & -4.897862E - 12 & -5.28368E - 10 \\ 0 & 1 & -4.602959E - 12 & -6.55493E - 7 \\ 0 & 0 & 1 & 6.5509600E - 7 \end{array} \right]$$

De la matriz anterior obtenemos los valores de las constantes de integración (β_1 , β_2 y β_3);

$$\beta_1 = -5.28369 \times 10^{-10} \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$$

$$\beta_2 = -6.55494 \times 10^{-7} \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$$

$$\beta_3 = 6.55000 \times 10^{-7} \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$$

al conocer los valores de las constantes de integración se puede escribir el sistema de ecuaciones algebraicas que modelan el proceso de transferencia de la molécula contaminante a través de las diversas fases que forman el DMSP;

$$\begin{aligned} C_W &= 2.747 \times 10^{-19} e^{-11251.8t} + 8.997 \times 10^{-11} e^{-0.250805t} + 1.0 \times 10^{-11} e^{-3.85450E-7t} \\ C_P &= -2.17 \times 10^{-10} e^{-11251.8t} - 1.5897 \times 10^{-7} e^{-0.250805t} + 1.59 \times 10^{-7} e^{-3.85450E-7t} \\ C_T &= 4.82 \times 10^{-10} e^{-11251.8t} - 6.35920 \times 10^{-7} e^{-0.250805t} + 6.36 \times 10^{-7} e^{-3.85450E-7t} \end{aligned}$$

Si se dan valores a la variable independiente (t), y graficamos los datos, se obtienen las curvas que representan el perfil de concentraciones de cada sección; para fines de comparación graficaremos los cofactores de concentración de cada compartimento, el cofactor lo definimos como;

$$C C_j = \frac{C_j}{C_W}$$

Para cada tiempo (días), hasta que el sistema alcance el estado estacionario, donde j representa cada sección del dispositivo de membrana semipermeable (DMSP), exceptuando al referente de la concentración del agua C_w , ya que por definición su valor a cada tiempo sería 1, C_{SPMD} es la masa contenida en la trioleína más el polietileno expresada en (g/cm^3). Es importante remarcar que los cofactores de concentración son adimensionales.

Es importante observar que el método matricial de valores y vectores propios transforma las ecuaciones diferenciales a ecuaciones algebraicas de fácil manejo.

La figura 13 compara los datos experimentales contra los datos obtenidos a partir del modelo matemático; se observan similitudes entre la gráficas A y B, si se analiza la gráfica C, esta compara los máximos y mínimos del error experimental contra los datos obtenidos por el modelo matemático, el intervalo de tiempo comprendido de 8 a 18 días, muestra una desviación del proceso modelado matemáticamente con respecto al proceso experimental; esto puede ser explicado desde el punto de vista físico como **la acción de la biopelícula sobre el proceso de transferencia del contaminante**, ya que el modelo teórico tiende en este espacio de tiempo a dar mayores valores de concentración del contaminante en las fases de polietileno y trioleína que las obtenidas experimentalmente; esto puede verse desde el punto de vista de tiempos, es decir, el modelo matemático calcula un menor tiempo para que el sistema llegue al estado estacionario que el requerido por el proceso experimental, la diferencia de tiempos es de aproximadamente 2 días. Podemos inferir entonces que **la presencia de la biopelícula en el sistema físico retarda el tiempo para que el sistema llegue al estado estacionario.**

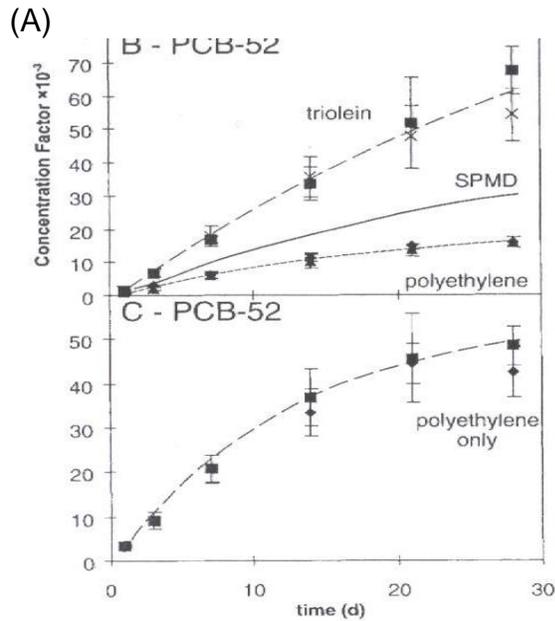
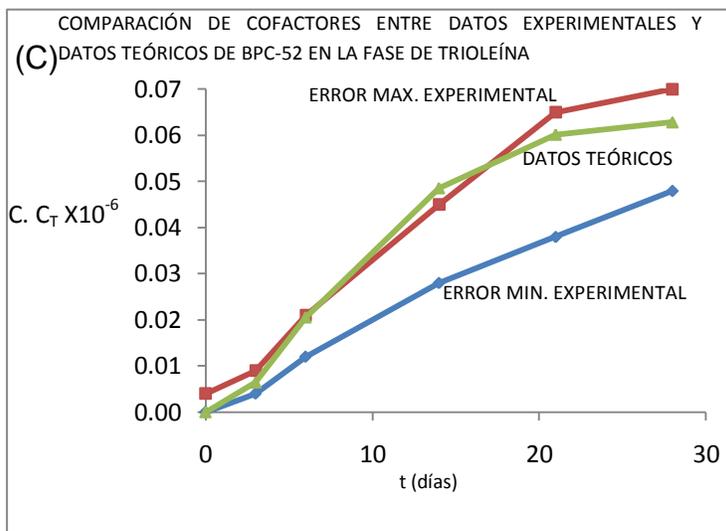
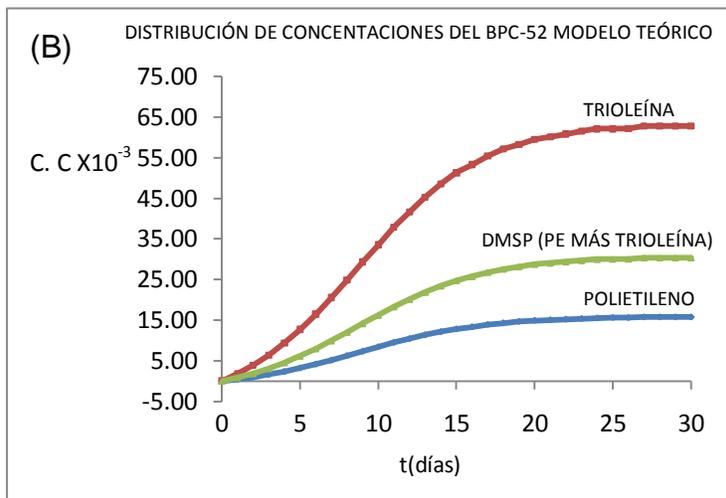


Figura 13. A) Cofactores de concentración experimentales del contaminante en las fases conformadas por la trioleína, polietileno y DMSP para el BPC-52 tomados de referencia [4], B) valores de los cofactores de concentración del contaminante en las fases de trioleína, polietileno y DMSP (datos teóricos). C) comparación de los máximos y mínimos de los datos experimentales contra los datos teóricos para la concentración del contaminante en la trioleína.



CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1 Coeficientes de partición

Es importante tomar la siguiente definición, ya que es una de las consideraciones para establecer el movimiento que siguen las partículas del contaminante dentro del sistema de estudio y es importante establecer [7].

Movimiento browniano; Si las moléculas son muy pequeñas se produce el movimiento browniano. Este es un movimiento al azar comunicado a las partículas por las colisiones de las mismas con las moléculas del fluido que las rodea. Este efecto llega a ser apreciable para un tamaño de partícula de 2 o 3 micrómetros y predomina sobre la fuerza de gravedad para un tamaño de partícula inferior a 0.1 micrones. El movimiento al azar de partículas tiende a eliminar el efecto de la gravedad (fuerza de gravedad), de forma que no tiene lugar el proceso de sedimentación. Aplicando una fuerza centrífuga se disminuye el efecto relativo del movimiento browniano.

Cualquier molécula con un tamaño menor, al espacio libre que se obtiene de las distancias entre moléculas que constituyen la película polimérica (polietileno de baja densidad), es capaz de entrar al interior de ésta (se considera una película polimérica homogénea), desde la fase acuosa, por adsorción, ver figura 14. En este proceso de estudio se da un transporte difusivo de la partícula por la existencia de un gradiente de concentraciones. En el interior de la matriz polimérica se forma una mezcla termodinámicamente estable. Su concentración está bien definida y determinada por la actividad de la molécula del contaminante en la fase acuosa. Las moléculas del contaminante contenidas en la matriz polimérica (polietileno), ahora son capaces de distribuirse siguiendo movimientos brownianos. Las moléculas del contaminante homogéneamente distribuidas en la matriz polimérica, considerando difusión en una sola dirección tienden a difundirse y alcanzar una segunda fase externa, en este trabajo la segunda fase externa está constituida por una zona lípida (trioleína), bajo esta descripción la matriz polimérica (PEBD), es una fase que cumple 2 funciones:

- Ser un medio de separación entre 2 fases, en la cual la molécula del contaminante pasa de la fase acuosa a la fase constituida por la trioleína, ver figura 14.
- Puede servir como estructura de acumulación del contaminante.

Si se toma la primera ley de Fick

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

Se considera flux en una sola direcció, la ec. (1) se transforma en;

$$J = -D \frac{dC}{dX} \quad (2)$$

Donde J es el flux de las partículas expresado en ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$), **si se multiplica J por el área de contacto (superficie de contacto) obtenemos el flujo total de las partículas (mol s^{-1})**, D es el coeficiente de difusión de masa de la partícula en ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), el término $\frac{dC}{dX}$ representa el cambio de concentración en la dirección X (trayectoria de difusión de la molécula), este ultimo término esta expresado en unidades de (mol m^{-4})

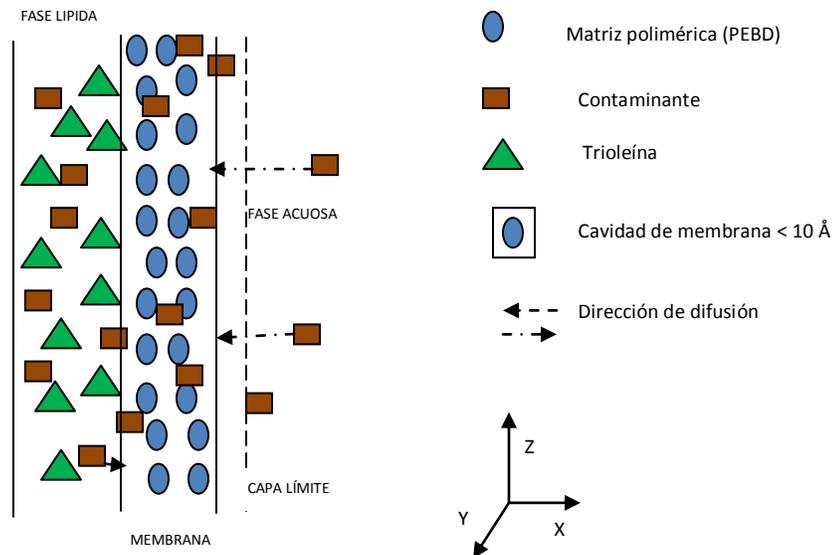


Figura 14. Trayectoria de la molécula del contaminante desde una fase acuosa (primera fase), a través de una matriz polimérica constituida por polietileno de baja densidad (PEBD) hasta una fase lipídica (segunda fase)

Para determinar el flux de las partículas en las superficies (de acuerdo a la figura 15, existen dos superficies de contacto) de la matriz polimérica, en su trayectoria de una primera fase a una segunda fase y tomando las siguientes consideraciones [35, 28];

1. Las concentraciones en la interfase agua-polietileno y polietileno-trioleína deben ser uniformes.
2. El equilibrio de partición de la partícula de la primera fase externa (fase acuosa) a la matriz polimérica y el equilibrio de partición de la matriz polimérica a la segunda fase (fase lipídica) deben ser mantenidas, así que las

barreras de energía libre que oponen resistencia a la entrada y salida de la partícula son despreciables.

3. Los coeficientes de partición de la partícula difundida a través de las superficies de contacto debe ser independiente de la concentración de las fases externas.
4. El coeficiente de difusión de masa en la membrana debe ser independiente de la concentración en la membrana.

Bajo el sistema de la figura 15, que ejemplifica la trayectoria difusiva de las moléculas en el sistema de estudio.

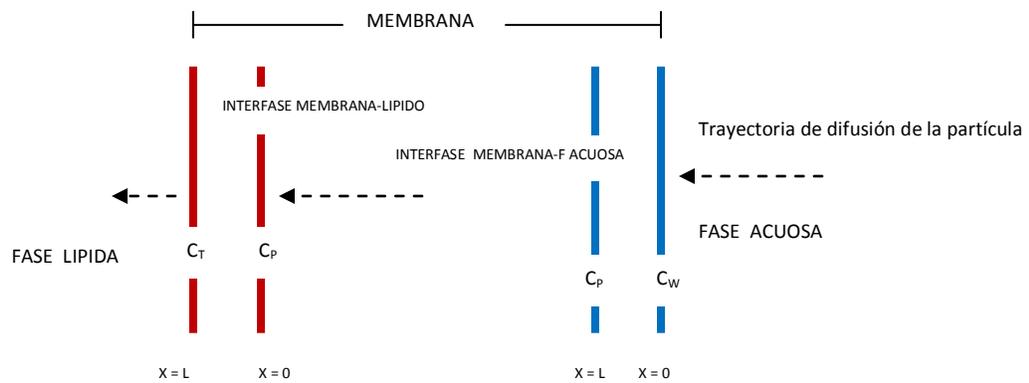


Figura 15. Esquema de difusión de las partículas a través de las superficies de contacto de la matriz polimérica (trayectoria de difusión en una sola dirección)

y aplicando la ec. (2) en el sistema esquematizado por la figura 15, integrando para la difusión en cada área o superficie de contacto obtenemos;

$$\int_{X=0}^{X=L} J_{WP} dx = \int_{C_W}^{C_P} -D_{WP} dC$$

$$\int_{X=0}^{X=L} J_{PT} dx = \int_{C_P}^{C_T} -D_{PT} dC$$

Donde J_{WP} , J_{PT} son los flux del contaminante de la fase acuosa-polietileno y polietileno-trioleína respectivamente. D_{WP} y D_{PT} es el coeficiente de difusión de masa del contaminante de la fase acuosa-polietileno y polietileno-trioleína. Este par de ecuaciones no considera la barrera que implica el cambio del medio donde se difunde la partícula (fase acuosa-polietileno y polietileno-trioleína), por lo que se introduce un término que cuantifica este fenómeno, este término es llamado **coeficiente de partición** y representa físicamente la relación que guarda la concentración de la molécula en una fase con respecto a la

concentración de la fase adyacente; al introducir este último término y considerar a D , J y K constantes (coeficiente de difusión de masa, flux y coeficiente de partición), el par de ecuaciones anteriores queda como;

$$J_{WP} \int_{X=0}^{X=L} dx = -D_{WP} K_{PW} \int_{C_W}^{C_P} dC \quad (3)$$

$$J_{PT} \int_{X=0}^{X=L} dx = -D_{PT} K_{TP} \int_{C_P}^{C_T} dC \quad (4)$$

Al integrar las ec. (3) y (4), obtenemos;

$$J_{WP} = (D_{WP} K_{PW} (C_W - C_P)) / L \quad (5)$$

$$J_{PT} = (D_{PT} K_{TP} (C_P - C_T)) / L \quad (6)$$

Donde J_{WP} y J_{PT} representan el flux de la fase acuosa-polietileno y del polietileno-fase lípida (trioleína), D_{WP} y D_{PT} son los coeficientes de difusión de masa de la fase acuosa-polietileno y del polietileno-fase lípida respectivamente ($\text{cm}^2/\text{día}$), K_{PW} y K_{TP} representan los coeficientes de partición del polietileno-fase acuosa y trioleína-polietileno (adimensionales) y C_W , C_P , C_T son las concentraciones del contaminante en la fase acuosa, polietileno y trioleína (g/cm^3), L es el espesor de la superficie de contacto entre las fases adyacentes fase acuosa-polietileno y polietileno-trioleína de la membrana semipermeable (cm). **Es importante remarcar que se consideran homogéneas las concentraciones en cada una de las fases**

Los coeficientes de partición al estado estacionario pueden ser expresados como;

$$K_{PW} = C_P / C_W$$

$$K_{TP} = C_T / C_P$$

En este par de ecuaciones que representan a los coeficientes de partición al estado estacionario, se puede observar la relación que existe entre las concentraciones de capas adyacentes. Además en su trayectoria de difusión la partícula, pasa de un medio a otro medio (cambio del medio en el cual la partícula se difunde). El dispositivo (DMSP) de estudio de este trabajo consta de dos coeficientes de partición (K_{PW} y K_{TP}), a continuación se analizarán los efectos que presenta el proceso de difusión del contaminante en el dispositivo de membrana semipermeable (DMSP), como resultado de la variación de los coeficientes de partición.

1. Variación del coeficiente de partición polietileno-agua (K_{PW})

Cuando no se conocen los valores de K_{WP} (coeficiente de partición polietileno-agua), pero se conoce el valor de K_{OW} (coeficiente de partición octanol-agua), podemos utilizar la correlación descrita en la ref. [7], esta relaciona K_{OW} con el coeficiente de partición del polietileno-agua (K_{PW}); la correlación es una simple regresión ya que K_{PW} no depende de flujos, estancamiento de las moléculas del contaminante debido a la formación de biopelícula sobre la superficie del polietileno y en el caso de el DMSP a variaciones de temperatura con intervalos de 2 a 30 °C

$$\log K_{PW} = -0.1618(\log K_{OW})^2 + 2.321\log K_{OW} + a_0$$

Donde el término;

$a_0 = -2.61$ para componentes no polares

$a_0 = -3.20$ para pesticidas moderadamente polares

En la figura 16 se encuentran graficados los resultados obtenidos a partir del modelado teórico a valores de $\log K_{PW}$ (coeficiente de partición polietileno-agua) de 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5 y 7.5 (**estos valores son determinados en función de los intervalos de trabajo experimentales que son mencionados en la bibliografía consultada [1, 2, 3, 4, 7]**). Las líneas en la gráfica describen el comportamiento que sigue el sistema a la variación de K_{WP}

Los cofactores de concentración de la molécula en el polietileno y la trioleína, están calculados a partir de sus relaciones con la concentración de la molécula en la fase acuosa de acuerdo a las fórmulas siguientes;

$$C C_P = \frac{C_p}{C_w}$$

$$C C_T = \frac{C_T}{C_w}$$

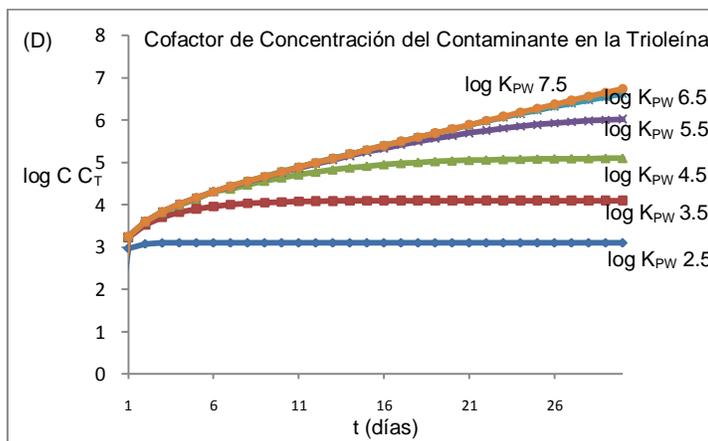
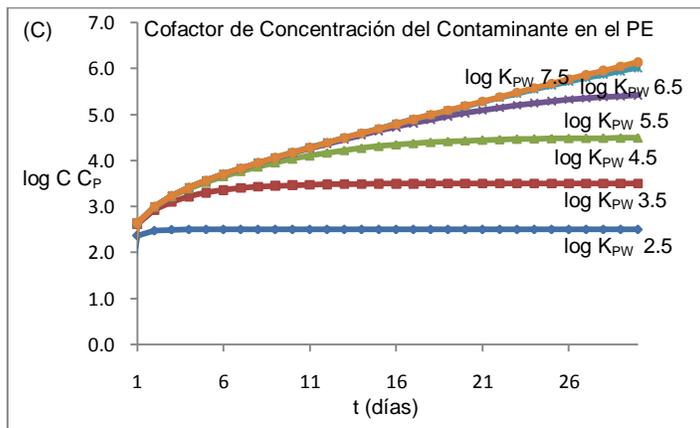
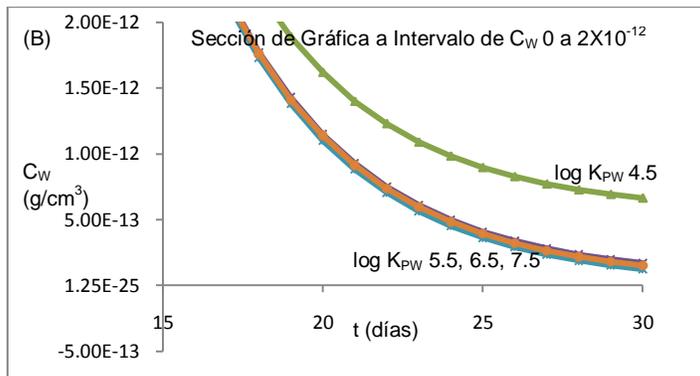
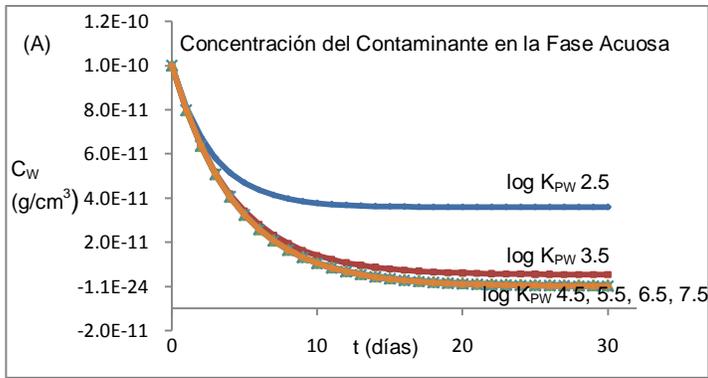


Figura 16. (A) Describe la variación de la concentración del contaminante en la fase acuosa para los valores de $\log K_{PW}$ 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5 y 7.5. (B) Sección de la gráfica (A) intervalo de tiempo de 15 a 30 días y valores de concentración de 0 a $2 \times 10^{-12} g/cm^3$. (C) describe la variación de los cofactores de concentración del contaminante en el polietileno para los valores de $\log K_{PW}$ 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5 y 7.5. (D) describe la variación de los cofactores de concentración del contaminante en la trioleína para los valores de $\log K_{PW}$ 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5 y 7.5. En las graficas se toman valores logarítmicos para poder comparar los cofactores obtenidos a partir de cada K_{PW} (coeficiente de partición polietileno-agua) ya que se comparan valores con orden de magnitud de 10^2 hasta 10^6

La concentración de la membrana C_{SPMD} es la cantidad de materia de la molécula contaminante contenida en el polietileno más la trioleína por unidad de volumen (polietileno más trioleína) y está calculada a partir de la siguiente ecuación;

$$C_{SPMD} = (C_P V_P + C_T V_T) / (V_P + V_T)$$

Donde V_P , V_T son los volúmenes del polietileno y trioleína expresados en (cm^3).

Si se analizan las gráficas podemos ver que conforme se incrementa el valor de K_{PW} la concentración del contaminante en la fase acuosa C_W disminuye y las curvas se van acercando unas a otras. Se observa además un efecto sobre los tiempos en los cuales el sistema llega al estado estacionario; para valores $\log K_{PW} < 3.5$, los tiempos son menores a 21 días, mientras que para valores de $\log K_{PW} > 3.5$, los tiempos son parecidos y aproximados a 28 días, en la Figura 17, se encuentran tabulados los valores de K_{WP} y K_{PT} a los diferentes valores de $\log K_{PW}$, entonces a pesar de considerar que la velocidad del proceso está controlada por los valores de los coeficientes de transferencia de masa (K_{WP} y K_{PT}), en realidad la velocidad del sistema está dada por las interacciones tanto de coeficientes de partición polietileno-agua (en mucho menor grado) como de los coeficientes de transferencia de masa, esto solo en el intervalo de $\log K_{PW} < 3.5$, análisis que será complementado en secciones posteriores de éste trabajo.

$\log K_{WP}$	t (días)	K_{WP}	K_{PT}	Control de la Vel. de Proceso
2.5	<21	2256.50	291.6	K_{PT}
3.5	<21	2256.50	2916.0	K_{WP}
4.5	>28	2256.50	29160.0	K_{WP}
5.5	>28	2256.50	21600.0	K_{WP}
6.5	>28	2256.50	2916000.0	K_{WP}
7.5	>28	2256.50	29160000.0	K_{WP}

Figura 17. Valores tabulados de K_{WP} , K_{PT} y t (días) donde t es el tiempo que el sistema tarda en llegar al estado estacionario (velocidad del proceso), obtenidos a partir de los valores de $\log K_{WP}$

Para las gráficas (C) y (D) donde se describe el comportamiento de la concentración del contaminante en el polietileno y la trioleína, a través de sus cofactores, se observa que conforme incrementa el valor de K_{PW} los valores de los cofactores aumentan, infiriendo que conforme se incrementa K_{PW} , las concentraciones del contaminante en el polietileno y la trioleína tienden a aumentar. Se observa el mismo comportamiento de las curvas y de la velocidad del proceso que el caso anterior, ya que se tienen los mismos fundamentos. Conforme en lo anteriormente descrito podemos establecer lo siguiente:

1. La variación de concentraciones del contaminante en la fase acuosa, polietileno y la trioleína está directamente relacionada con la variación de K_{PW} (conforme incrementa K_{PW} , decrece C_W e incrementan C_P y C_T), es importante recordar que los cofactores están calculados como la relación de la concentración del contaminante en cada sección polietileno, trioleína y la concentración del contaminante en la fase acuosa.
2. Conforme aumenta K_{PW} hasta valores cercanos a $\log K_{PW} = 7.5$, las curvas se van acercando (disminuyendo la distancia entre curvas consecutivas), esto indica físicamente el nivel de saturación de la sección de polietileno y trioleína (máxima cantidad que estas secciones pueden aceptar del contaminante que se desea separar de la fase acuosa)
3. Se demuestra que a mayores valores de K_{PW} tendremos una mayor disposición de las fases de polietileno y trioleína para aceptar las partículas del contaminante, limitadas sólo por los niveles de saturación de dichas fases.

Si se analizan las gráficas se observa que las curvas a diversos valores de K_{PW} (coeficiente de partición polietileno- agua), se tienen diversos tiempos a los cuales el sistema llega al estado estacionario intervalos de valores de $\log K_{PW} < 3.5$; para entender este fenómeno se observan los siguientes puntos:

- El coeficiente de transferencia de masa del polietileno-trioleína k_{PT} , está calculado a partir de la ecuación (2) del capítulo 2;

$$K_{PT} = \frac{D_p K_{pw}}{\delta_p} A_p$$

Donde; K_{PT} es el coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína dado en ($\text{cm}^3/\text{día}$), D_p es el coeficiente de difusión de masa de la molécula contaminante en la fase del polietileno ($\text{cm}^2/\text{día}$), δ_p es el espesor de la película de polietileno (cm), A_p es el área de contacto entre el polietileno y la trioleína (cm^2) y K_{PW} es el coeficiente de partición polietileno-agua (adimensional), entonces el coeficiente de transferencia de masa del polietileno-trioleína (K_{PT}) está directamente relacionada con el coeficiente de partición polietileno-agua (K_{PW})

- La rapidez a la cual llega el sistema al estado estacionario (velocidad de proceso) está controlada por la constantes de transferencia de masa con el menor valor (comparando K_{WP} y K_{PT})

Al observar los valores tabulados en la figura No 17 y considerando los argumentos anteriores se aseverar lo siguiente:

1. El proceso llega al estado estacionario a $t < 21$ días para valores de $\log K_{PW} < 3.5$, ya que el proceso se encuentra controlado por el coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína (K_{PT}), por ser menor su valor que el valor del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno (K_{WP}), ver figura 17, en este intervalo de valores de K_{PW} , como la velocidad del proceso está controlada por el valor de K_{PT} , pero este a su vez está regulado por K_{PW} , se forma una competencia entre la velocidad de difusión del contaminante y los niveles de aceptación que tienen las fases de polietileno y trioleína para aceptar las moléculas del contaminante, se establece entonces que realmente la velocidad del sistema estará regulada tanto por los valores de K_{PT} como por los valores de K_{PW} , para el intervalo de valores de $\log K_{PW} < 3.5$
2. Para valores de $\log K_{PW} > 3.5$, el proceso llega a estado estacionario a $t > 28$ días, en esta intervalo de valores de $\log K_{PW}$, la velocidad del proceso está controlada por el valor del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno (K_{WP}), ya que este valor es menor que el valor del coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína (K_{PT}), ver figura 17, el valor de K_{WP} , es prácticamente independiente de K_{PW} , por lo que la velocidad del proceso en este intervalo de valores es independiente del valor del coeficiente de partición polietileno-agua K_{PW} .
3. Si consideramos el efecto que tiene el coeficiente de partición polietileno-agua K_{PW} en la velocidad del proceso contra el efecto que causa la variación de los valores del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno K_{WP} se puede observar que, comparativamente, es de menor impacto, este fenómeno se observara más claramente en las siguientes secciones.

2. Variación del coeficiente de partición trioleína polietileno (K_{TP})

En el apartado anterior se discutió el comportamiento del sistema ante variaciones del coeficiente de partición polietileno-agua (K_{PW}); pero este análisis no involucra la relación que guarda la fase del polietileno con la fase de la trioleína, ni las consecuencias que se obtendrían por una variación de K_{TP} (coeficiente de partición trioleína-polietileno) dentro del sistema. Ahora en esta sección estarán fijos los valor del coeficiente de partición polietileno-agua K_{PW} y los coeficientes de transferencia de masa k_{WP} y k_{PT} (se tomaran los valores experimentales del

capítulo 2) y se darán valores a K_{TP} (coeficiente de partición trioleína- polietileno) de 2, 4, 5, 6, 7, 8 y 9, estos valores son establecidos en relación al único valor reportado en la literatura consultada, el cual es un valor de 4 [1,2,3,4], se dan más valores hacia arriba (>4), ya que es de mayor interés obtener mejores concentraciones del contaminante en la fase conformada por la trioleína, ver cálculo del coeficiente de partición trioleína-polietileno página 47. **Este tipo de tratamiento del sistema es nuevo dentro del análisis del comportamiento de las moléculas, que pueden ser estudiadas a partir de este tipo de dispositivo (DMSP), ver capítulo 1 y 2, ya que prácticamente toda la literatura relacionada con este tema considera sólo relaciones de partición agua-polietileno, enfocándose en los fenómenos de transferencia entre la fase acuosa y la fase del polietileno. Se considera a las fases del polietileno y la trioleína como una sola fase, manejando esta última como la fase del dispositivo (DMSP)**

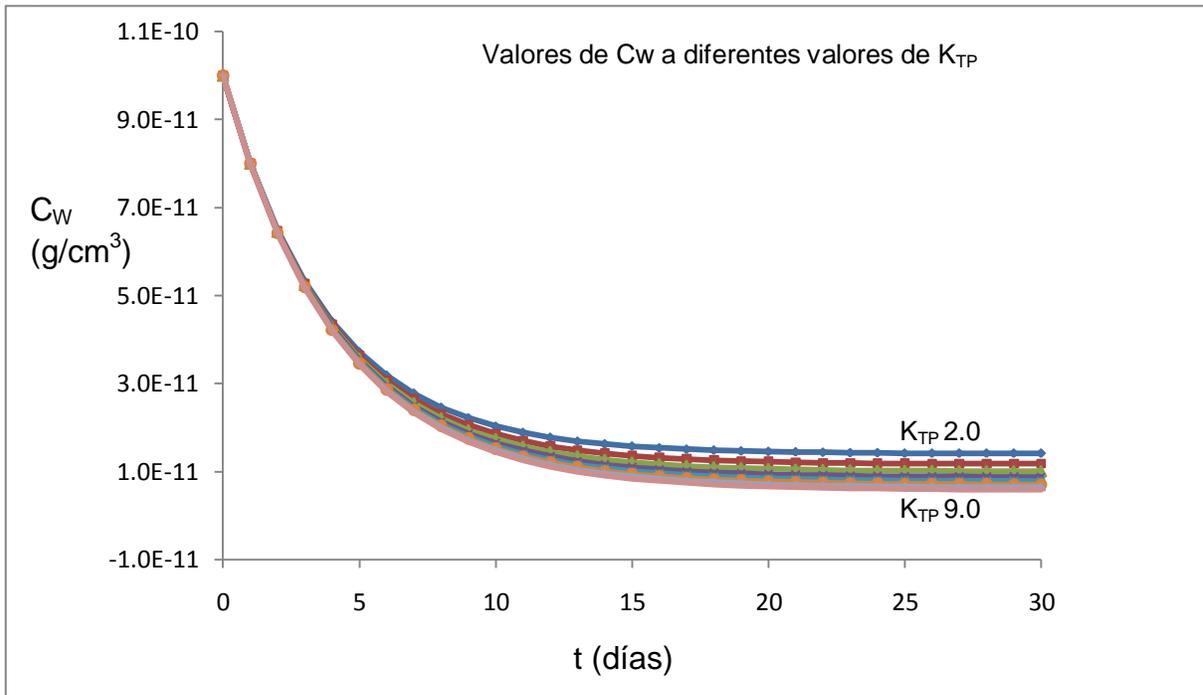
Para seguir un orden lógico y analizar los impactos que ocasiona en el sistema una variación en el valor de K_{TP} , se dividirá en 4 secciones:

- **Efecto sobre los valores de concentración del contaminante en la fase acuosa (C_w)**

Al observar las gráficas de la figura 18, se observa que la concentración del contaminante en la fase acuosa C_w , disminuye conforme se incrementa el valor del coeficiente de partición trioleína-polietileno K_{TP} , esto desde el punto de vista físico, es un incremento de la capacidad de acumulación del contaminante por parte de la fase lípida (trioleína). En otras palabras, en el proceso se presenta una mayor migración del contaminante contenido en la fase acuosa hacia la fase conformada por la trioleína. En la gráfica B se observa el mismo fenómeno que en el apartado anterior conforme existe un incremento de K_{PT} . Las curvas se van acercando una con respecto a la otra, esto significa que la fase conformada por la trioleína es un contenedor finito y tiende a llegar a un estado de saturación.

La velocidad del proceso está regida en mayor parte por el valor de K_{WP} al ser este el proceso más lento. Este último análisis queda demostrado si observamos que los tiempos a los cuales el sistema llega a estado estacionario para cada curva que describen a los distintos valores de K_{TP} son parecidos $23 < t < 30$ días. Las pequeñas diferencias en las velocidades del sistema entre cada valor de K_{TP} , están dadas por la aportación de este coeficiente de partición. Las cuales para fines prácticos pueden ser despreciadas.

(A)



(B)

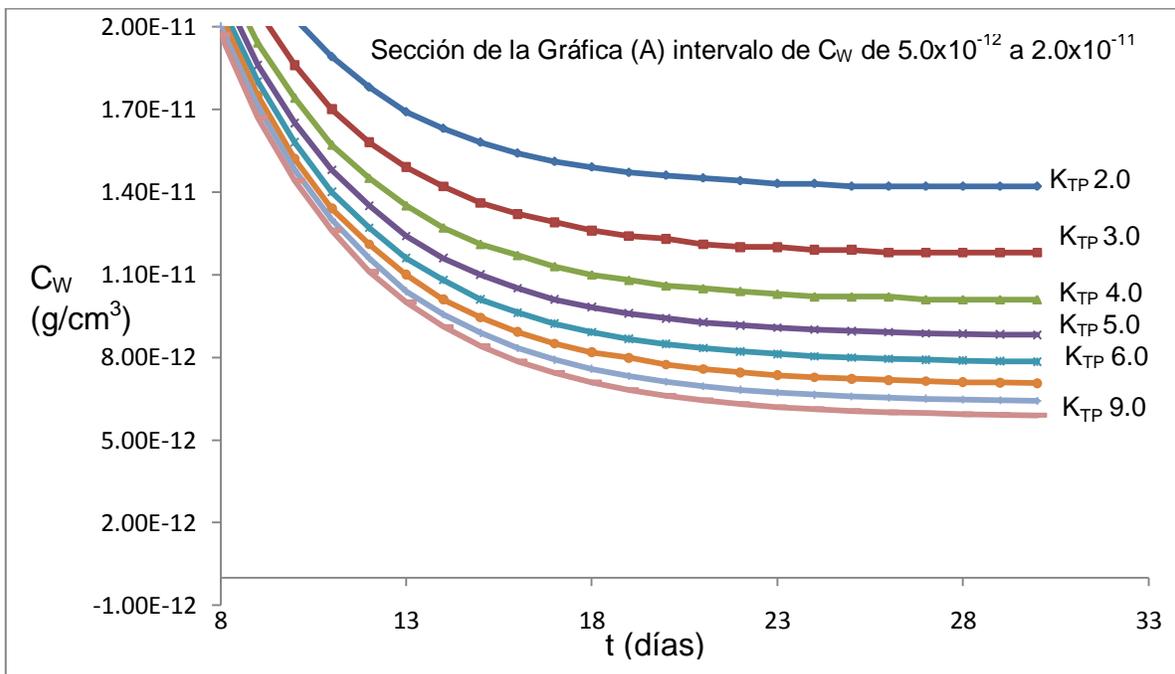


Figura 18. (A) Datos de concentración del soluto en la fase acuosa (C_w) a valores de K_{TP} desde un tiempo $0 < t < 30$ días, (B) sección de la gráfica A en un intervalo de tiempo $8 < t < 30$ días

- Efecto sobre los valores de concentración del contaminante en la fase del polietileno (C_P)

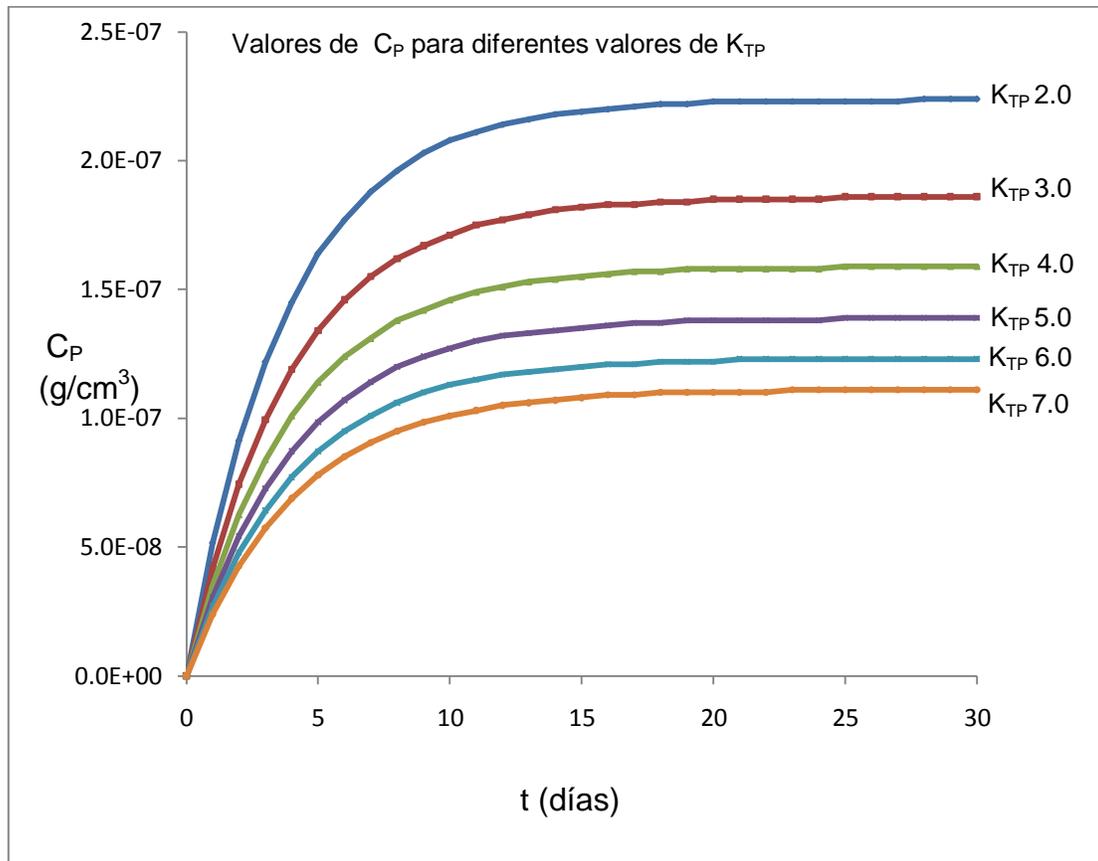


Figura 19. Valores de concentración del contaminante en la fase del polietileno para valores de K_{TP} 2, 3, 4, 5, 6 y 7

La figura 19, describe la acumulación del contaminante dentro de la fase del polietileno C_P . Se puede observar en esta gráfica que conforme existen incrementos del valor del coeficiente de partición trioleína-polietileno K_{TP} , la concentración del contaminante en la fase del polietileno C_P va disminuyendo al comparar las curvas formadas por los diferentes valores del coeficiente de partición trioleína-polietileno K_{TP} , si disminuye también la concentración del contaminante en la fase acuosa C_W . La pregunta lógica es dónde se está acumulando el contaminante, la respuesta se obtiene al analizar el comportamiento que tiene la fase conformada por la trioleína. Entonces como se comprobara en la sección siguiente la concentración del contaminante en la trioleína C_T , aumenta conforme incrementa el valor del coeficiente de partición trioleína-polietileno.

Al analizar la gráfica de la figura 19, se observa que conforme aumenta el valor de K_{TP} , representadas por las curvas, éstas se van acercando una con respecto a la otra, lo que reafirma que tanto la fase del polietileno como la trioleína son depósitos finitos que tienden a un nivel máximo de saturación.

La velocidad del proceso representado por los tiempos en los cuales cada curva llega al estado estacionario son parecidos entre si $15 < t < 18$ días; esto es lógico ya que el proceso está controlado por la constante de transferencia de masa del agua-polietileno K_{WP} , para todas las curvas de la gráfica, ver figura 19. La diferencia del tiempo en el cual se llega al estado estacionario en la fase constituida por la matriz polimérica (polietileno), con respecto a la fase acuosa y trioleína, intervalo de $24 < t < 30$ días, se puede explicar estableciendo que la fase que conforma el polietileno llega primero a estado estacionario que las otras dos fases y a partir de este estado (no se modifica su valor de concentración C_P) solo sirve como medio de migración de las moléculas del contaminante, entre la fase acuosa y la fase de la trioleína, hasta que estas últimas alcanzan el estado estacionario (equilibrio).

- **Efecto sobre los valores de concentración del contaminante en la fase de la trioleína (C_T)**

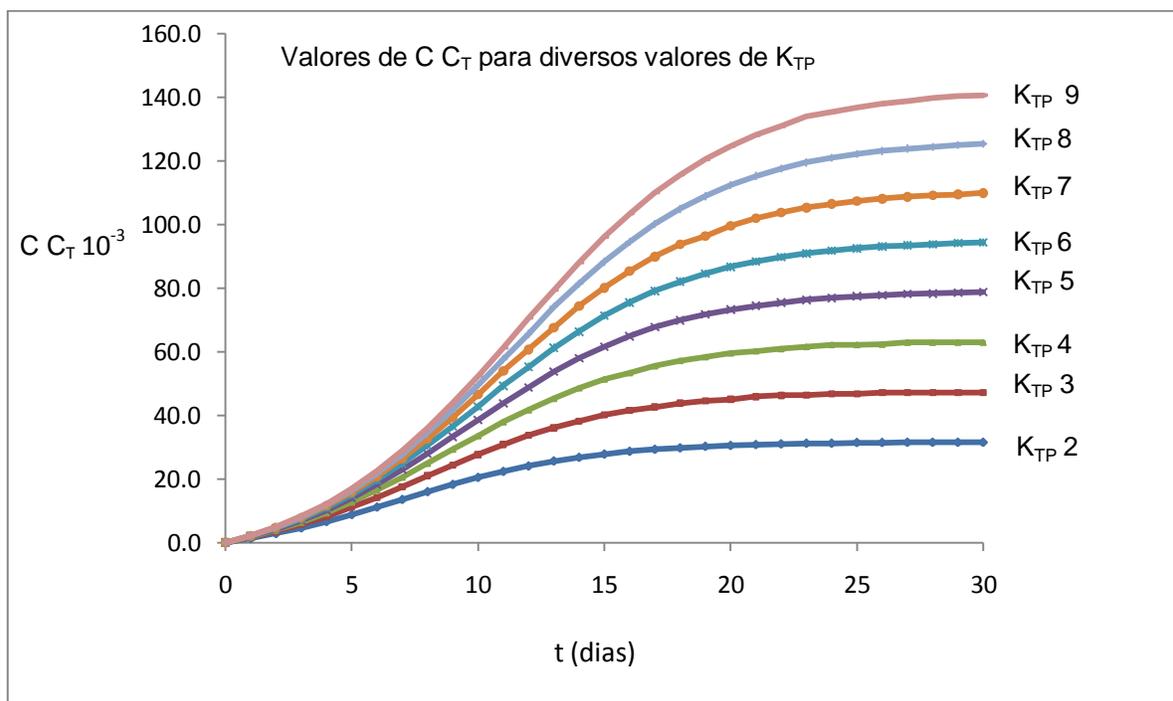


Figura 20. Curvas de cofactores de concentración del contaminante en la trioleína C_T a valores de K_{TP} de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9

La gráfica en la figura 20 muestra que la concentración del contaminante en la trioleína (C_T) se incrementa con respecto al aumento en los valores del coeficiente de partición de la trioleína-polietileno K_{TP} . Comparando las gráficas de las figuras 18, 19 y 20, se establece el comportamiento de acumulación del contaminante en las diferentes fases que componen el sistema (acuoso, polietileno y trioleína), a incrementos del coeficiente de partición trioleína-polietileno (K_{TP}), C_W y C_P disminuyen, mientras que C_T incrementa.

La velocidad del proceso para las curvas en la gráfica de la figura 20 a diversos valores de K_{TP} son valores parecidos $t > 23$ días, lo cual indica que la velocidad del proceso esta controlada por el coeficiente de transferencia de masa del agua-polietileno K_{WP} .

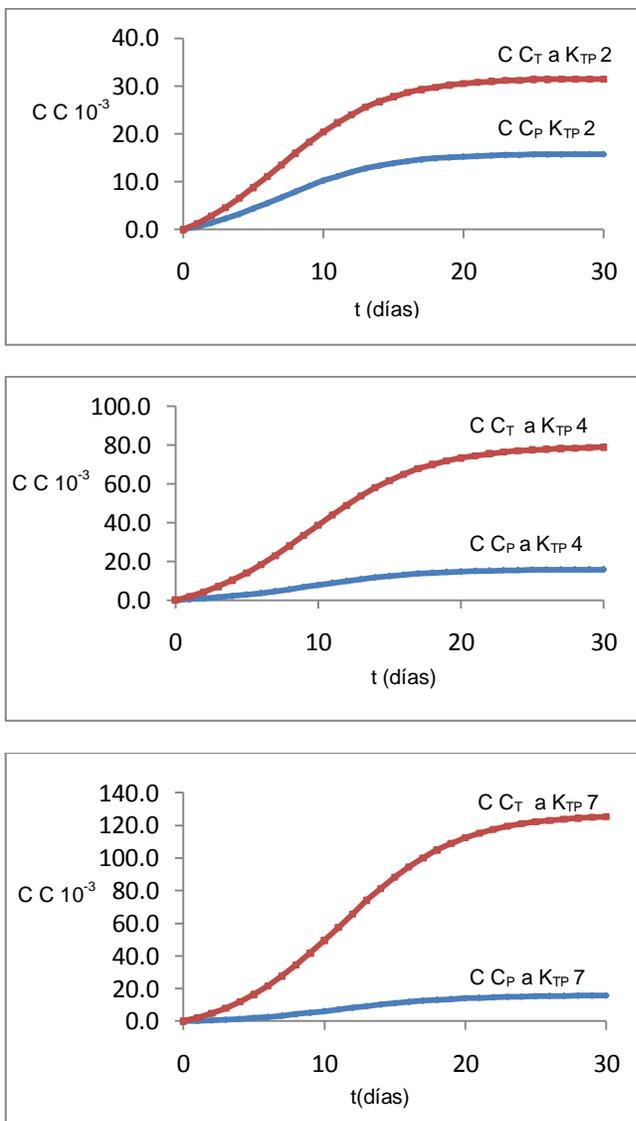


Figura 21. Gráficas comparativas de C_P y C_T a diferentes valores de K_{TP}

Al analizar las gráficas de la figura 21, se observa que conforme se incrementa K_{TP} aumenta la diferencia entre los valores de concentración del contaminante en el polietileno C_P y la concentración del contaminante en la trioleína C_T , esto es lógico ya que el coeficiente de partición de trioleína-polietileno K_{TP} está definido como la relación de ambas concentraciones (C_T/C_P) al estado estacionario. Quedando demostrado que conforme se incrementa el valor de K_{TP} , la concentración del contaminante en el polietileno C_P disminuye y la concentración del soluto en la trioleína C_T se incrementa.

Coeficientes de transferencia de masa k_{WP} (agua-polietileno) y k_{PT} (polietileno-trioleína).

1. Variación del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno (k_{WP})

En esta sección se analizará el comportamiento que presenta el sistema ante diferentes valores del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno k_{WP} . Se fijan los valores del coeficiente de partición polietileno-agua K_{PW} , trioleína-polietileno K_{TP} y el coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína k_{TP} , se tomarán los valores experimentales descritos en el capítulo 2.

El cálculo del coeficiente de transferencia de masa del agua-polietileno k_{WP} , es obtenido a partir de la siguiente formula:

$$K_{WP} = \frac{D_W}{\delta_W} A_P \quad (7)$$

Donde D_W es el coeficiente de difusión de masa del contaminante en la fase acuosa ($\text{cm}^2/\text{día}$), δ_W es el espesor de la capa limite de la fase acuosa (cm) y A_P es el área de contacto entre la superficie de la capa límite de la fase acuosa y la matriz polimérica (polietileno, cm^2). La variación del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno k_{WP} , se dará en función del espesor de película de la capa límite en la fase acuosa δ_W ya que esta variable es resultado de las condiciones y características del sistema de estudio, además que es una propiedad que puede ser modificada mediante cambios en las condiciones del proceso. En la figura 22, se observan los valores de k_{WP} , para diversos valores de δ_W , calculados a partir de la ecuación (7).

Datos experimentales [1, 2, 3, 4]

$$D_W = 0.389 \text{ cm}^2/\text{día}$$

$$A_P = 232.15 \text{ cm}^2$$

$$K_{PW} = 15848.93$$

$$K_{TP} = 4$$

$$K_{PT} = 14615.819 \text{ cm}^3/\text{día}$$

Cálculo del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno a diversos valores de espesor de película de agua δ_w , obtenidos a partir de la ec. 7.

δ_w (cm)	K_{WP} (cm ³ /día)
0.001	90259.92
0.005	18051.98
0.01	9025.99
0.02	4513.00
0.03	3008.66
0.04	2256.50
0.05	1805.20
0.06	1504.33

Figura 22. Valores del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno (k_{WP}) a diferentes valores de espesor de película de la capa limite (δ_w)

- Efecto sobre los valores de concentración del contaminante en la fase acuosa (C_w).

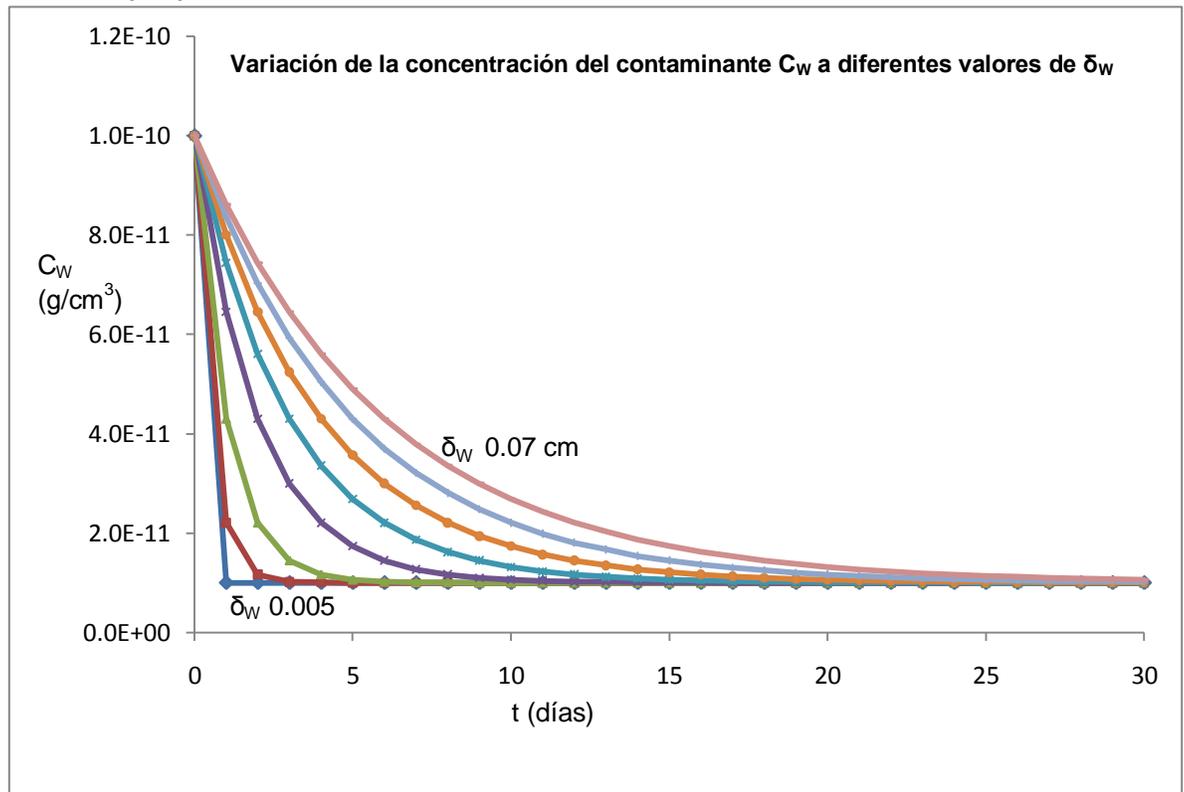


Figura 23. Curvas de concentración del contaminante en la fase acuosa C_w para valores de espesor de película δ_w de 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 y 0.07 cm en la fase acuosa.

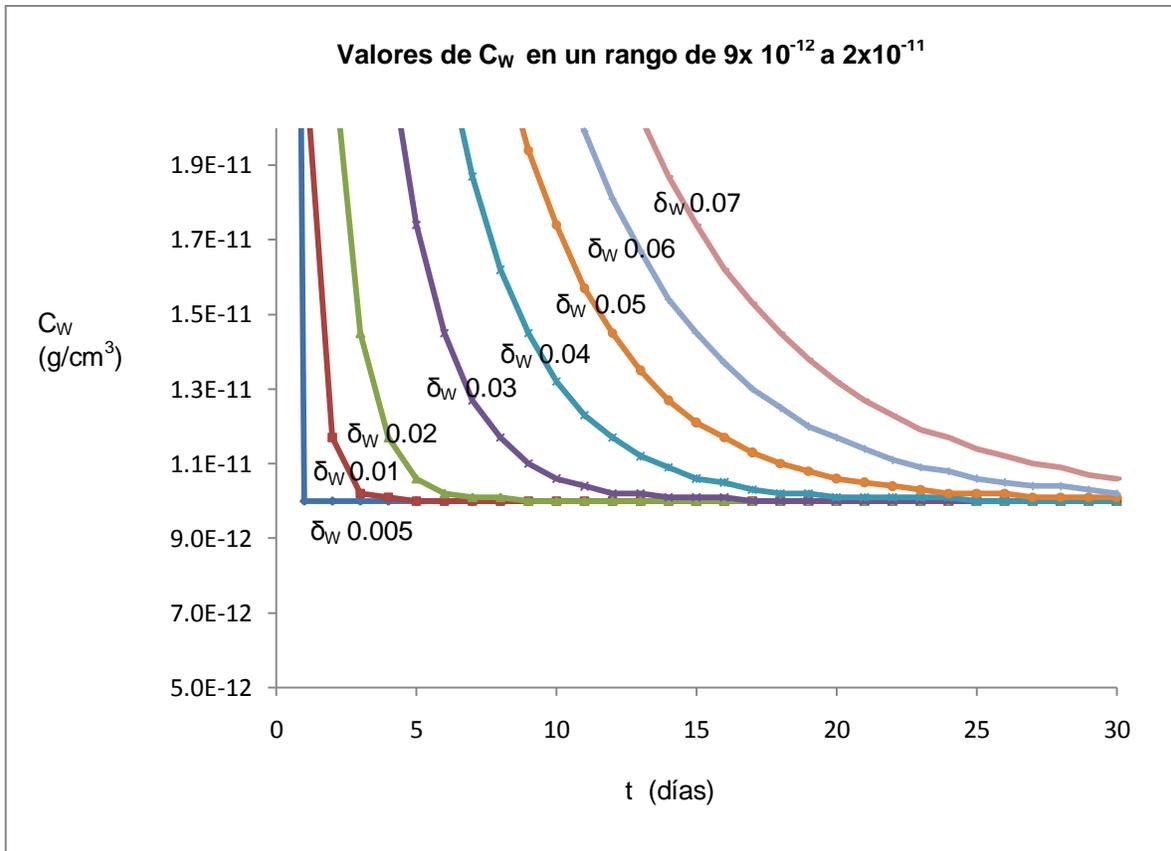


Figura 24. Sección de la gráfica 23 para valores de C_w a diferentes valores de espesor de película δ_w 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 y 0.07 cm.

Las gráficas contenidas en las figura 23 y 24, describe el comportamiento de la concentración del contaminante en la fase acuosa (C_w), a diversos espesores de película de la capa límite (δ_w).

Al observar las gráficas de las figura 23 y 24, donde se muestran los valores de concentración del contaminante en la fase acuosa para diferentes valores de espesor de película δ_w , se observa claramente que todas las curvas tienden a un valor parecido de concentración C_w al estado estacionario, por lo que se puede establecer que el valor de concentración del contaminante en la fase acuosa C_w al estado estacionario es prácticamente independiente del valor del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno k_{WP} , matemáticamente esto se expresa cuando t (días) tiende al infinito ($t \rightarrow \infty$). Las curvas muestran que conforme se incrementa el valor del espesor de película δ_w la velocidad del proceso se vuelve más lenta, en otras palabras, conforme se incrementa δ_w aumenta el tiempo para que el sistema llegue al estado estacionario. Se deduce entonces que la velocidad del proceso a K_{PW} , K_{TP} y K_{PT} constantes, es inversamente proporcional al espesor de la película δ_w de la capa limite.

Efecto sobre los valores de concentración del contaminante en la fase del polietileno (C_P)

Como se observó en la sección anterior la concentración del contaminante en la fase acuosa C_W al estado estacionario, para diversos valores de δ_W tiende a valores similares, si se conserva la misma tendencia la concentración del contaminante en la fase del polietileno C_P al estado estacionario tendrá un comportamiento similar.

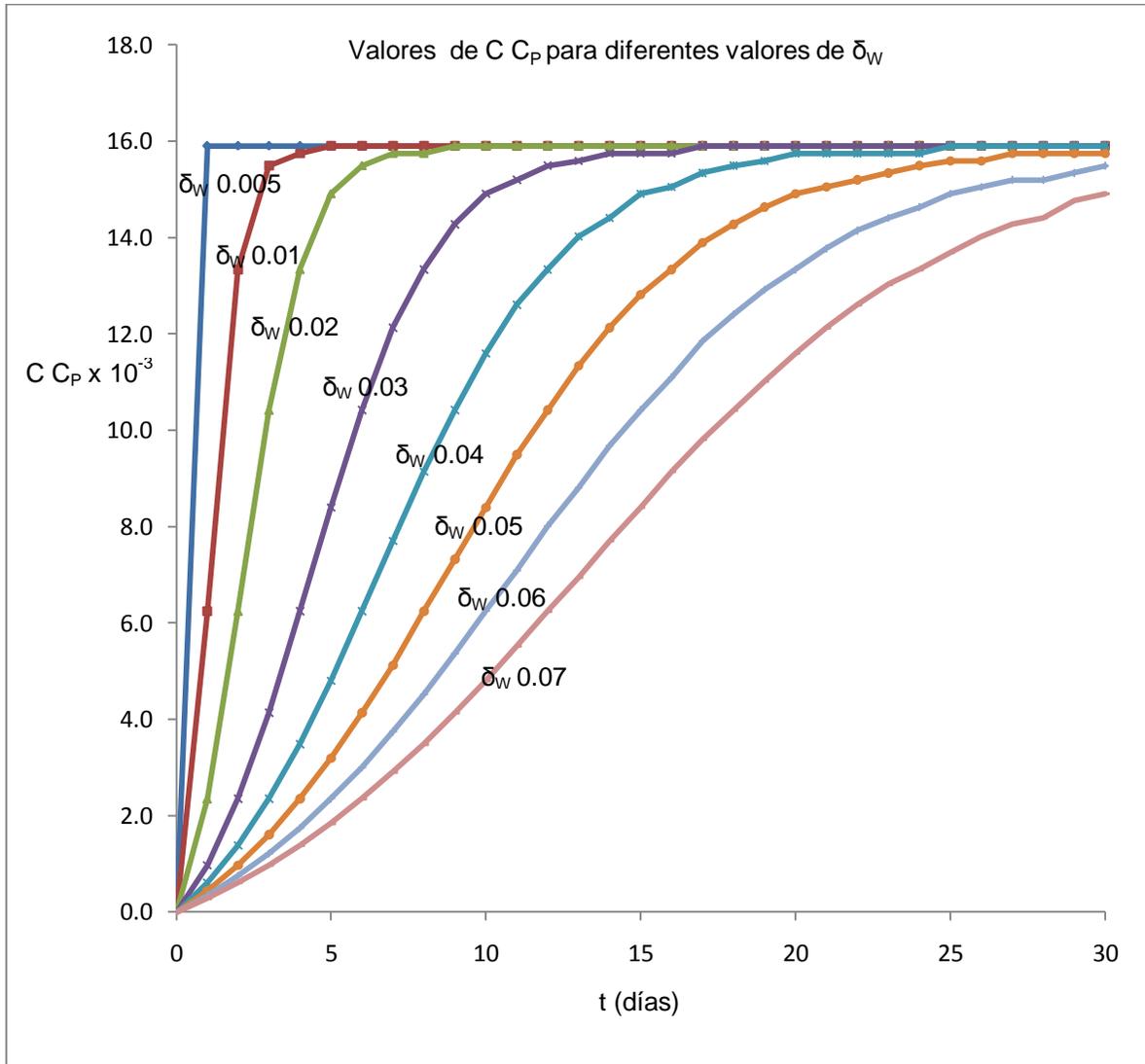


Figura 25. Valores de cofactores de concentración del contaminante en el polietileno C_P , para diversos valores de δ_W 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 y 0.07 cm.

La figura 25 muestra los datos de los cofactores de concentración para el contaminante en el polietileno C_P ; las curvas indican que para varios valores de espesor de película δ_W , la concentración del contaminante en el polietileno

(expresado a través de cofactores de concentración C_C), tienden a un valor prácticamente único, por lo que podemos establecer una tendencia parecida a la observada en la concentración del contaminante en la fase acuosa C_W . Esto indica que la concentración del contaminante en el polietileno C_P , al estado estacionario; es independiente a la variación del espesor de película de la capa límite en la fase acuosa δ_W a K_{PW} , K_{TP} y K_{PT} constantes. En cuanto a la velocidad del proceso, está se comporta inversamente al espesor de la película δ_W , es decir, conforme se incrementa el valor del espesor de la capa límite para la fase acuosa δ_W , el sistema se vuelve más lento para llegar al estado estacionario, traducido como un mayor tiempo para que el sistema alcance el equilibrio.

- **Efecto sobre los valores de concentración del contaminante en la fase de la trioleína (C_T)**

La concentración del contaminante en la trioleína no se comporta de forma diferente que las otras 2 fases que constituyen el sistema; si se observa la figura 26, en la cual se encuentran graficados los valores de cofactores de concentración del contaminante en la trioleína C_C para diversos valores de espesor de película δ_W , se observa que la concentración en la trioleína C_T , por parte del contaminante, tiende a un valor similar al llegar el sistema al estado estacionario, por lo que se deduce que la concentración del contaminante en la trioleína C_T es prácticamente independiente a los valores que adquiera el espesor de película de la capa límite en la fase acuosa δ_W (matemáticamente cuando $t \rightarrow \infty$).

La tendencia de las curvas en la Figura 26, muestra que conforme se tiene un incremento en el espesor de película de la capa límite en la fase acuosa δ_W , el proceso o sistema se vuelve más lento para llegar al estado estacionario. Queda establecido que la velocidad del sistema para llegar al equilibrio o estado estacionario es inverso al espesor de película de la capa límite en la fase acuosa δ_W .

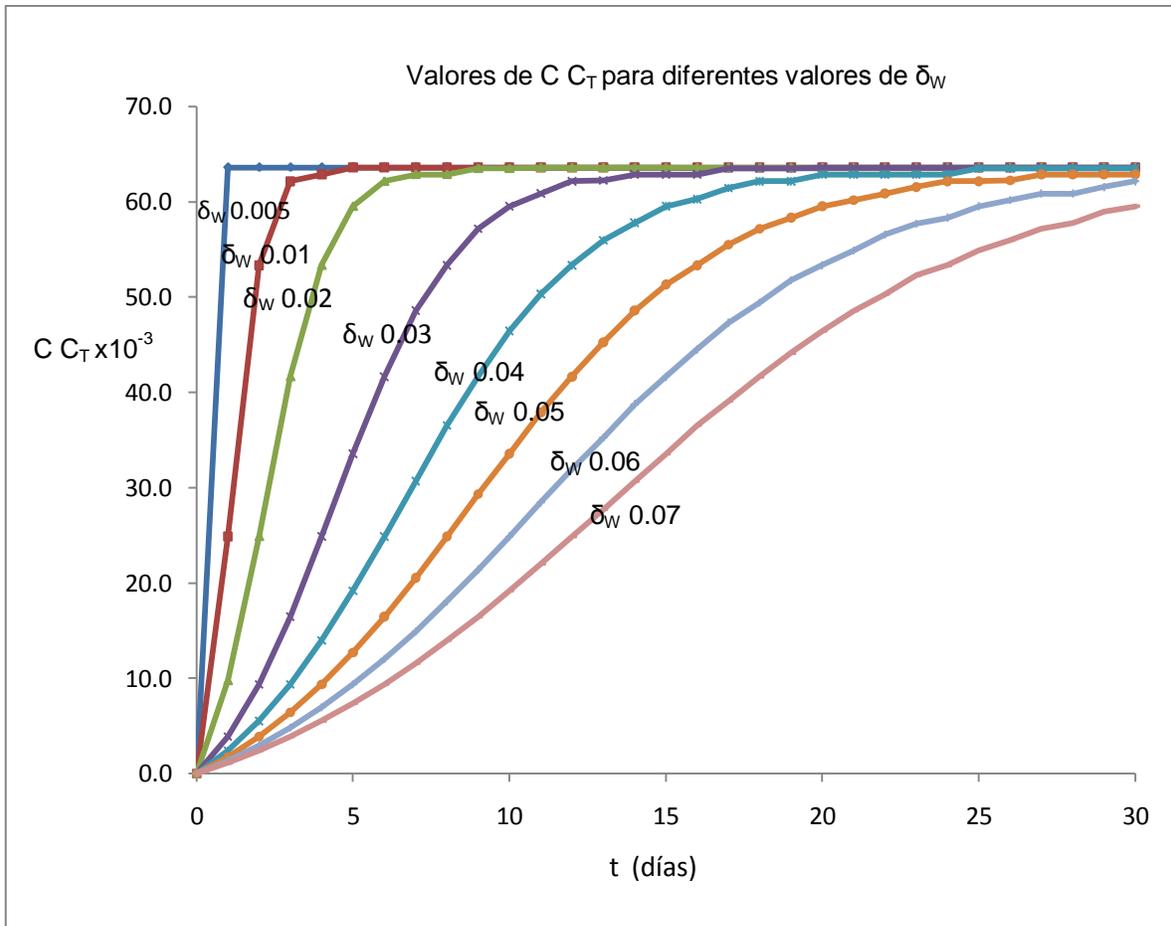


Figura 26. Valores de cofactores de concentración del contaminante en el polietileno C C_T, para diversos valores de δ_w 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06 y 0.07 cm.

2. Variación del coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína (k_{PT})

El cálculo del valor del coeficiente de transferencia de masa del polietileno-trioleína K_{PT} (cm³/día) esta expresado en la ecuación No. 8;

$$K_{PT} = \frac{D_p K_{pw}}{\delta_p} A_p \quad (8)$$

Donde, D_p es el coeficiente de difusión de masa del contaminante en la fase constituida por el polietileno (cm²/día), K_{pw} es el coeficiente de partición del polietileno-agua, A_p es el área de contacto entre las capas adyacentes polietileno-trioleína (cm²) y δ_p es el espesor de la película de polietileno (cm). Se realizará el mismo análisis que en la sección anterior. Se tomarán los valores experimentales del capítulo 2 [1, 2, 3, 4].

$$D_P = 3.46 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{día}$$

$$A_P = 232.15 \text{ cm}^2$$

$$K_{PW} = 15848.93$$

$$K_{TP} = 4$$

$$K_{PW} = 2256.50 \text{ cm}^3/\text{día}$$

Cálculo del coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína a diversos valores de espesor de película de polietileno δ_P , calculados a partir de la ec. 8.

δ_P (cm)	K_{PT} (cm ³ /día)
0.001	25431.52
0.005	12715.76
0.01	6357.88
0.02	4238.58
0.03	3178.94
0.04	2543.15
0.05	2119.29
0.06	1816.53

Figura 27, valores de K_{PT} (cm³/día), para diversos valores de δ_P (cm)

- **Efecto sobre los valores de concentración del contaminante en la fase acuosa (C_W)**

La concentración del contaminante en la fase acuosa C_W , disminuye conforme crece el valor del espesor de la película del polietileno δ_P ver Figura 28. Esto no es un comportamiento esperado en el proceso, ya que se esperaría tener las mismas tendencias que el apartado anterior (concentraciones en la fase acuosa al estado estacionario similares a diversos valores de δ_P). Pero aquí se debe pensar a la fase polimérica (polietileno) no tan sólo como un medio de separación, sino también como un medio de acumulación del contaminante, si se toma esta última idea, se puede visualizar a la fase constituida por el polietileno como un contenedor capaz de acumular contaminante y este contenedor va creciendo conforme se incrementa el espesor de su película δ_P ; en el caso anterior tanto la fase del polietileno como la trioleína se encontraban fijas, por lo cual su capacidad de almacenar al contaminante tendían a un mismo valor, ahora al variar el espesor de la película de polietileno aumenta su capacidad de almacenamiento. Bajo éste contexto es entonces lógico que conforme se incrementa el espesor de la película del polietileno δ_P , se observe una disminución de la concentración del contaminante en la fase acuosa al estado estacionario y un incremento en la concentración del contaminante en la fase conformada por el polietileno. Se establece entonces que la concentración del contaminante en la fase acuosa C_W varía inversamente con el espesor de la película del polietileno δ_P . Las diferentes curvas muestran que conforme incrementa el valor del espesor de película del

polietileno δ_P , se acercan unas a otras, esto es visualizado como el límite que posee la fase acuosa para separarse de las moléculas del contaminante. Este nivel está dominado por el valor del coeficiente de partición polietileno-agua K_{PW} , en esta sección este valor es fijo para varios valores de espesor de película del polietileno δ_P . Las gráficas en la figura 28, muestran además que a valores cercanos de espesor de película δ_P , las curvas se juntan, entonces se puede establecer que se necesitan diferencias mayores a 0.015 cm, entre cada valor de δ_P , para poder apreciar cambios en los valores de concentración del contaminante en la fase acuosa C_W .

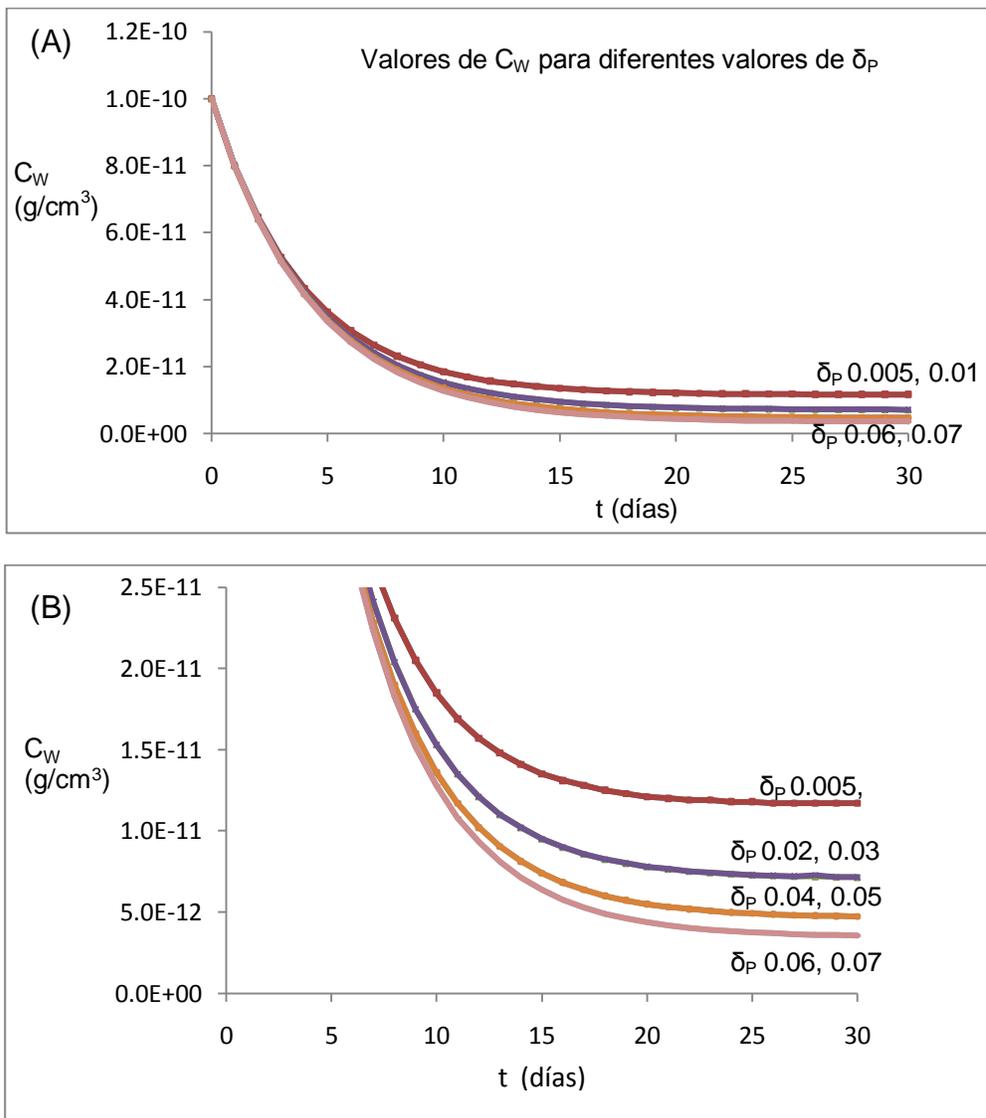


Figura 28. (A) Valores de concentración del soluto en la fase acuosa para diferentes valores de espesor de película δ_P 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07 cm. (B) Sección de la gráfica (A) comprende un intervalo de concentración C_W de 0 a 2.5×10^{-11} g/cm³.

La velocidad del proceso (tiempo en el cual el sistema llega a estado estacionario), presenta valores similares $t > 24$ días (ver Figura 28); esto es debido a que la velocidad del proceso está dominado por el coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno K_{WP} , ya que este coeficiente de transferencia de masa es menor, comparado con el coeficiente de transferencia de masa del polietileno-trioleína K_{PT} . Al fijar el valor de K_{WP} para diferentes valores de δ_P se condiciona la velocidad del proceso a K_{WP} .

- **Efecto sobre los valores de concentración del contaminante en la fase del polietileno (C_P)**

El efecto que provoca un cambio de espesor de película del polietileno δ_P sobre el sistema se manifiesta como un incremento de concentración del contaminante en la fase del polietileno C_P ; este efecto es descrito por las curvas mostradas en la figura 29; esto comprueba que la fase conformada por el polietileno no es sólo un medio de separación entre las dos fases (acuosa y trioleína), sino también actúa dentro del sistema como medio de acumulación del contaminante. Se establece que la concentración del contaminante en la fase polimérica (polietileno) es directamente proporcional al valor de δ_P .

La velocidad del proceso no se ve afectada ya que, como se comprobó en la sección anterior, está depende del coeficiente de transferencia agua-polietileno K_{WP} por tener un valor menor que el coeficiente de transferencia de masa del polietileno-trioleína K_{PT} . Los tiempos en los cuales el sistema llega al equilibrio, como se observan en la figura 28 y 29, comprenden un intervalo de tiempo $16 < t < 23$ días. Esto se justifica desde el punto de vista de que la fase del polietileno llega al estado estacionario primero que las fases conformadas por la trioleína y la fase acuosa ($24 < t < 28$ días); la diferencia de tiempos marca el intervalo en el cual la fase conformada por el polietileno actúa únicamente como fase de transición entre la fase acuosa y la fase de trioleína. La fase del polietileno deja de actuar como un medio de acumulación en este intervalo de tiempo para convertirse únicamente en un medio transitorio entre la fase acuosa y la fase conformada por la trioleína.

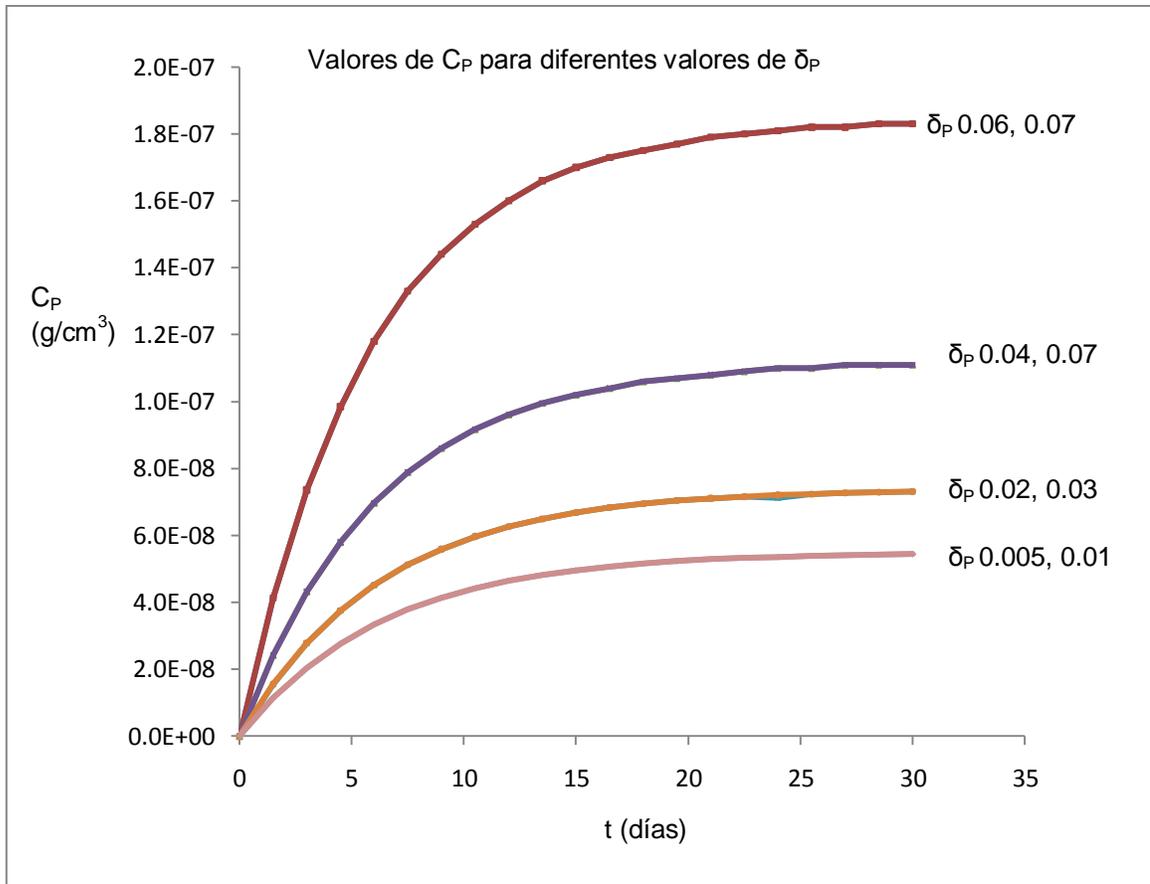


Figura 29. Valores de concentración del contaminante en el polietileno C_P (g/cm^3) para diferentes valores de espesor de película del polietileno δ_P 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07 cm.

- **Efecto sobre los valores de concentración del contaminante en la fase de la trioleína (C_T)**

La figura 30 muestra los datos graficados de la concentración del contaminante en la fase conformada por la trioleína C_T , a diferentes valores de espesor de película δ_P . Se observa un comportamiento similar al experimentado en la fase polimérica (polietileno), conforme se incrementa el espesor de película δ_P , se obtiene un incremento en la concentración del contaminante en la trioleína C_T . En la sección anterior se mencionó que la fase constituida por el polietileno llega primero al estado estacionario que la fase constituida por la trioleína, esto indica que la trioleína sigue recibiendo moléculas del contaminante hasta alcanzar su nivel de saturación al estado estacionario. Al tenerse una relación de concentración entre C_P y C_T descrita por el coeficiente de partición trioleína-polietileno K_{TP} definida a través de C_T/C_P , y como esta última relación se conserva, el incremento de la concentración del contaminante en la fase de la trioleína C_T incrementa de forma

proporcional a la concentración del contaminante en la fase del polietileno C_P , para no afectar la relación descrita por el coeficiente de partición trioleína-polietileno K_{TP} , en esta sección esta constante fue fijada a un valor de 4 (ver datos experimentales de esta sección). Se concluye que el incremento que sufre la concentración del contaminante en la fase de la trioleína C_T es el efecto causado por el incremento de la concentración del contaminante en la fase del polietileno C_P , debido a los cambios en los valores del espesor de película del polietileno δ_P .

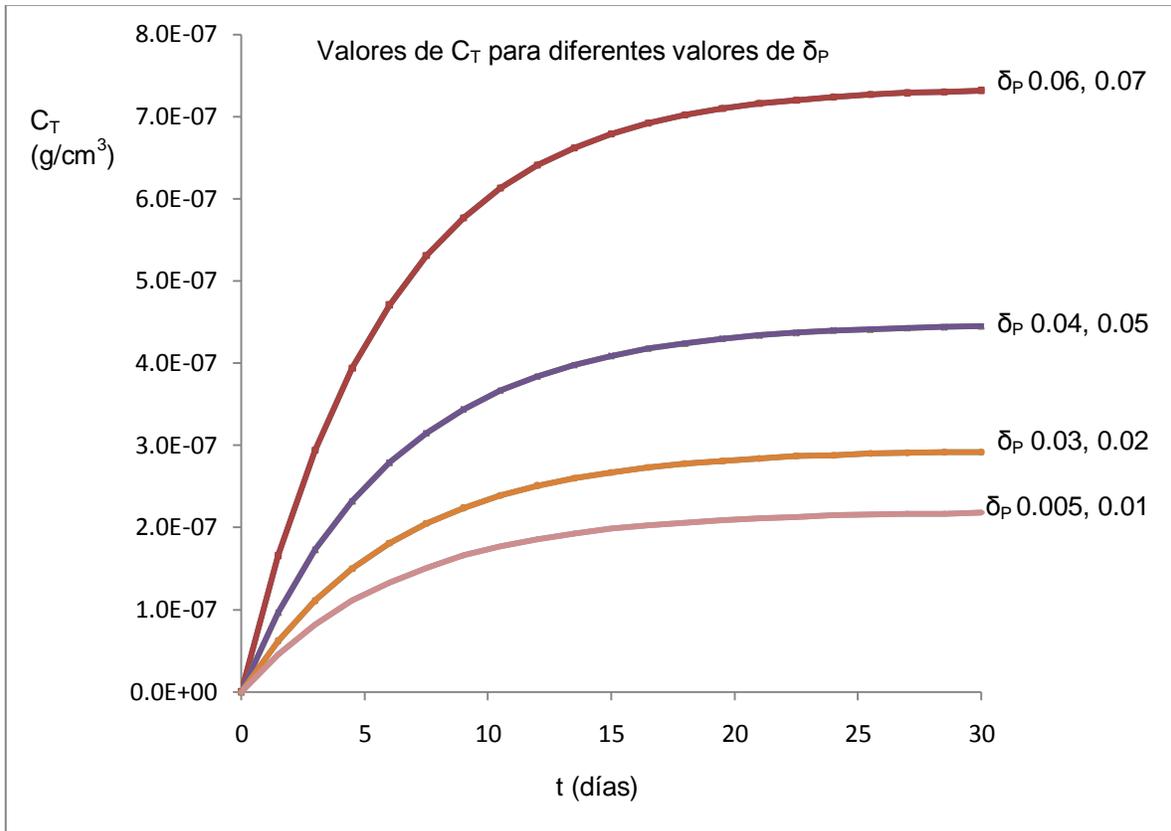


Figura 30. Concentración del contaminante en la trioleína para diferentes valores de espesor de película de polietileno δ_P 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07 cm.

La velocidad del proceso sigue el comportamiento de la sección anterior, sólo queda remarcar que el estado estacionario en la fase conformada por la trioleína ($24 < t < 28$ días) se alcanza en tiempos mayores que la fase del polietileno ($16 < t < 23$ días), dándole validez a la idea de que la fase del polietileno, al alcanzar el estado estacionario, sólo cumple una función de paso de las moléculas del contaminante entre la fase acuosa y la fase de la trioleína, hasta que estas dos últimas fases alcancen su estado estacionario.

Planos de fase.

El desarrollo de este tipo de gráficas para determinar el comportamiento difusivo del contaminante en el sistema conformado por el dispositivo de membrana semipermeable (DMSP) es un tratamiento nuevo que se introduce, ya que toda la bibliografía relacionada a éste tema no manejan gráficos del tipo **plano de fase**. La peculiaridad de estos diagramas está en no utilizar al tiempo como la variable independiente, sino que esta variable (t) se encuentra implícita dentro de los valores de concentración. Bajo este enfoque la gráfica se construye al colocar una concentración en función de la otra (plano de concentraciones). Para simplificar las gráficas de fase ya que se tiene un sistema tri-compartamental y esto daría planos de fase tridimensionales se forman pares obteniendo 3 casos de interés:

- Variación de la concentración del contaminante en el polietileno C_P en función de la concentración del contaminante en el agua C_W .
- Variación de la concentración del contaminante en la trioleína C_T en función de la concentración del contaminante en el agua C_W .
- Variación de la concentración del contaminante en la trioleína C_T en función de la concentración del contaminante en el polietileno C_P .

al tomar pares se obtienen gráficas (planos de fase) bidimensionales, las cuales llegan a ser más ilustrativas, que si se elaborarán los planos de fase tridimensionales.

Los datos experimentales del sistema, así como las características físicas de éste son (ver capítulo 2):

k_O (cm ³ /día)	0
aD_W (cm ² /día)	0.389
aD_P (cm ² /día)	3.46×10^{-5}
${}^a\delta_W$ (cm)	0.04
${}^b\delta_P$ (cm)	8.70×10^{-3}
${}^aK_{PW}$	15848.9319
${}^aK_{TP}$	4.0
${}^c k_{WP}$ (cm ³ /día)	2256.50
${}^c k_{PT}$ (cm ³ /día)	14615.819
bL_P (cm)	91.4
bW_P (cm)	2.54
A_P (cm ²)	232.15
aV_W (cm ³)	10000
V_P (cm ³)	2.019
V_T (cm ³)	1.098 para 1 g de trioleína
${}^aC_{WO}$ (g/cm ³)	1×10^{-10}
${}^b\rho_T$ (g/cm ³)	0.91

Nota: Se considera a k_O con un valor de cero por las concentraciones tan pequeñas que estamos manejando (magnitud de 10×10^{-10} en la fase acuosa).

donde L_P es la longitud de la película de polietileno, W_P es el ancho de la película de polietileno, ^a datos experimentales tomados de referencia 4, ^b datos tomados de referencia [3], ^c datos calculados a partir de las ecuaciones 1 y 2.

En función de los datos anteriores, el conjunto de ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento del sistema es (ver capítulo 2):

$$\frac{dC_W}{dt} = -0.2256498C_W + 1.4238 \times 10^{-5} C_P$$

$$\frac{dC_P}{dt} = 1117.2125C_W - 7236.4946C_P + 1809.106 C_T$$

$$\frac{dC_T}{dt} = 16061.34C_P - 4015.335 C_T$$

Resolviendo el sistema por métodos matriciales se obtienen los valores y vectores propios con los cuales se construyen los planos de fase.

La construcción de los planos de fase se hará de acuerdo a los casos descritos anteriormente:

- **Variación de la concentración del contaminante en el polietileno C_P en función de la concentración del contaminante en el agua C_W .**

Valores propios;

$$\lambda = \{ \lambda_1, \lambda_2 \}$$

$$\lambda = \{ -20.6000, -1.27 \times 10^{-4} \}$$

Vectores propios;

$$\underline{V}_1 = \begin{bmatrix} 2.02E-4 \\ -0.99999 \end{bmatrix} \quad \underline{V}_2 = \begin{bmatrix} 6.31E-5 \\ 0.99999 \end{bmatrix}$$

Utilizando los vectores propios se construye la línea que representa la trayectoria que sigue el contaminante dentro del sistema (dispositivo de membrana semipermeable). La dirección en la cual se recorren dicha trayectoria la proporciona el signo de su respectivo valor propio.

En éste caso en particular, el segundo valor propio λ_2 (-1.27×10^{-4}) es un valor prácticamente 0 si lo comparamos con el valor absoluto de λ_1 (-29.6). Al establecer

a λ_2 como 0, el sistema posee un número infinito de soluciones, todos estos puntos forman una línea de equilibrio descrita a través del vector propio No. 2 (\underline{V}_2) ver figura 31. La trayectoria de cómo la partícula del contaminante se acerca a la línea de equilibrio esta descrita a través del primer vector propio (\underline{V}_1). La trayectoria que describe la migración del contaminante de la fase acuosa a la del polietileno considerando los datos experimentales tomados para desarrollar este trabajo se le denominada **línea de Operación** (ver figura 31); esta recta es una línea paralela a la línea descrita por el primer vector propio (\underline{V}_1). Si se establecen una serie de líneas paralelas a la descrita por el primer vector propios (líneas con igual pendiente), se obtienen líneas que describen el comportamiento del contaminante a diferentes relaciones de concentración (C_P vs C_W). Para determinar el sentido de esta serie de trayectorias se observa el signo y magnitud de su valor propio correspondiente en este caso λ_1 (-29.6), y si además se recuerda que la solución del sistema esta en función de $e^{\lambda_1 t}$ (ver capítulo 2), al sustituir λ_1 en los términos exponenciales se observa que las trayectorias tienden hacia la línea de equilibrio (sentido de las trayectorias) ya que el signo de este valor propio es negativo y el término $e^{\lambda_1 t}$ es 0 cuando $t \rightarrow \infty$.

Cómo se lee entonces la gráfica de la figura 31 por ejemplo para un punto en el plano conformado por (C_{W0} , C_{P0}), en este caso en particular el punto estará formado por los valores (1×10^{-10} , 0), condiciones iniciales del proceso (ver capítulo 2). Se inicia por localizar en el plano de fase el punto descrito, se localiza la línea de trayectoria correspondiente (ver figura 31), como el punto lo formamos a partir de los valores particulares del problema desarrollado en este trabajo, esta línea debe coincidir con la línea de operación del plano de fase utilizado (figura 31), al seguir la trayectoria descrita por la L. de Operación (línea con igual pendiente que la línea descrita por el primer vector propio) en el sentido indicado por esta línea y al interceptarse con la línea de equilibrio, el punto de intercepción estará conformado por las concentraciones del contaminante en la fase acuosa y la fase del polietileno al equilibrio.

Si en el sistema se tienen diferentes relaciones de concentración del contaminante C_W y C_P , se utiliza el plano de fase para localizar C_W y C_P al equilibrio (estado estacionario). Se toma el valor de la relación y se localiza en el plano de fase, se observa cuál es su línea de trayectoria y se recorre la trayectoria en el sentido indicado en el plano de fase hasta interceptarse con la línea de equilibrio, las coordenadas de este punto de intercepción (C_W , C_P), son las concentración del soluto en la fase acuosa y el polietileno al equilibrio.

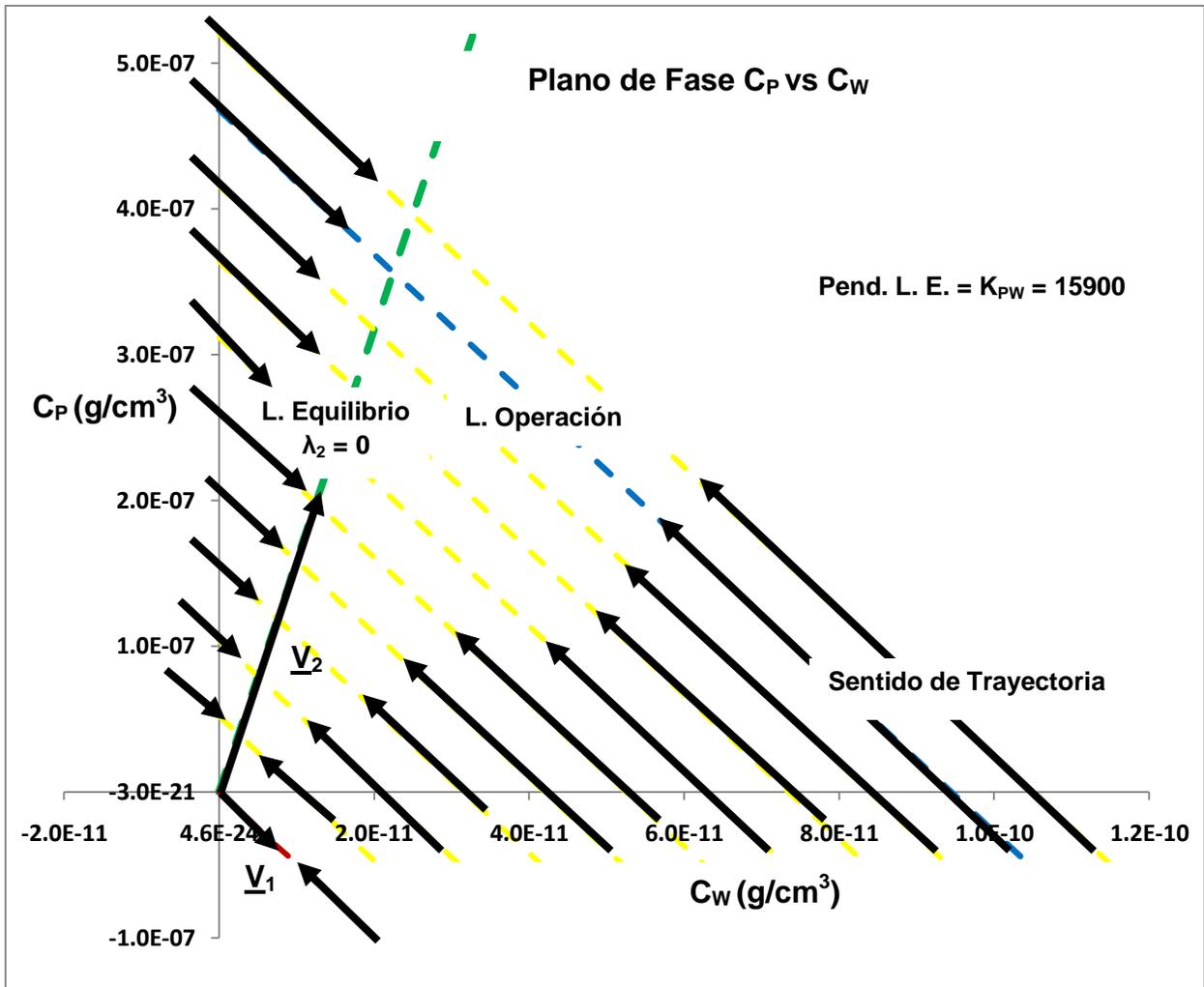


Figura 31. Plano de fase para obtener la concentración del contaminante en el polietileno C_P en función de la concentración del contaminante en la fase acuosa C_W .

Es importante observar que la pendiente de la línea de equilibrio del plano de fase está determinada por la relación de las concentraciones del contaminante al equilibrio. En este caso en particular, está dada como: C_P/C_W y por definición esta relación es el coeficiente de partición polietileno-agua K_{PW} (ver capítulo 2). Bajo este concepto se obtienen mejores rendimientos del sistema con un mayor valor de K_{PW} .

- **Variación de la concentración del contaminante en la trioleína C_T en función de la concentración del contaminante en el agua C_W .**

La descripción del sistema es el mismo que el de la sección anterior, únicamente la diferencia radica que en esta sección se obtiene la concentración del contaminante en la trioleína C_T en función del contaminante en la fase acuosa C_W , los valores y vectores propios para este sistema son los siguientes;

Valores Propios

$$\lambda = \{ \lambda_1, \lambda_2 \}$$

$$\lambda = \{ -11251.8000, -3.85 \times 10^{-7} \}$$

Vectores Propios

$$\underline{V}_1 = \begin{bmatrix} -5.198E - 10 \\ -9.11730000 \end{bmatrix} \quad \underline{V}_2 = \begin{bmatrix} 1.530E - 5 \\ 0.9701425 \end{bmatrix}$$

El plano de fase contenido en la figura 32, se estructura nuevamente a partir de considerar a λ_2 ($-3.85e-7$) como 0 y del conjunto infinito de puntos solución se forma la línea de equilibrio, con trayectoria descrita a partir del vector propio \underline{V}_2 , la trayectoria que sigue el contaminante de la fase acuosa a la fase de la trioleína es descrita por el vector \underline{V}_1 , al igual que en la sección anterior se pueden describir infinidad de rectas paralelas (misma pendiente), al crear estas trayectorias paralelas se obtiene el comportamiento del sistema frente a diferentes relaciones de C_T y C_W .

Es importante notar que aquí la pendiente de la línea de equilibrio por definición es la relación de C_T/C_W , al estado estacionario, esta relación pertenece a un coeficiente de partición el cual es denominado como el coeficiente de partición del sistema y está denotado como K_{DMSP} [2,3] (ver figura 32).

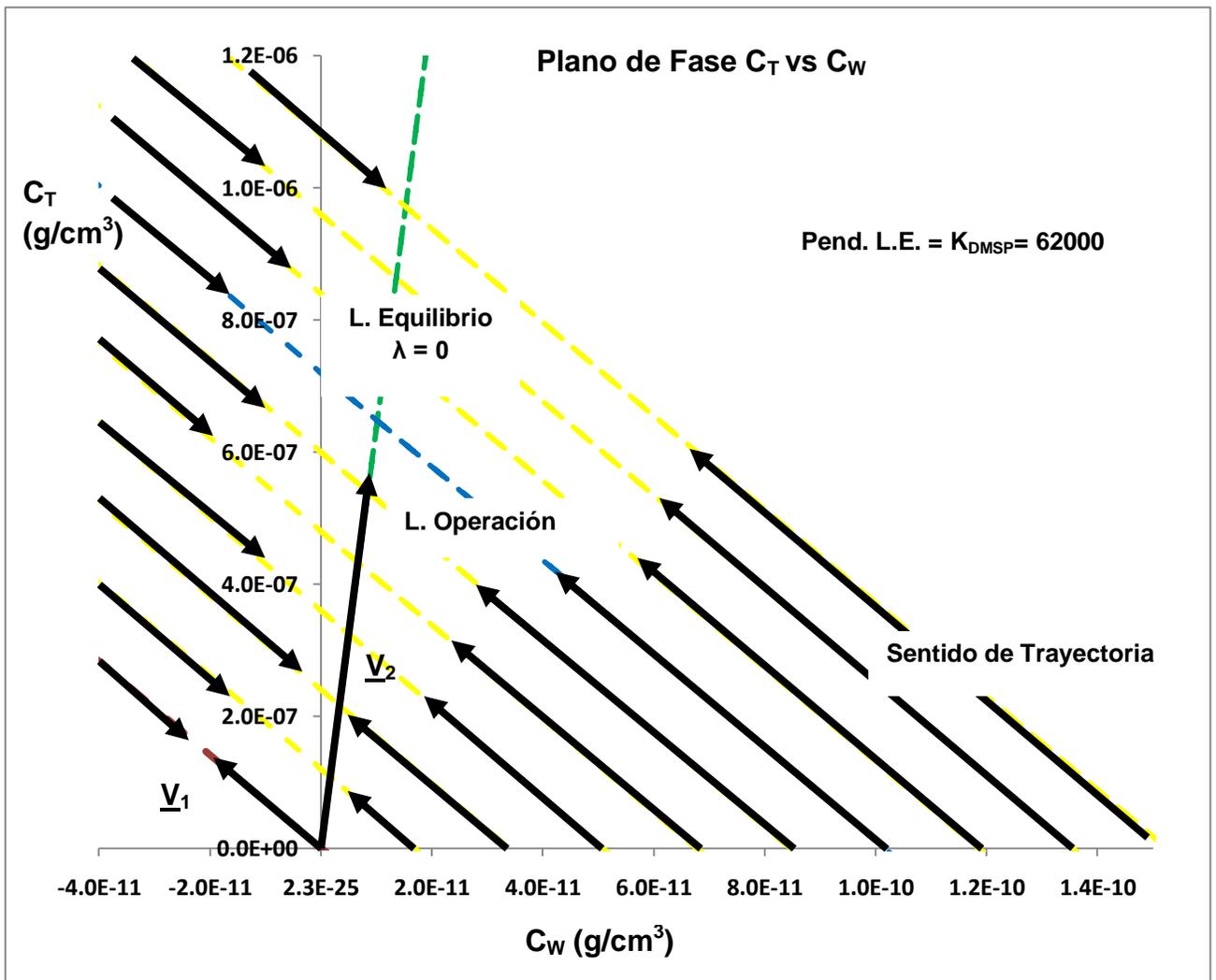


Figura 32. Plano de fase para concentración del contaminante en la trioleína C_T en función de concentración del contaminante en la fase acuosa C_W

- Variación de la concentración del contaminante en la trioleína C_T en función de la concentración del contaminante en el polietileno C_P .

La construcción del plano de fase para la relación de la concentración del contaminante en la trioleína C_T con respecto a la concentración del contaminante en el polietileno C_P , sigue los mismos lineamientos que las secciones anteriores, así primero se calculan los valores y vectores propios;

Valores Propios

$$\lambda = \{ \lambda_1, \lambda_2 \}$$

$$\lambda = \{ -0.2508000, -3.85 \times 10^{-7} \}$$

Vectores Propios

$$\underline{V}_1 = \begin{bmatrix} 0.41078012 \\ -0.9117330 \end{bmatrix} \quad \underline{V}_2 = \begin{bmatrix} 0.242535 \\ 0.970142 \end{bmatrix}$$

Se aplican las mismas consideración que los casos anteriores λ_2 (-3.85×10^{-7}) se considera como 0, con lo cual se obtiene un número infinito de puntos solución del sistema. La gráfica contenida en la figura 33, contiene las mismas características que los planos de fase anteriores; contiene una línea de equilibrio con una trayectoria descrita por el segundo vector \underline{V}_2 . Contamos con trayectorias que interceptan a la línea de equilibrio las cuales muestran el proceso de migración del contaminante de la fase polimérica (polietileno) hacia la fase lípida (trioleína); la trayectoria base está descrita por el primer vector propio \underline{V}_1 , las siguientes trayectorias son líneas paralelas a esta (igual pendiente), el sentido en el cual se recorre la trayectoria esta dado por el valor de λ_1 (-0.2508). Encontramos en el plano de fase la línea de operación la cual describe las condiciones particulares del proceso (datos experimentales tomados para este trabajo), las otras trayectorias son de utilidad para el cálculo de diferentes combinaciones de C_P y C_T .

El plano de fase de esta sección muestra como la concentración del contaminante en la fase polimérica (polietileno) C_P , migra hacia la zona constituida por la fase lípida (trioleína), constituyendo la concentración en esta última fase C_T , obviamente se debe conocer un punto del plano de fase fuera del equilibrio (C_P, C_T) para poder determinar cuál de las líneas de trayectoria se va a seguir, al localizar la línea correspondiente, se recorre ésta en el sentido indicado en el plano, ver figura 33 hasta llegar al punto de intersección con la línea de equilibrio, este punto de intercepción describe los valores de C_P y C_T al equilibrio.

La pendiente de la línea de equilibrio está descrita como la relación de las concentraciones al equilibrio de C_T/C_P y ésta por definición es el coeficiente de partición trioleína-polietileno (ver capítulo 2), es decir el valor de K_{TP} es la pendiente de la línea de equilibrio.

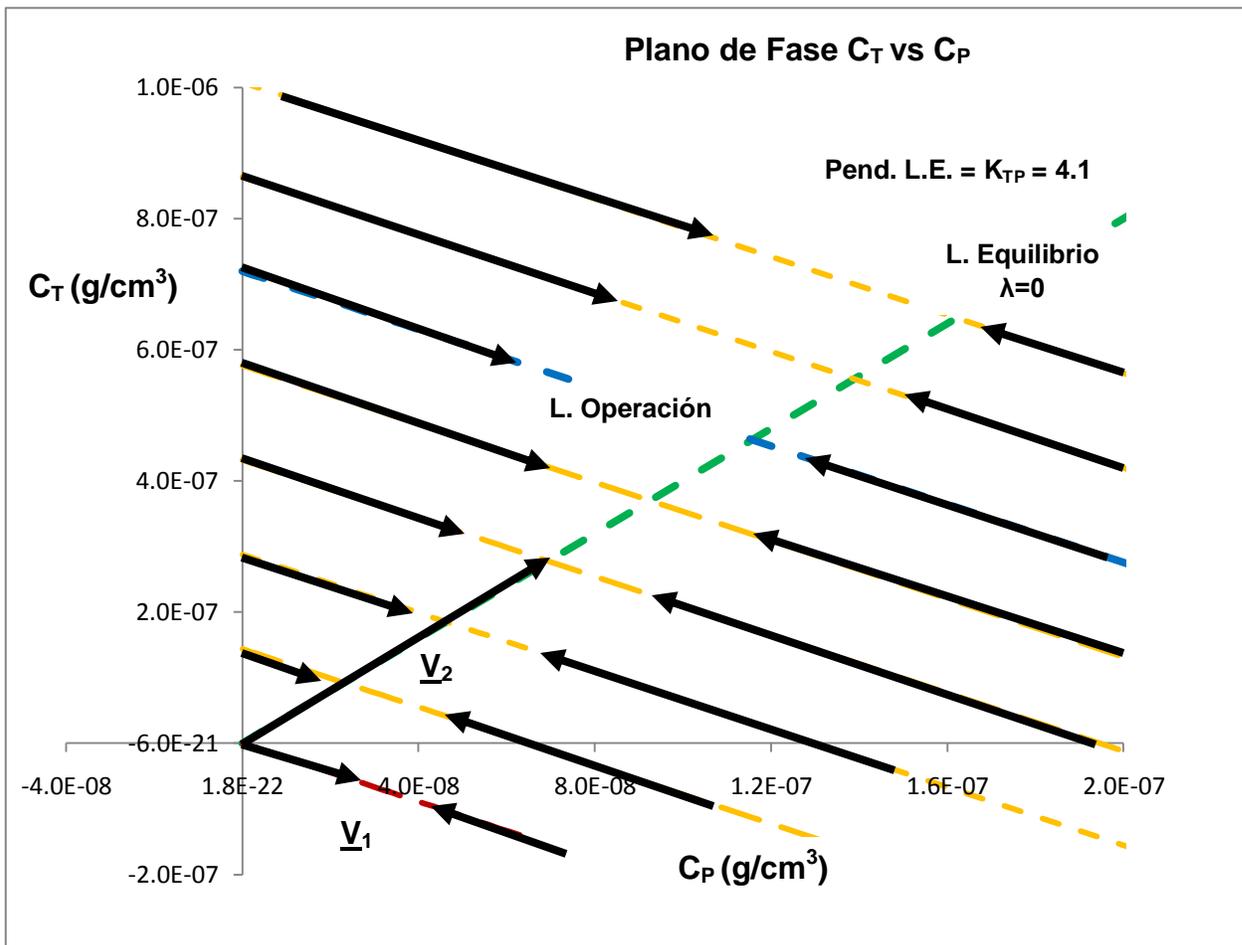


Figura 33. Plano de fase para la relación de la concentración del contaminante en la trioleína C_T , en función de la concentración del contaminante en el polietileno C_P .

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

4.1 Análisis de resultados

El análisis de resultados se hará dividiendo el estudio realizado en 2 partes;

- Efecto del cambio en los valores de los coeficientes del sistema (K_{PW} , K_{TP} , k_{WP} y k_{PT}), sobre las concentraciones del contaminante en las fases que constituyen el dispositivo de membrana semipermeable (DMSP), C_W , C_P y C_T . Así como la respuesta de la velocidad del proceso frente a estas variaciones.
- Descripción generalizada de la acumulación del contaminante mediante los planos de fase.

Definición	Nom.	Var.	C_W	C_P	C_T	^a Vel.	Descripción
Coef. de partición polietileno-agua	K_{PW}	Inc.	Dec.	Inc.	Inc.	^b Inc.	La C_W decrece mientras que C_P y C_T se incrementan, la velocidad del proceso se encuentra condicionado a la comparación de los valores de k_{WP} y k_{PT}
Coef. de partición trioleína-polietileno	K_{TP}	Inc.	Dec.	Dec.	Inc.	^c 0	La C_W y C_P decrecen, mientras que C_T se incrementa, la velocidad del sistema no depende prácticamente de K_{TP}
Coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno	^d $K_{WP}(\delta_W)$	Inc.	0	0	0	Inc.	No se tiene efecto sobre los valores de C_W , C_P y C_T , la variación de este coeficiente es predominante para la velocidad del proceso
Coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína	^e $K_{PT}(\delta_P)$	Inc.	Dec.	Inc.	Inc.	0	La C_W decrece, mientras que C_P y C_T se incrementan, no existe un impacto significativo en la velocidad del proceso

Figura 34. Efecto de la variación de los valores de las constantes del sistema sobre los niveles de concentración de cada sección constituyente del dispositivo de membrana semipermeable (DMSP) y la velocidad del sistema. ^a Al referirnos a la velocidad es el tiempo en el cual el sistema llega a estado estacionario y se expresa en unidades de tiempo t (días). ^b La velocidad del sistema dependiente de K_{PW} , está condicionado a los conceptos descritos en el capítulo 3 y es en mucho menor grado que el impacto sufrido por las variaciones de K_{WP} . ^c 0 significa que no existe efecto sobre esta variable del proceso. ^d variaciones del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno K_{WP} en función del espesor de película de la capa limite de la fase acuosa δ_W . ^e variación del coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína K_{PT} en función del espesor de la película del polietileno δ_P .

La figura 34 muestra un cuadro sinóptico que describe cómo es afectada la concentración del contaminante en cada fase en relación a cambios en el valor de los coeficientes del sistema (K_{PW} , K_{TP} , k_{WP} y k_{PT}). Así como la velocidad del

sistema expresada como el tiempo que tarda este en llegar al estado estacionario (días).

Si se analiza detenidamente el cuadro de la figura 34 llegamos a las siguientes conclusiones;

- Incrementos en el valor del coeficiente de partición polietileno-agua K_{PW} , tienden a aumentar la concentración del contaminante tanto en la fase del polietileno C_P , como en la fase de la trioleína C_T ; esto es lógico ya que por definición este coeficiente es la relación de la concentración del contaminante en la fase del polietileno entre la concentración del contaminante en la fase acuosa C_P/C_W al equilibrio, como consecuencia, para que esto tenga sentido se observa que la concentración del contaminante en la fase acuosa C_W decrece, el porqué C_T se incrementa es debido a que C_P llega a un nivel de saturación y la trioleína recibe el exceso de partículas contaminantes que emigran desde la fase acuosa. La velocidad del proceso traducido como el tiempo en el cual el sistema llega al equilibrio o estado estacionario (días), se incrementa con forme aumenta el valor del coeficiente de partición para valores de $\log K_{PW} < 3.5$ (ver capítulo 3), ya que en este intervalo el valor del coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína k_{PT} es menor que el del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno k_{WP} , por lo que la velocidad del sistema depende de k_{PT} , para valores de $\log K_{PW} > 3.5$, el proceso prácticamente tiene la misma velocidad, ya que k_{WP} tiene un valor fijo y es menor que el valor de k_{PT} , quedando la velocidad del sistema controlada por el valor de k_{WP} . Solo se debe recordar la dependencia del coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína k_{PT} con el coeficiente de partición polietileno-agua K_{PW} , la cual está dada por la siguiente ecuación:

$$K_{PT} = \frac{DpKpw}{\delta p} A_P$$

- Si se compara el impacto del coeficiente de partición polietileno-agua K_{PW} ($23 < t < 30$ días), en la velocidad del proceso, con el efecto que causa el coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno k_{WP} ($1 < t < 30$ días) sobre este mismo parámetro del sistema, se observaría que es significativamente menor por lo que la velocidad del proceso, para fines prácticos, está regida por el valor del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno k_{WP} .

- A incrementos en el valor del coeficiente de partición trioleína-polietileno K_{TP} , se puede observar que las acumulaciones del contaminante en las diferentes secciones que componen el dispositivo de membrana semipermeable (DMSP), siguen las siguientes tendencias, la concentración del contaminante en la fase acuosa C_W decrece, esto no está claramente visible ya que este coeficiente de partición relaciona las concentraciones del contaminante en la matriz polimérica (polietileno) C_P y la concentración del contaminante en la trioleína C_T al equilibrio como C_T/C_P ; para entender esto se debe primero establecer que la mayor contribución para que la concentración del contaminante en la trioleína C_T aumente conforme se incrementa el valor del coeficiente de partición trioleína-polietileno K_{TP} , es la disminución de la concentración del contaminante en el polietileno C_P , para cada valor del coeficiente de partición trioleína-polietileno K_{TP} , hecho que se demostró en el capítulo 3. En otras palabras el coeficiente de partición K_{TP} describe la relación de acumulación en las fases relacionadas (trioleína y polietileno). El decaimiento de la concentración del contaminante en la fase acuosa C_W , es un reflejo del incremento de capacidad de la fase conformada por la trioleína para contener una mayor cantidad de contaminante. **La contribución importante de la variación de K_{TP} debe ser la de observar la relación que guardan la concentración del contaminante en la trioleína C_T con la concentración del contaminante en el polietileno C_P . Ya que si se desea un equipo diseñado para recuperar contaminantes no polares conviene que este sistema acumule la mayor cantidad de contaminantes en la fase lípida (trioleína), ya que como se describe en el capítulo 1, la recuperación del contaminante se realiza por métodos de diálisis aplicados sobre la fase constituida por la trioleína [2].**
- La variación en los valores de K_{TP} no tienen un impacto significativo en la velocidad del proceso ya que realmente el factor que marca las velocidades del sistema es el valor del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno k_{WP} .
- Las variaciones en el valor del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno k_{WP} , no afectan las concentraciones del contaminante en las fases conformadas por el dispositivo de membrana semipermeable (DMSP), como se observó en el capítulo 3, todas las curvas llegan a un mismo valor de concentración al estado estacionario, obviamente comparando las curvas de concentración para cada sección constituyente del sistema. El impacto real que ocasiona una variación de los valores del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno está sobre la velocidad del proceso; para comprender claramente este fenómeno

debemos considerar 3 aspectos, a. la velocidad del proceso en este trabajo se denota como el tiempo en el cual el sistema llega a estado estacionario (equilibrio), b. la velocidad del proceso difusivo del contaminante de la fase acuosa hacia las fases del polietileno y la trioleína esta controlada prácticamente por el valor del coeficiente de transferencia de masa del agua-polietileno k_{WP} , c. el coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno k_{WP} está relacionado inversamente con el espesor de la película de la capa límite de la fase acuosa δ_W (ver capítulos 2 y 3), por lo que se puede hablar ahora en termino de variaciones del espesor de película de la capa límite δ_W . Este último término es un parámetro que queda establecido por el sistema en función de las condiciones de proceso y las características físicas de éste. Como se describió en el capítulo 3, la tendencia de la velocidad del proceso es la de volverse mas lento (valores mayores de tiempo para llegar al equilibrio), conforme existe un incremento en el espesor de la película formada por la capa límite δ_W . **Este aspecto es de gran utilidad ya que a partir de esta idea se puede diseñar un sistema que separe los contaminantes en tiempos eficientes.**

- Por último se tiene el impacto que sufre el sistema frente a variaciones del coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína k_{PT} . Al igual que se considero la variación del coeficiente de transferencia de masa del agua-polietileno k_{WP} , en función del valor del espesor de la película de la capa límite δ_W , el coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína k_{PT} , se puso en función del espesor de película formada por la matriz polimérica (polietileno) δ_P . La concentración del contaminante en la fase acuosa C_W decrece conforme se incrementa el valor del espesor de la película, esto a primera vista no es del todo claro ya que por definición la concentración del contaminante en la fase acuosa C_W , no está relacionada con el coeficiente de transferencia de masa polietileno-trioleína k_{PT} . Sin embargo si se analiza desde el punto de vista de la película del polietileno, se observar que conforme se incrementa el espesor de la película de polietileno (δ_P) y se piensa en la fase del polietileno como un recipiente, tenemos que conforme aumenta δ_P , se obtiene una estructura con mayor capacidad de contener al contaminante, explicando de esta manera la disminución de la concentración del contaminante en la fase acuosa C_W a incrementos en el espesor de película del polietileno δ_P . Tomando lo descrito, las tendencias de las concentraciones del contaminante en las fases conformadas por el polietileno C_P y la trioleína C_T , tienden a aumentar conforme se incrementa el valor del espesor de película del polietileno δ_P . Con respecto a la velocidad del sistema éste no sufre cambios apreciables, la velocidad del

sistema está prácticamente controlada por el valor del coeficiente de transferencia de masa agua-polietileno k_{WP} (ver capítulo 3).

Los planos de fase como se expresaron en el capítulos anteriores, es una nueva contribución al estudio de este tipo de sistema (DMSP), si se busca en la literatura es poco probable que se localice algo parecido a este tipo de representaciones, en este campo de estudio. Esta representación gráfica no contempla como variable independiente al tiempo, sino que ésta (t) se encuentra implícita dentro de los valores de concentración de las fases que se grafican, para simplificar la construcción de los planos de fase se tomaron pares, ya que el sistema esta conformado por tres fases (tricompartamental), lo que en otras palabras indicaría un plano tridimensional (C_W, C_P, C_T), para simplificar este problema se toman pares para formar planos bidimensionales, donde los pares están constituidos de la siguiente forma, a. agua-polietileno, b. agua-trioleína, c. polietileno-trioleína. Al no tener al tiempo como variable independiente, determinamos a una de las concentraciones en función de la otra concentración, lo cual lo expresamos como:

- a. $C_P \longrightarrow f(C_W)$
- b. $C_T \longrightarrow f(C_W)$
- c. $C_T \longrightarrow f(C_P)$

Así, se obtuvieron tres planos de fase (ver capítulo 3), donde radica la importancia de este tipo de representaciones. Su importancia es el de poder esquematizar el fenómeno difusivo del contaminante en su migración de una fase a otra fase ya que la gráfica muestra la trayectoria y el sentido en el cual el contaminante llega al equilibrio. El simple hecho de conocer diferentes relaciones de concentración del contaminante fuera de la línea de equilibrio, proporciona la información necesaria para que mediante el plano de fase se localice la trayectoria que sigue el contaminante para llegar al equilibrio desde la fase independiente hasta la fase dependiente, así como sus respectivos valores al estado estacionario (equilibrio).

La construcción de los tres planos de fase siguió la misma metodología. Se obtuvieron los valores y vectores propios, observar capítulo 3 en la sección de planos de fase, se observa que todos los pares de valores propios expresados como λ , contienen un valor que puede considerarse como cero si se compara su magnitud con la magnitud de su respectiva pareja, con esta consideración para fines prácticos tomamos a este valor propio como $\lambda = 0$, con lo cual al analizar el sistema se concluye que el sistema contiene un número infinito de soluciones, los cuales forman una línea recta denominada línea de equilibrio, la línea de equilibrio se describe a partir de su vector propio \underline{V} correspondiente. Cuál es el camino que sigue el contaminante de una fase a otra fase, esta pregunta queda contestada a través del segundo vector propio \underline{V} y su respectivo valor propio λ , este vector

describe una línea que intercepta la línea de equilibrio en un punto. Este depende de las condiciones del sistema y se considera como la trayectoria que sigue la concentración del contaminante durante su difusión de una fase a otra fase; al analizar las características de su valor propio λ , se observa que todos estos valores propios son negativos (ver capítulo 3), por lo que el sentido en el cual se recorren estas trayectoria es la de dirigirse hacia la línea de equilibrio, el sistema de ecuaciones algebraicas que describen el comportamiento del contaminante en el dispositivo (DMSP) contienen términos expresados en función de $e^{\lambda t}$, al observar éstos se establece que conforme incrementa t , al ser negativos los valores propios, los términos exponenciales tienden a 0 cuando $t \rightarrow \infty$ y esto demuestra que las trayectorias siguen un sentido hacia la línea de equilibrio. Si se desarrollan líneas paralelas al vector de trayectoria (líneas con igual pendiente), tendremos un infinito número de trayectorias para un infinito número de relaciones de valores de concentración del contaminante de la fase independiente y la fase dependiente. De esta forma se tiene una valiosa herramienta que nos describe la trayectoria que sigue el contaminante de la fase independiente a la fase dependiente, así como la obtención de las concentraciones al equilibrio (estado estacionario). Sólo queda mencionar que la pendiente de la línea de equilibrio está determinada por la relación de las concentraciones de las fases adyacentes en estudio y esto por definición corresponde al coeficiente de partición (revisar capítulos 2 y 3).

4.2 Utilidad y Perspectivas del Modelo

Desde el capítulo 1 de este trabajo se mencionó que los dispositivos de membrana semipermeable nacieron con la finalidad de describir la adsorción de contaminantes no polares o poco polares contenidos en ecosistemas acuosos por los seres vivos que habitan estos ecosistemas. Años más tarde fueron utilizados ampliamente por un grupo de investigadores estadounidenses con la finalidad de muestrear, separar y cuantificar dichos contaminantes tanto en sistemas acuosos como atmosféricos, principalmente en ríos de los Estados Unidos. Todos los trabajos a excepción del realizado por Gales R. W. Ref. [4], son trabajos experimentales dirigidos a obtener las concentraciones del contaminante en las diferentes fases que conforman al DMSP. Se utiliza para cuantificar la acumulación del contaminante en las diferentes fases que constituyen al dispositivo de membrana semipermeable (fase acuosa, polietileno y trioleína) unidades de concentraciones (g/cm^3) y se introduce el concepto de cofactore de concentración (adimensional). El trabajo desarrollado en este documento **es un tratamiento teórico** sobre el fenómeno de difusión de moléculas contaminantes no polares y pesticidas poco polares, ejemplificado a través de la molécula

contaminante BPC-52 perteneciente a la familia de los bifenilos policlorados (ver capítulo 2). Este tipo de análisis puede llegar a ser de gran utilidad en el desarrollo de investigaciones experimentales en este campo de estudio, ya que se puede contar con datos teóricos y tendencias antes de iniciar formalmente la investigación experimental minimizando así los costos generados por intervalos de tiempo excesivos y consumos de materias primas. Evidentemente la desventaja es que depende de datos experimentales confiables (coeficientes de partición y transferencia de masa). Así como la comprobación de la efectividad del análisis teórico para partículas contaminantes donde se carezca de resultados experimentales o correlaciones.

Utilidad

- Proporciona datos y tendencias del proceso sin realizar una experimentación. Su confiabilidad, considerando como partícula de análisis BPC-52 esta comprobada en el capítulo 2.
- Combinando el método compartamental con el adecuado método matemático de solución permite conocer y comprender el fenómeno difusivo del contaminante durante su migración de una fase a otra fase de una manera fácil y práctica.
- Se obtienen datos y tendencias que pueden ser utilizados para desarrollar eficientes trabajos experimentales.
- Este tipo de análisis teórico es útil para estimar y predecir la forma y cantidad del contaminante que puede adsorberse o acumularse en los seres vivos expuestos.
- Es una valiosa herramienta que puede utilizarse para desarrollar tecnología. Diseñando equipos de separación de contaminantes no polares, con tiempos y costos de operación razonables.

Perspectivas

- De los trabajos a futuro derivado de este estudio teórico, uno de los temas que no ha sido ampliamente considerado es la contribución real de la aparición de una capa de bioconcentración, la cual se forma sobre la superficie de la película polimérica (polietileno), entre la capa límite acuosa y la película de polietileno, es importante ya que al incorporar esta fase al sistema de estudio (modelación teórica), se obtendrán resultados más exactos y representativos a los experimentales (concentraciones en cada fase y velocidad del proceso).

- Aplicación de este tipo de sistemas en México para evaluaciones ambientales. Ecosistemas contaminados con contaminantes no polares o pesticidas poco polares.
- Buscar interrelaciones que describan el comportamiento de las moléculas del contaminante con el medio en el cual se difunde ya que la modelación de este sistema está fundamentado en la técnica de balances macroscópicos compartamentales, el cual se fundamenta únicamente en entradas y salidas de un compartimento a otro.
- Desarrollar tecnología útil a partir de este tipo de estudios; en este caso, en particular desarrollar membranas que sean competitivas en tiempo y costo frente a otras alternativas de separación de contaminantes no polares o pesticidas poco polares.
- Considerar en la modelación teórica fenómenos convectivos, si estos son introducidos, para desarrollar tecnología que permita obtener un mejor rendimiento del sistema.
- Considerar términos no homogéneos en la modelación teórica, un ejemplo de estos términos es si la alimentación al sistema no tuviera una concentración constante y fuera variando a diferentes tiempos dentro del intervalo en el cual se realiza la operación.

Anexos

Anexo 1.

NOM-133-SEMARNAT-2000, documento de control de partículas contaminantes, aplicado a la regulación de bifenilos policlorados (BPCs) en México [8, 9, 10, 11].

Cumplimiento a documentar por parte de los Generadores

- 1. Aviso de Inscripción** como empresa generadora (poseedora) de residuos peligrosos, modalidad INE-04-004-B, manifiesto para los generados de bifenilos policlorados (BPCs), incluyendo el inventario correspondiente.

Para documentar el cumplimiento de esta obligación se requiere contar con:

- 1.1 Un directorio de empresas generadoras (poseedoras) de BPCs.
- 1.2 Un inventario global de BPCs de todos los generadores y los inventarios parciales por generados.

2. Programa de Reclasificación o desincorporación de equipos que se encuentren en operación

Para documentar el cumplimiento de estas obligaciones se resumen a continuación datos relativos a los poseedores de BPCs y a la forma en la que se han venido manejando estos. Hasta enero del 2005 se registraron a 127 poseedores de BPCs y el inventario de los mismos fue de 4934 toneladas. Los poseedores han remitido anualmente a la Semarnat sus reportes de eliminación de BPCs. De 1995 a 2005 se cuentan con reportes de tratamiento por empresas autorizadas por una cantidad de 2911 toneladas de BPCs y en el mismo periodo se informo de la exportación de 14.026 toneladas. La designación de los equipos o de los residuos se basa en la tabla contenida en la figura 34, y es como se establece en la NOM.

5.8 Equipos BPCs	Equipo industrial de uso no eléctrico que utiliza BPCs en su operación.
5.9 Equipos contaminados BPCs	Equipo industrial manufacturado o llenado con fluidos diferentes a los BPCs y todo aquel que haya estado en contacto con BPCs y que contienen una concentración igual o mayor a 50 ppm o 100 g/100 cm ² de BPCs.
5.10 Equipo Eléctrico BPCs	Se considera el equipo eléctrico que utiliza líquido BPCs, incluyendo capacitores y transformadores.
5.13 Líquidos BPCs	Cualquier líquido que contenga una concentración igual o mayor a 50 ppm de BPCs; incluidos pero no limitados a fluidos

	BPCs comerciales puros o mezclas.
5.14 Material Residual con BPCs	Cualquier material solido o líquido que estuvo en contacto directo con BPCs y que contiene más de 2 ppm o 100 g/100 cm ² , pero menos de 50 ppm o 100 g/100 cm ² .
5.20 Residuos peligrosos BPCs	Todos aquellos residuos en cualquier estado físico que contengan bifenilos policlorados en una concentración igual o mayor a 50 ppm o 100 g/100 cm ² , así como cualquier material que entre en contacto directo con BPCs en alguna actividad, incluida la ropa de trabajo.
5.23 Sólidos BPCs	Cualquier solido que contenga una concentración igual o mayor a 50 ppm o 100 g/100 cm ² de BPCs
6.13 Balastos de lámparas de luz fluorescente	Las balastras fabricadas antes de 1980 y aquellas que carezcan de fecha de fabricación deberán considerarse como equipos eléctricos BPCs.
6.15 Equipos y materiales involucrados en los procesos que entren en contacto directo con líquidos BPCs	Todos los equipos y materiales involucrados en los procesos que entren en contacto directo con líquidos BPCs y los residuos que se generen, se consideran residuos peligrosos BPCs.

Figura 34. Clasificación de los contaminantes BPCs de acuerdo a la NOM-133-SEMARNAT-2000

3. Supervisión de equipos de acuerdo a la NOM

- Los capacitores BPCs en operación deben ser evaluados en su funcionalidad, el resto es inspeccionar visualmente en busca de fallas como sobrecalentamiento, arqueo, efecto corona, corrosión, fisuras en componentes de hule o plástico, fisuras o rupturas en aisladores de porcelana, fugas de algún material, componentes rotos, flojos o con fisuras y en caso de encontrar alguna de las fallas anteriores deben ser desincorporados del servicio.
- Los transformadores en operación, fabricados con BPCs deben inspeccionarse cada tres meses para detección de fugas, goteos, filtraciones o derrames de fluidos. En caso de acciones se notificara a la secretaria y deberá ser ratificada por escrito dentro de los tres días siguientes al día en que ocurran los hechos con base en lo establecido en el artículo 42 del Reglamento de la Ley en Materia de Residuos Peligrosos. En caso necesario se reprogramara la desincorporación de ese equipo tomando las medidas de seguridad

necesarias para las actividades de limpieza correspondientes que eviten la contaminación de la instalación.

- Se deben mantener los documentos y registros de las actividades de inspección, mantenimiento y limpieza que se realicen a los equipos eléctricos BPCs y equipos BPCs y deben estar disponibles durante cinco años para verificación por parte de la secretaria cuando así lo requiera.

4. Contaminación y limpieza de sitios.

- Las superficies contaminadas con BPCs durante un derrame, excepto suelo natural, deben limpiarse hasta una concentración menor de 10 g/100 cm² y los productos contaminados con BPCs, deben removerse e integrarse como residuos BPCs, y manejarse conforme a las disposiciones establecidas en esta Norma.
- Se debe tener un registro del control y limpieza de derrames que incluya, entre otros aspectos, identificación y localización de la fuente, fecha del siniestro, aviso a la secretaria, fecha de limpieza de materiales contaminados, muestreo para determinar la magnitud del derrame, excavación y suelo removido, superficies solidas limpias y metodología utilizada en la limpieza del lugar.
- En caso de derrames al suelo natural con líquidos BPCs, se deben cumplir los límites máximos de contaminación de la figura , a fin de establecer las medidas de restauración aplicables (esta obligación también aplica a las empresas de servicios de manejo de BPCs).

USO DE SUELO	BPCs en mg/Kg B.S.
Agrícola	0.5
Residencial	5
Industrial/comercial	25
Cuantificados en base seca (B.S.) y con la sumatoria de todos los congéneres de BPCs detectados	

Figura 35. Niveles máximos permitidos de BPCs en los diferentes tipos de suelo

5. Métodos de clasificación

- El equipo en operación y fuera de servicio debe clasificarse como equipo BPCs o equipo eléctrico BPCs, al localizar en la placa de identificación de estos cualquiera de los nombres de fluidos BPCs comerciales.

- Los poseedores de fluidos dieléctricos almacenados, en operación y fuera de servicio que no cuenten con letreros, marcas, placas de identificación o no se tengan las pruebas documentales correspondientes, deberán demostrar que no contienen BPCs a través de los métodos analíticos aplicables.
- los poseedores de equipos BPCs y equipos contaminados BPCs deben contar con el comprobante de descontaminación que avale que los equipos reclasificados o tratados, contienen concentraciones menores de 50 ppm o 100 g/100 cm² de BPCs.

Obligación de las empresas autorizadas a proporcionar servicios de manejo

1. Las empresas de servicio, con instalaciones fijas o móviles que llevan acabo el manejo de los BPCs incluyendo procesos de reclasificación, desincorporación, acondicionamiento, eliminación y descontaminación, deben contar con la autorización correspondiente otorgada por la secretaria. No se autorizara la exportación para confinamiento de equipos de BPCs, equipos eléctricos BPCs, equipos contaminados BPCs y residuos BPCs que contengan cualquier concentración de BPCs, en la figura , se muestran los procesos autorizados para el manejo de BPCs.

Descontaminación	Proceso de tratamiento que reduce la concentración de BPCs a valores menores de 50 ppm o 100 g/100 cm ² en equipos, materiales y residuos con la finalidad de que durante su manejo se reduzca el riesgo de contaminación para la salud y el medio ambiente.
Desincorporación	Retirar del servicio todos los equipos BPCs y equipos eléctricos BPCs que se encuentren en operación.
Eliminación	Cambio en la estructura química de los BPCs con la cual dejan de ser bifenilos o su concentración final es menor de 50 ppm o 100 g/100 cm ² .
Reclasificación	Procedimiento por el cual, los equipos eléctricos BPCs, los equipos BPCs y equipos contaminados BPCs se someten a un tratamiento para eliminar la concentración de BPCs, o reducir la concentración de los mismos por debajo de las 50 ppm o 100 g/100 cm ² .
Reciclaje de materiales que contienen BPCs	Método de transformación que permita obtener materiales susceptibles de ser reutilizados en procesos industriales.
Tratamiento de BPCs	Todos aquellos procesos físicos, químicos, térmicos y biológicos, diseñados para eliminar o

	descontaminar los equipos BPCs, equipos eléctricos BPCs, materiales y equipos contaminados BPCs, líquidos BPCs, sólidos BPCs o la composición de los residuos BPCs.
Procesos de oxidación termina	Los líquidos, equipos y materiales con concentraciones iguales o mayores a 50 ppm o 100 g/100 cm ² de BPCs, y cualquier solido o residuo que no pueda descontaminarse deben tratarse por procesos de oxidación térmica u otros procesos autorizados.

Figura 36. Procesos de manejo para los BPCs de acuerdo a esta norma

2. Los límites máximos permisibles para emisiones al medio ambiente por BPCs, para cualquier actividad o proceso industrial que trate equipos, materiales y residuos que contengan cualquier concentración de BPCs, descritos en la figura , de la NOM-133 son los siguientes:

Emisiones	Límite máximo permisible
Emisión a la atmosfera	0.5 µm/m ³
Agua Residual	5 µm/lt
Sólidos Residuales	<50 mg/Kg de Base Seca

Figura 37, muestra las concentraciones permitidas de contaminantes de BPCs al medio ambiente, de acuerdo a esta NOM

3. Para la exportación de equipos BPCs, equipos eléctricos BPCs, equipos contaminados BPCs y residuos BPCs, las empresas de servicio deben contar con la autorización previa para el manejo de BPCs que otorga la secretaria.

Bibliografía.

1. Rusina T. P. 2009 Tesis Doctoral, New methods of sample pre-concentration of hydrophobic compounds in aquatic ecosystems. Pag. 6 – 7.
2. Huckins J.N., Tubergen M. W. and Manuweera G. K. SEMIPERMEABLE MEMBRANE DEVICE CONTAINING MODEL LIPID: A NEW APPROACH TO MONITORING THE BIOAVAILABILITY OF LIPOPHILIC CONTAMINANTS AND ESTIMATING THEIR BIOCONCENTRATION POTENTIAL. *Chemosphere*, Vol. 20, No. 5. Pp 533-552, 1990.
3. Huckins J.N., Tubergen M. W., Manuweera G. K., Gibson V.L., Petty J.D. Semipermeable Membrane Device (SPMD). Columbia Environmental Research Center, 24 March 1992.
4. Gale R.W., Three-Compartment Model for Contaminant Accumulation by Semipermeable Membrane Devices. *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 2292 – 2300.
5. D.M. FOSTER, NONCOMPARTMENTAL VERSUS COMPARTMENTAL APPROACHES TO PHARMACOKINETIC ANALYSIS, *Chemosphere*, Vol. 54, No. 32, pp. 2525-2546, 2004.
6. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot. *Transport Phenomena*, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc 2002 Chapter 23, pag. 780-820.
7. Huckins J. N., Booji K., Cranor L.W., Alvarez A.D., Gale R.W., Bartkow M.E. *Fundamentals of the Use the Performance Reference Compounds (PRCs) in Passive Samplers*, USGS, CERC, Columbia, MO, USA 2006
8. Diagnóstico Nacional de Bifenilos Policlorados en México. Reporte Final. Acosta y Asociados. Proyecto INE-1/01. Diciembre del 2001/Abril 2003. Preparado para: Instituto Nacional de Ecología No. INE/AD-084/2001.
9. Los Contaminantes Orgánicos Persistentes: Una Visión Regional. Cortinas de Nava, C., Cámara de Diputados LVIII Legislatura. PVEM. 2003.
10. Programa de gestión de sustancias Toxicas de Atención Prioritaria. INE/SEMARNAT 1997.
11. Plan de Acción Regional de América del Norte sobre Bifenilos Policlorados.
12. DENNIS G. ZILL, MICHAEL R. CULLEN, ECUACIONES DIFERENCIALES CON PROBLEMAS DE VALOR EN LA FRONTERA, QUINTA EDICION, EDIT. THONSON LEARNING 2002 CAPITULOS 8.
13. MURRAY R. SPIEGEL, Ecuaciones diferenciales aplicadas, tercera edición, PRENTICE-HALL HISPANOAMERICANA, S.A., 1983, Capitulo 1.
14. R. Kent Nagle, Edward B. Saff, Arthur David Snider, ECUACIONES DIFERENCIALES y problemas con valores en la frontera, 4ª. Ed. 2005, PERSON Educación, Capítulos 5, 9.
15. Daniel A. Marcus, Ecuaciones Diferenciales, Primera edición 1993, Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., Capitulo 5.
16. Isabel Carmona Jover, Ecuaciones Diferenciales, Cuarta Edición 1992, LONGMAN DE MÉXICO EDITORES, S.A. DE C.V., Capitulo 2.
17. Simon J.A. Malham, Differential Equation and Linear Algebra Lecture Notes. DEPARTMENT OF MATHEMATIC, HERIOT-WATT UNIVERSITY, Chapters 6,7.
18. William E. Boyce, Richard C. Diprima, Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems, John Wiley & Sons. Inc. SEVENTH EDITION, Chapter 7.
19. DENNIS A. NOE, JOAHN C. DELENICK, Quantitative analysis of membrane and secretory protein processing and intreccellular transport, The Jonhs Hopkins Oncology Center.
20. Harry F. Prest, James N. Huckins, Jimmie D. Petty, Sirpa Herve, Jaakko Paasivirta and Pertti Heinonen, A Survey of Recent Result in Passive Sampling of Water and Air by Semipermeable Membrane Devices, *Marine Pollution Bulletin* Vol. 31, Nos 4-12, pp. 306-312, 1995.

21. Robert W. Gale, James N. Huckins, Jimmie D. Petty, Paulh Peterman, Lisal Willians, Douglas Morse, Tedr Schwartz and Donalde Tillitt, Comparison of the Untake of Dioxin-Like Compounds by Caged Channel Catfish abd Semipermeable Membrane Devices in the Saginaw River, Michigan, *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 178-187.
22. James N. Huckins, Jimmie D. Petty, Carl E. Orazio, Joan A. Lebo, Clark Virgini A. L. Gibson, Willian R. Gala, and Kath R. Echol, Determination of Uptake Kinetics (Sampling Rates) by Lipid-Containing Semipermeable Membrane Device (SPMDs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water, *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 3918-3923.
23. J. Meadows, D. Tillitt, J. Huckins, D. Schroeder, LARGE-SCALE DIALYSIS OF SAMPLE LIPIDS USING A SEMIPERMEABLE MEMBRANE DIVICE, *Chemosphere*, Vol. 26, No. 11, pp. 1993-2006, 1993.
24. James N. Huckins, Harry F. Prest, Jimmie D. Petty, Jon A. Lebo, Maureen M. Hoggins, Randal C. Clark, David A. Alvarez, illian R. Gala, Alexis Steen, Robert Gale, and Christopher G. Ingersoll, OVERVIEW AND COMPARISON OF LIPID-CONTAINING SEMIPERMEABLE MEMBRANE DEVICE AND OYSTERS (CRASSOSTREAGIGAS) FOR ASSESSING ORGANIC CHEMICAL EXPOSURE, *Environmental Toxicology and Chemistry*. Vol. 23, No. 7, pp 1617-1628, 2004.
25. J. D. Petty, J. N. Huckins, D.B. Martin and T.G. Adornato, USE OF SEMIPERMEABLE MEMBRANE DEVICE (SPMD) TO DETERMINE BIOAVAILABLE ORGANOCHLORINE PESTICIDE RESIDUES IN STREAMS RECEIVING IRRIGATION DRAINWATER, *Chemosphere*, Vol. 30, No, 10, pp. 1891-1903, 1995.
26. Igmarr Grenthe and Ignasi Puigdomenech, Modelling Solute Transport Using the Double Porous Medium Approach, Chapter XII, OECD Publications, pp., 724, 1997.
27. L. Masaro, X.X. Zhu, Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solid, *Prog. Polym. Sci.* 24 pp., 731-775, 1999.
28. J. CRANK, THE MATHEMATICS OF DIFFUSION, SECOND EDITION OXFORD UNIVERSITY PRESS 1975, Chapters 1, 2.
29. Soney C. George, Sabu Thomas, Transport phenomena throught polymeric system, *Pror. Polym. Sci.* 26 pp., 985-1017, 2001.
30. M.H. Klopffer and B. Flaconnèche, Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review, *Oil & Gas Science and Technology- Rev. IFP*, Vol. 56, No. 3, pp. 223-244, 2001.
31. Alan S. Wingrove and Robert L. Caret. *Química Organica*, Primera Edición. Editoria Harla, 1998, cap. 2, pág. 58.
32. Mitchell D. Erikson. *Analytical Chemistry of PCBs*, LEWIS PUBLISHER, 1986, cap. 1,2 y 3.
33. T.C. Collocott. *Diccionario Científico y Tecnológico*. Ediciones Omega, 1979, tomo I.
34. Joel R. Fried. *Polimer Science & Technology*, second edition, Printice Hall 2003, pág. 199-280.
35. Patrick Meares. *Membrane Separation Processes*, primera edition 1976, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHER B.V. cap. 1, 2 pág. 45-58.