

Termodynamiczna ocena źródła entropii w układzie zawierającym dwuskładnikowy opatrunek membranowy

ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego
Politechnika Częstochowska

Streszczenie

Na gruncie liniowej termodynamiki nierównowagowej, opisano źródło entropii w komórce zawierającej dwuskładnikową membranę polimerową, w której występują przepływy hydrauliczno-osmotyczne i dyfuzyjne jednorodnych roztworów elektrolitów oraz działają różnice ciśnień osmotycznych i hydrostatycznych. Wyprowadzono formułę opisującą natężenie źródła entropii, wyróżniając w niej część hydrauliczno-osmotyczną i dyfuzyjną. Ponadto wprowadzono definicję wydatku hydrauliczno-osmotycznego i dyfuzyjnego źródła entropii. Na podstawie obliczeń dokonano oceny natężenia źródła entropii dla membrany Textus Bioactiv.

Słowa kluczowe: transport membranowy, źródło entropii, opatrunek membranowy

Thermodynamical evaluation of the entropy source in a system containing the two-component membrane dressing

Summary

On the basis of linear non-equilibrium thermodynamics (LNET) has been used to express the entropy source in two-component polymeric membrane cell with hydraulic-osmotic flows of homogeneous binary electrolyte solution and with osmotic and hydrostatic pressures difference. The mathematical formula for the entropy source intensity was described, distinguishing hydraulic-osmotic a diffusive parts. Besides, the definition of hydraulic-osmotic and diffusion expenditure of entropy source. On the basis obtained equations the calculation of the entropy source intensity for the Textus Bioactiv membrane were performed.

Key words: membrane transport, entropy source, membrane dressing

WSTĘP

Entropia jest jedną z podstawowych wielkości opisujących zjawiska występujące w przyrodzie, a prawo jej wzrostu, wprowadzające strzałkę czasu, należy do grupy podstawowych praw przyrody [1, 2]. W nauce entropia występuje w trzech pozornie różnych formach matematycznych, wprowadzonych do nauki przez R. J. E. Clausiusa (termodynamika), L. Boltzmanna (fizyka statystyczna) i C. Shannona (teoria informacji) [3]. Między tymi formami występują głębokie i ustalone związki matematyczne, interesujące zarówno z poznawczego jak i utylitarnego punktu widzenia [4].

Jedną z podstawowych wielkości opisujących entropię w termodynamice nierównowagowej jest produkcja entropii, określająca szybkość zmian entropii układu w następstwie procesów nieodwracalnych masy, energii i pędu [5]. Szczególną rolę w wielu dyscyplinach naukowych zarówno o charakterze poznawczym jak i utylitarnym pełnią rolę procesy transportu membranowego [6]. Do ich opisu stosowane są metody opracowane w ramach termodynamiki nierównowagowej [7–11]. Jedną z nich jest formalizm Kedem-Katchalsky'ego [7, 12].

Wśród wielu zastosowań medycznych membran jako obiektów o charakterze separacyjnym należy wymienić opatrunki membranowe, odgrywające pewną pozytywną rolę w procesie leczenia trudno gojących się ran (powikłanych i zakażonych), takich jak ciężkie oparzenia czy żyłne owrzodzenia podudzi [13, 14]. W ostatnich latach do leczenia owych ran stosowane są opatrunki aktywne, zawierające odpowiednio spreparowane włókna polimerowe oraz jony srebra [15–17]. Do ich produkcji zastosowano nanotechnologie materiałowe [18].

Przykładem takich opatrunków są między innymi Anticoat [19] i Textus Bioactiv [20, 21]. Pierwszy z nich jest opatrunkiem trójwarstwowym, w którym warstwy są szwami ultradźwiękowymi. Warstwy zewnętrzne, tworzące sieć utkaną z włókien polietylenowych zawierają nanokryształki srebra. Warstwa wewnętrzna, wykonana z jedwabiu i poliestrów pełni rolę usztywniającą. Textus bioactiv jest opatrunkiem dwuwarstwowym. Jedną z warstw stanowi siateczkę zapobiegającą przywieraniu do rany, a druga warstwa zawiera włókna, z hydrofilową powierzchnią i hydrofobowym rdzeniem oraz całkowicie hydrofilowe włókna absorpcyjne.

W poprzedniej pracy [21] przedstawiono wyznaczone doświadczalnie parametry transportowe wynikające z formalizmu Kedem-Katchalsky'ego, wyniki badań doświadczalnych strumieni objętościowych i substancji rozpuszczonych demonstrujących właściwości prostownicze dwuwarstwowego opatrunku membranowego Textus Bioactiv.

W obecnej pracy przedstawiono równanie opisujące natężenie źródła entropii dla układu zawierającego dwuskładnikową membranę polimerową i roztwory elektrolityczne. W równaniu tym wyróżniono część hydrauliczno-osmotyczną i dyfuzyjną. Ponadto wprowadzono definicję wydatku hydrauliczno-osmotycznego i dyfuzyjnego źródła entropii. Na podstawie obliczeń dokonano oceny natężenia źródła entropii dla membrany Textus Bioactiv.

PRAKTYCZNA POSTAĆ RÓWNIANIA DLA NATĘŻENIA ŹRÓDŁA ENTROPII

Jednym z ważniejszych pojęć w termodynamice nierównowagowej (NET) jest produkcja entropii. W celu wyprowadzenia wyrażenia opisującego natężenie źródła entropii dla układu otwartego, którym jest sztuczna komórka membranowa zawierająca membranę polimerową rozdzielającą dwa roztwory elektrolityczne o różnych stężeniach, przeprowadzimy następujące rozważania.

Dla dowolnego układu otwartego, całkowitą zmianę entropii można przedstawić za pomocą wyrażenia [22]

$$\frac{dS}{dt} = \Phi(S) + P(S) \quad (1)$$

w którym:

$\Phi(S) = -\int_A J(S)dA$ jest szybkością wymiany entropii z otoczeniem, $J(S)$ jest w gęstością wypływu entropii wzdłuż normalnej do powierzchni granicznej A , dopływ entropii, dA jest wektorem prostopadłym do powierzchni, przez którą zachodzi wymiana materii i energii między układem a otoczeniem, $P(S) = \int_V p(S)dV$ jest szybkością tworzenia lub produkcją entropii wskutek procesów nieodwracalnych wewnątrz układu, $p(S)$ jest natężeniem źródła entropii (lokalna produkcja entropii).

Lokalna produkcja entropii $p(S)$ lub natężenie źródła entropii może być, co najwyżej, sumą czterech dodatnich przyczynków: termicznego (p_{ther}), dyfuzyjnego (p_{diff}), lepkościowego (p_{vis}) i chemicznego (p_{chem}). Dla układu otwartego w obecności źródła entropii o natężeniu $p(S) \geq 0$, wyrażenie przedstawiające lokalny bilans entropii można zapisać w postaci [5, 7]

$$\rho \frac{\partial s_m}{\partial t} = -\text{div} J(S) + p(S) \quad (2)$$

gdzie:

ρ jest całkowitą gęstością masy, jest entropią przypadającą na jednostkę masy.

Natężenie źródła entropii, które jest miarą lokalnej produkcji entropii, można opisać poniższym wyrażeniem [5, 7]

$$p(S) = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n J_i X_i \geq 0 \quad (3)$$

Z matematycznego punktu widzenia natężenie źródła entropii jest biliniową formą, która jest sumą iloczynów uogólnionych przepływów termodynamicznych (J_i) i bodźców termodynamicznych (X_i) o tym samym rzędzie tensorowym, pomnożona

przez odwrotność temperatury termodynamicznej (T). Do przedstawienia kierunku i sprzężenia przepływów i bodźców termodynamicznych, Onsager wprowadził równanie fenomenologiczne $J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j$, w którym L_{ij} są współczynnikami fenomenologicznymi sprzęgającymi przepływ J_i z bodźcem X_j . Przy pomocy tego równania, równanie (3) można przekształcić do postaci

$$p(S) = \frac{1}{T} \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n L_{ij} X_i + \sum_{i,j(i \neq j)=1}^n (L_{ij} + L_{ji}) X_i X_j \right) \geq 0 \quad (4)$$

Onsager wykazał, że: $L_{ij} = L_{ji}$, $L_{ii} \geq 0$ oraz $L_{ii} L_{jj} \geq L_{ij}^2$ ($i \neq j$; $i, j = 1, 2, \dots, n$).

W przypadku stacjonarnego transportu membranowego jednorodnych roztworów zawierających jedną substancję rozpuszczoną (s) i rozpuszczalnik (w) wywołwanego przez bodźce: $\Delta\pi$ (różnicę ciśnienia osmotycznego) i ΔP (różnicę ciśnień hydrostatycznych), natężenie źródła entropii wyrażone równaniem (3) można opisać następującym równaniem

$$p(S) = \frac{1}{T} \left[J_w \bar{V}_w (\Delta P - \Delta\pi) + J_s \left(\bar{V}_s \Delta P + \frac{\Delta\pi}{\bar{C}_s} \right) \right] \quad (5)$$

gdzie:

$\bar{V}_s$ i $\bar{V}_w$ – parcjale objętości molowe składników, odpowiednio „s” i „w”, J_s – strumień solutu, J_w – strumień objętościowy. Po odpowiednim przegrupowaniu wyrażen i wykorzystaniu tożsamości $J_s \bar{V}_s + J_w \bar{V}_w \equiv J_v$ oraz $J_s \bar{C}_s^{-1} - J_w \bar{V}_w \equiv J_D$, powyższe równanie można przekształcić do postaci [7]

$$p(S) \Delta = \pi \frac{1}{T} (J_v \Delta P) + J_D \quad (6)$$

W powyższym równaniu J_D oznacza strumień dyfuzyjny. Dla roztworów rozcieńczonych z dostatecznie dobrym przybliżeniem spełnione jest wyrażenie $J_D = J_s \bar{C}_s^{-1} - J_v$ [7]. Ta relacja upoważnia do zapisania równania (6) w postaci

$$p(S) = \frac{1}{T} \left[J_v (\Delta P - \Delta\pi) + J_s \frac{\Delta\pi}{\bar{C}_s} \right] \quad (7)$$

Otrzymane wyrażenie stanowi praktyczną postać równania natężenia źródła entropii dla transportu osmotyczno-dyfuzyjnego. Obliczymy teraz J_v i J_s dla dwuwarstwowej membrany polimerowej korzystając z formalizmu Kedem-Katchalsky'ego [7].

W poprzedniej pracy [21] rozpatrzono model dwuwarstwowej membrany typu Textus Bioactiv. Model ten zakłada, że membrana (M), składa się z warstw M_α oraz M_β ułożonych w szereg. Współczynniki przepuszczalności hydraulicznej owych warstw oznaczono odpowiednio przez $L_{p\alpha}$ i $L_{p\beta}$, natomiast współczynniki odbicia – odpowied-

nio przez σ_α i σ_β . Współczynniki przepuszczalności substancji rozpuszczonej oznaczono odpowiednio przez ω_α i ω_β . Membrana M_α rozdziela jednorodne roztwory elektrolityczne o stężeniach C_h i C_m ($C_h > C_m$) i ciśnieniach hydrostatycznych P_h i P_m , natomiast membrana M_β – roztwory elektrolityczne o stężeniach C_m i C_l ($C_m > C_l$) i ciśnieniach hydrostatycznych P_m i P_l . Współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej, odbicia i przepuszczalności solutu membrany dwuwarstwowej M oznaczono odpowiednio przez L_{sc} , σ_{sc} oraz ω_{sc} .

W pracy [21] pokazano, że strumienie J_v i J_s przez dwuwarstwową membranę polimerową typu Textus Bioactiv można opisać przy pomocy następujących równań

$$J_v = L_{sc} (\Delta P - \sigma_{sc} \Delta\pi) \quad (8)$$

$$J_s = \omega_{sc} \Delta\pi + J_v (1 - \sigma_{sc}) \bar{C}_s \quad (9)$$

gdzie: $\Delta P = P_h - P_l$ – różnica ciśnień hydrostatycznych, $\Delta\pi = \zeta RT(C_h - C_l)$ – różnica ciśnień osmotycznych, $\bar{C}_s = \frac{1}{2}(C_h + C_l)$. Występujące w powyższych równaniach współczynniki L_{sc} , σ_{sc} oraz ω_{sc} związane są z współczynnikami $L_{p\alpha}$, $L_{p\beta}$, σ_α , σ_β , ω_α i ω_β następującymi wyrażeniami $L_{sc} = L_{p\alpha} L_{p\beta} (L_{p\alpha} + L_{p\beta})^{-1}$, $\sigma_{sc} = (\sigma_\alpha \omega_\alpha + \sigma_\beta \omega_\beta) (\omega_\alpha + \omega_\beta)^{-1}$ lub $\sigma_{sc} = \omega_{sc} (\sigma_\alpha \omega_\beta + \sigma_\beta \omega_\alpha) (\omega_\alpha \omega_\beta)^{-1}$ oraz $\omega_{sc} = \omega_\alpha \omega_\beta (\omega_\alpha + \omega_\beta)^{-1}$. Uwzględniając równania (8) i (9) w równaniu (10) otrzymujemy [23]

$$p(S)_C = \frac{1}{T} \left[L_{sc} (\Delta P - \sigma_{sc} \Delta\pi)^2 + \frac{\omega_{sc}}{\bar{C}_s} (\Delta\pi)^2 \right] \quad (10)$$

Powyższe równanie można zapisać w postaci

$$p(S)_C = p(S)_V + p(S)_D \quad (11)$$

$$p(S)_V = \frac{1}{T} L_{sc} (\Delta P - \sigma_{sc} \Delta\pi)^2 \quad (12)$$

$$p(S)_D = \frac{\omega_{sc}}{T \bar{C}_s} (\Delta\pi)^2 \quad (13)$$

Gdzie: $p(S)_V$ będziemy nazywać częścią hydrauliczno-osmotyczną, natomiast $p(S)_D$ – częścią dyfuzyjną natężenia źródła entropii. Dzieląc stronami równania (12) i (11) oraz (13) i (11) otrzymujemy wydatek hydrauliczno-osmotyczny (k_V) i wydatek dyfuzyjny (k_D) natężenia źródła entropii

$$k_V = \frac{p(S)_V}{p(S)_C} = \frac{L_{sc} \bar{C}_s (\Delta P - \sigma_{sc} \Delta\pi)^2}{L_{sc} \bar{C}_s (\Delta P - \sigma_{sc} \Delta\pi)^2 + \omega_{sc} (\Delta\pi)^2} \quad (14)$$

$$k_D = \frac{p(S)_D}{p(S)_C} = \frac{\omega_{sc} (\Delta\pi)^2}{\bar{C}_s L_{sc} (\Delta P - \sigma_{sc} \Delta\pi)^2 + \omega_{sc} (\Delta\pi)^2} \quad (15)$$

Z powyższych zależności wynika, że dla współczynników k_V i k_D zachodzi związek

$$k_V + k_D = 1 \quad (16)$$

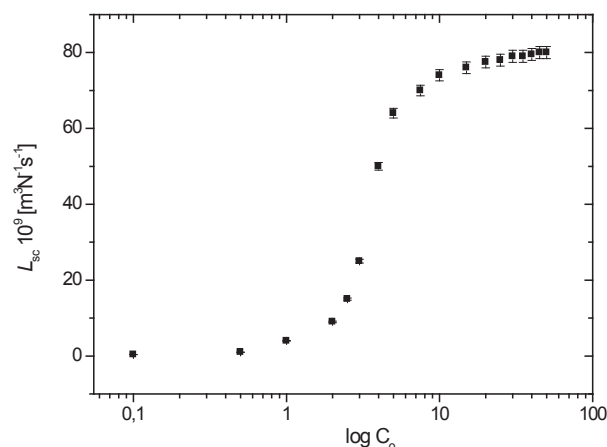
Równania (10), (12)–(15) zostaną wykorzystane do obliczeń numerycznych, na podstawie współczynników L_{sc} , σ_{sc} i ω_{sc} , wyznaczonych doświadczalnie w serii niezależnych eksperymentów.

WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Zgodnie z opisem producenta, opatrunek [20] Textus Bioactiv zbudowany jest z trzech rodzajów niejednorodnych i współpracujących ze sobą termoplastycznych włókien polietylenowych, ułożonych w dwie warstwy. Pierwsza warstwa zawiera włókna z hydrofilową powierzchnią i hydrofobowym rdzeniem oraz całkowicie hydrofilowe włókna absorpcyjne (SAP). W poprzednich pracach [23, 24] przedstawiono obrazy powierzchni membrany Textus Bioactiv, otrzymane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Zeiss Supra 35). Obrazy te ujawniają przekroje opisanych powyżej dwóch typów włókien oraz siateczki zapobiegającej przywieraniu opatrunku membranowego do leczonej rany. Powierzchnia włókien hydrofilowo-hydrofobowych posiada zaincorporowane zeolity srebra; średnio na każdy centymetr kwadratowy opatrunku przypada około 0,2 mg srebra w postaci jonowej (Ag^+) i/lub zmikronizowanej (Ag).

Proces aktywacji opatrunku, polegający na uwalnianiu i wymianie jonów Ag^+ zawartych w zeolicie na jony Ca^{2+} , następuje po zwilżeniu opatrunku płynem Ringera. Migracja jonów Ag^+ systematycznie uwalnianych z zeolitów odbywa się skokowo, od zeolitów do włókien SAP. W tym procesie jony Ag^+ przebywają odległość około 150 nm i są wychwytywane przez towarzyszące włóknom polimerowym zawierającym zeolity, włókna SAP. Trzeci rodzaj włókien polimerowych znajduje się w drugiej warstwie membrany i jest ułożony równolegle do powierzchni skóry, tworząc specjalną siateczkę zapobiegającą przywieraniu opatrunku do leczonej rany.

Na rycinie 1 przedstawiono doświadczalną charakterystykę dla membrany napęczniałej, tj. po namoczeniu w badanym wodnym roztworze $CaCl_2$ przez 150 godzin [21]. Przedstawione na tej rycinie dane doświadczalne wskazują, że dla $C_o < 0,1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ wartości współczynnika L_{sc} są słabo zależne od stężenia roztworów: dla $C_o = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $L_{sc} = 0,15 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$, a dla $C_o = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $L_{sc} = 0,39 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$.



RYC. 1. Wyznaczona doświadczalnie charakterystyka dla membrany Textus Bioactiv i wodnych roztworów $CaCl_2$ spełniających warunek $C_o = C_h = C_l$

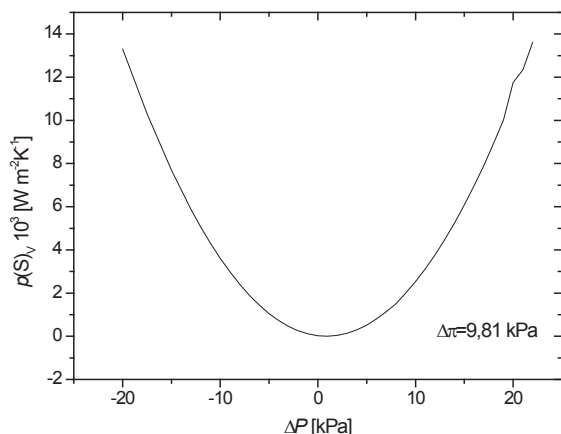
FIG. 1. Experimental concentration dependence of the hydraulic permeability coefficient (L_{sc}) for an aqueous $CaCl_2$ solutions and Textus Bioactiv membrane

1 s^{-1} . Dla $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \leq C_o \leq 7,5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ wartość współczynnika L_{sc} rośnie skokowo od $L_{sc} = 4 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$ do $L_{sc} = 7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dla $C_o > 7,5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ wartość współczynnika L_{sc} rośnie od $L_{sc} = 7,6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($C_o = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$) do $L_{sc} = 8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($C_o = 50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$). Dla $C_o > 50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ $L_{sc} = 8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$ i jest stała. Badania doświadczalne wskazują także, że wartość współczynnika σ_{sc} jest niezależna zarówno od czasu jak i stężenia i wynosi $\sigma_{sc} = 0,09$. Podobnie, wartość współczynnika ω_{sc} jest niezależna zarówno od czasu jak i stężenia, a jego wartość wynosi $\omega_{sc} = 2 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{s}^{-1}$.

WYNIKI OBLICZEŃ I OMÓWIENIE

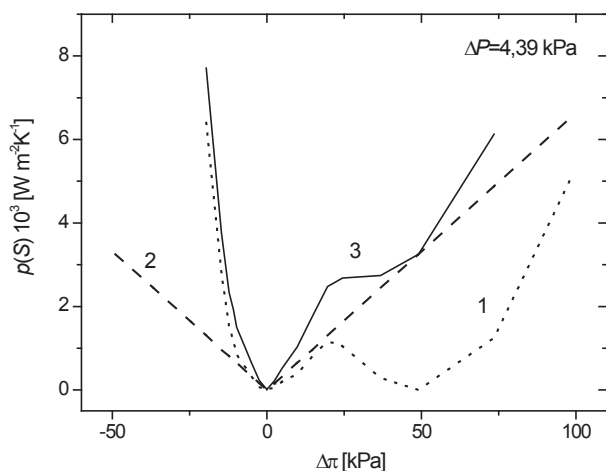
Wyniki obliczeń odpowiedniego źródła entropii dla membrany Textus Bioactiv i wodnych roztworów $CaCl_2$ w warunkach izotermicznych ($T = 295 \text{ K}$), przedstawiono na rycinach 2 i 3. Obliczenia wykonano na podstawie równań (10) oraz (12)–(15) dla warunków izotermicznych ($T = 295 \text{ K}$) oraz $C_l = 0,01 \text{ mol m}^{-3}$. Wartości C_h były zawarte w przedziale od $C_h = 0,01 \text{ mol m}^{-3}$ do $C_h = 30 \text{ mol m}^{-3}$.

Na rycinie 2 przedstawiono charakterystykę $p(S)_V = f(\Delta P)_{\Delta \pi = 9,81 \text{ kPa}}$, obliczoną na podstawie równania (12) dla $L_{sc} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$. Zamieszczona na tej rycinie krzywa posiada minimum dla punktu o współrzędnych $p(S)_V = 1 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ i $\Delta \pi = 1 \text{ kPa}$.



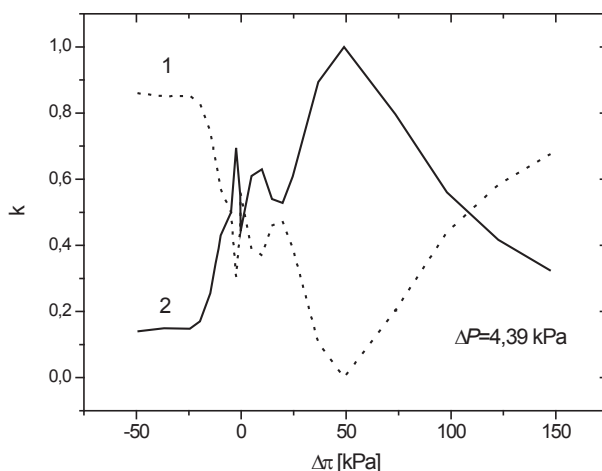
RYC. 2. Graficzna ilustracja zależności $p(S)_V = f(\Delta\pi)$ $\Delta P = \text{const.}$ dla wodnych roztworów CaCl_2 i membrany Textus Bioactiv, obliczonych na podstawie równania (12), dla $\Delta\pi = 9,81$ kPa

FIG. 2. Graphic illustration of a dependence $p(S)_V = f(\Delta\pi)_{\Delta P = \text{const.}}$ for an aqueous solutions of CaCl_2 and the Textus Bioactiv membrane, calculated on a basis of equation (12) for $\Delta\pi = 9,81$ kPa



RYC. 3. Graficzna ilustracja zależności $p(S) = f(\Delta\pi)$ $\Delta P = \text{const.}$ dla wodnych roztworów CaCl_2 , membrany Textus Bioactiv i $\Delta P = 4,39$ kPa. Krzywa 1 ilustruje charakterystykę $p(S)_V = f(\Delta\pi)_{\Delta P = \text{const.}}$, obliczoną na podstawie równania (12), wykres 2 – charakterystykę $p(S)_D = f(\Delta\pi)_{\Delta P = \text{const.}}$, obliczoną na podstawie równania (13), natomiast krzywa 3 – charakterystykę $p(S)_C = f(\Delta\pi)_{\Delta P = \text{const.}}$, obliczoną na podstawie równania (10)

FIG. 3. Graphic illustration of a dependence $p(S) = f(\Delta\pi)_{\Delta P = \text{const.}}$ for an aqueous solutions of CaCl_2 and the Textus Bioactiv membrane and $\Delta P = 4,39$ kPa. Curve 1 represent the $p(S)_V = f(\Delta\pi)_{\Delta P = \text{const.}}$ calculated on the basis of equation (13), whereas curve 3 – $p(S)_C = f(\Delta\pi)_{\Delta P = \text{const.}}$ calculated on the basis of equation (10)



RYC. 4. Graficzna ilustracja zależności $k_V = f(\Delta\pi)_{\Delta P = \text{const.}}$ (krzywa 1) i $k_V = f(\Delta\pi)_{\Delta P = \text{const.}}$ (krzywa 2) dla wodnych roztworów CaCl_2 i membrany Textus Bioactiv, obliczonych na podstawie równań, odpowiednio (14) i (15). Zamieszczone na rysunku krzywe 1 i 2 otrzymano dla $\Delta P = 4,39$ kPa

FIG. 4. Graphic illustration of a dependences $k_V = f(\Delta\pi)_{\Delta P = \text{const.}}$ (curve 1) i $k_V = f(\Delta\pi)_{\Delta P = \text{const.}}$ (curve 2) for an aqueous solutions of CaCl_2 and the Textus Bioactiv membrane, calculated on a basis of equations (14) and (15). Curves 1 and 2 were received for $\Delta P = 4,39$ kPa

Krzywa 1 na rycinie 3 przedstawia charakterystykę $p(S)_V = f(\Delta\pi)_{\Delta P = 4,39 \text{ kPa}}$, obliczoną na podstawie równania (12). Z przebiegu zamieszczonej na tej rycinie krzywej wynika, że $p(S)_V$ osiąga minimum $p(S)_V = 0 \text{ W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ dla $\Delta\pi = 0$ kPa i oraz $\Delta\pi = 49,03$ kPa. Kształt tej krzywej jest zdeterminowany przez równanie 12 oraz zależność wartości współczynnika L_{sc} od stężenia roztworów przedstawionego na rycinie 3. W przebiegu tej krzywej można wyróżnić dwie parabole. Pierwsza ilustruje zależność $p(S)_V = f(\Delta\pi)_{\Delta P = \text{const.}}$ dla obszaru, w którym L_{sc} silnie zależy od stężenia roztworów, a druga – dla obszaru, gdzie $L_{sc} = \text{const.}$ Wartością graniczną jest $L_{sc} = 6,4 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dla tej wartości L_{sc} omawiana krzywa posiada punkt przegięcia o współrzędnych $p(S)_V = 1,17 \text{ W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ dla $\Delta\pi = 19,66$ kPa.

Wykres 2 na rycinie 3 przedstawia charakterystykę $p(S)_D = f(\Delta\pi)$, obliczoną na podstawie równania (13). Ową charakterystykę stanowią dwie proste znajdujące się w pierwszej i drugiej ćwiartce układu współrzędnych. Proste te mają punkt wspólny dla $p(S)_D = 0 \text{ W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ i $\Delta\pi = 0$ kPa i są symetryczne względem osi przechodzącej przez punkt $\Delta\pi = 0$ kPa.

Krzywa 3 na rycinie 2 ilustruje charakterystykę $p(S)_C = f(\Delta\pi)_{\Delta P=4,39 \text{ kPa}}$, obliczoną na podstawie równania (10). Z przebiegu zamieszczonej na tej rycinie krzywej wynika, że $p(S)$ osiąga minimum $p(S)=0,01 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$ dla $\Delta\pi=0 \text{ kPa}$. Podobnie jak w przypadku krzywej 1 przedstawionej na tej rycinie, kształt krzywej 3 jest zdeterminowany przez równanie 10 oraz zależność wartości współczynnika L_{sc} od stężenia roztworów przedstawionego na rycinie 1. Ponadto omawiana krzywa jest asymetryczna względem osi przechodzącej przez punkt o współrzędnej $\Delta\pi=0 \text{ kPa}$. Podobnie jak w przypadku krzywej 1, w przebiegu tej krzywej można wyróżnić dwie parabole. Pierwsza ilustruje zależność $p(S)_V = f(\Delta\pi)_{\Delta P=\text{const}}$ dla obszaru, w którym L_{sc} silnie zależy od stężenia roztworów, a druga – dla obszaru gdzie $L_{sc}=\text{const}$. Wartością graniczną jest $L_{sc}=6,4 \times 10^{-8} \text{ m}^3\text{N}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dla tej wartości L_{sc} omawiana krzywa posiada punkt przegięcia o współrzędnych $p(S)_C=2,48 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$ dla $\Delta\pi=19,66 \text{ kPa}$.

Krzywe 1 i 2 na rycinie 4 ilustrują zależności $k_V = f(\Delta\pi)_{\Delta P=\text{const}}$ (krzywa 1) i $k_D = f(\Delta\pi)_{\Delta P=\text{const}}$ (krzywa 2) dla wodnych roztworów CaCl_2 i membrany Textus Bioactiv, obliczonych na podstawie równań, odpowiednio (14) i (15). Krzywe 1 i 2 pokazują, że dla $\Delta\pi=49,03 \text{ kPa}$ k_V przyjmuje wartość maksymalną ($k_V=1$), natomiast k_D – minimalną ($k_D=0$). Dla pozostałych wartości $\Delta\pi$, współczynniki k_V i k_D przyjmują wartości zawarte między zerem a jedynką. W związku z tym można napisać, że współczynniki k_V i k_D spełniają warunki $0 \leq k_V \leq 1$ i $0 \leq k_D \leq 1$. Ponadto wyniki obliczeń zamieszczone na tej rycinie pokazują, że dla każdego $\Delta\pi$ spełniony jest warunek (16).

WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

1. Natężenie źródła jest regulowane przepływami osmotyczno-hydraulicznymi i dyfuzyjnymi.
2. Wielkość przepływów, a zatem i wartość natężenia źródła entropii można regulować bodźcami napędzającymi przepływy oraz parametrami transportowymi membrany.
3. Stężeniowa zależność współczynnika przepuszczalności hydraulicznej (L_{sc}) pokazuje, że ów współczynnik może odgrywać rolę parametru sterującego w układzie membranowym.

LITERATURA

- [1] KONDEPUDI D., PRIGOGINE I.: Modern thermodynamics; from heat engines to dissipative structures. J. Wiley & Sons, Chichester 1998.
- [2] COVENEY P., HIGHFIELD R.: The arrow of time: the quest to solve science's retest mystery. W.H. Allen, London 1990.
- [3] NICOLIS G., PRIGOGINE I.: Self-organization in nonequilibrium systems: from dissipative structures to order through fluctuations. Wiley-Interscience, New York 1977.
- [4] GRAY R. M.: Entropy and information theory. Springer-Verlag, New York 2007.
- [5] DEMIREL Y.: Nonequilibrium thermodynamics: transport and rate processes in physical and biological system. Elsevier, Amsterdam 2002.
- [6] BAKER R.W.: Membrane technology and applications. John Wiley & Sons, New York 2004.
- [7] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Harvard University Press, Cambridge, 1965.
- [8] DEMIREL Y., SANDLER S. I.: Thermodynamics and bioenergetics. Biophys. Chem. (2002), 97, 87–111.
- [9] DEMIREL Y., SANDLER S. I.: Nonequilibrium thermodynamics in engineering and science. J. Phys. Chem. B, (2004), 108, 31–41.
- [10] REGUERA D., RUBI J. M., VILAR J. M. G.: The mesoscopic dynamics of thermodynamic systems. J. Phys. Chem. B (2005), 109, 21502–21515.
- [11] KJELSTRUP S., RUBI J. M., BEDEAUX D.: Active transport: a kinetic description based on thermodynamics grounds. J. Theoret. Biol. (2005), 234, 7–12.
- [12] KEDEM O., KATCHALSKY A.: A physical interpretation of the phenomenological coefficients of membrane permeability. J. Gen. Physiol. (1961), 45, 143–179.
- [13] CZAJA W., KRYSZYŃOWICZ A., BIELECKI S., BROWN R. M., JR.: Microbial cellulose – the natural power to heal wounds. Biomaterials, (2006), 27, 145–151.
- [14] ŚLĘZAK A., KUCHARZEWSKI M., FRANEK A., TWARDIKĘS W.: Evaluation of the efficiency of venous leg ulcer treatment with a membrane dressing. Med. Eng. Phys., (2004), 26, 53–60.
- [15] LEAPER D. J.: Silver dressings: their role in wound management. Int. Wound J. (2006), 3, 282–294.
- [16] CASTELLANO J. J., SHAFI S. M., KO F., DONATE G., WRIGHT T. E., MANNARI R. J., PAYNE W.G.,

- SMITH D. J., ROBSON M. C.: Comparative evaluation of silver-containing antimicrobial dressings and drugs. *Int. Wound J.* (2007), 4, 114–122.
- [17] COUTTS P., SIBBALD R. G.: The effect of a silver-containing Hydrofiber® dressing on superficial wound bed and bacterial balance of chronic wounds. *Int. Wound J.* (2005), 2, 348–356.
- [18] MARCATO P., DURAN N.: New aspects of nanopharmaeaceutical delivery systems. *J. Nanosci. Nanotech.* (2008), 8, 1–14.
- [19] WAGNER V., DULLAART A., BOCK A. K., ZWECK A.: The emerging nanomedicine landscape. *Nature Biotech.* (2006), 24, 1211–1217.
- [20] info@biocell.de
- [21] ŚLĘZAK A., GRZEGORCZYN S., ŚLĘZAK I. H., BRYLL A.: Study on the volume and solute flows through double-membranous polymeric dressing with silver ions. *J. Membr. Sci.* (2006), 285, 68–74.
- [22] DELMOTTE M., CHANU J.: Non-equilibrium thermodynamics and membrane potential measurement in biology. W: *Topics Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, G. Millazzo red. John Wiley Publising & Sons, Chichester 1979, 307–359.
- [23] ŚLĘZAK A.: Model matematyczny potencjału membranowego dwuwarstwowego polimerowego opatrunku membranowego. *Polim. Med.* (2008), 38, 29–34.
- [24] ŚLĘZAK A.: Źródło entropii w układzie zawierającym dwuwarstwową membranę polimerową i binarne roztwory elektrolityczne. *Ann Acad. Med. Siles.* (2008), 62, 21–28.

Adres autorów

Zakład Biofizyki, Katedra Zdrowia Publicznego
Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 36b, 42-200 Częstochowa
tel. (034) 325 0395, tel./fax (034)361 3876
e-mail:ajslezak@zim.pcz.pl

