



Estudio sobre la Aplicación de la Tecnología de Membranas para la Recuperación del Ácido Fosfórico de las Aguas de Lavado en el Proceso de Anodizado del Aluminio

Andrea Raquel Guastalli

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSIDAD DE BARCELONA
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Estudio sobre la Aplicación de la
Tecnología de Membranas para la
Recuperación del Ácido Fosfórico
de las Aguas de Lavado
en el Proceso de Anodizado del Aluminio**

Tesis Doctoral dirigida por el Dr. Joan Llorens Llacuna

Andrea Raquel Guastalli

Barcelona, Octubre de 2006

Dr. Joan Llorens Llacuna, Profesor Titular de Ingeniería Química de la Universidad de Barcelona,

CERTIFICA:

Que el presente trabajo de investigación titulado "*Estudio sobre la Aplicación de la Tecnología de Membranas para la Recuperación del Ácido Fosfórico de las Aguas de Lavado en el Proceso de Anodizado del Aluminio*" constituye la memoria que presenta la Ingeniera Química **Andrea Raquel Guastalli** para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Barcelona y que ha sido realizada bajo mi dirección dentro del programa de Doctorado "Ingeniería del Medio Ambiente y del Producto" en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Barcelona.

Y para que así conste, firmo el presente certificado, a 30 de octubre de dos mil seis.

Dr. Joan Llorens Llacuna

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar a mi director de tesis Dr. Joan Llorens Llacuna, al Dr. Joan Mata Álvarez y al Dr. Enrique Brillas Coso por haber sido mis *guías* y *referentes* durante estos años.

También agradezco a los Directivos y Personal de la empresa Covit S.A. por la ayuda recibida durante el transcurso de esta tesis.

Mi agradecimiento también al Director y Personal del Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería (Cimne) y en especial a Oscar Fruitós.

Parte del trabajo experimental se ha desarrollado gracias al apoyo económico del Ministerio de Ciencia y Tecnología a través del Programa de Fomento a la Investigación Técnica (PROFIT).

No puedo dejar de mencionar a mi amiga Silvia Greco y a mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química, especialmente a Joan Dosta, Pilar Marco, Jordi Labanda, gracias por su compañía en las largas horas de trabajo y estudio.

Finalmente, gracias a mis padres Roberto y Elsa, y especialmente a Fabio y Marco, por su infinita paciencia...

INDICE

RESUMEN	V
NOMENCLATURA	IX
INTRODUCCIÓN	- 1 -
I.1 ANODIZADO DE ALUMINIO	- 1 -
I.1.1 ETAPAS DEL PROCESO	- 2 -
I.1.2 BAÑOS DE ANODIZADO	- 3 -
I.1.3 RESIDUOS DEL PROCESO DE ANODIZADO	- 3 -
I.2 EL FENÓMENO DEL ARRASTRE	- 3 -
I.3 ACCIONES PARA REDUCIR LA CONTAMINACIÓN EN LAS AGUAS DE LAVADO	- 5 -
I.4 RECUPERACIÓN DE SUSTANCIAS ARRASTRADAS	- 6 -
I.5 ESTADO ACTUAL DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO	- 6 -
CAPITULO 1: ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO	- 9 -
1.1 SEPARACIÓN POR MEMBRANAS	- 11 -
1.1.1 SEPARACIÓN MEDIANTE BARRERAS Y GRADIENTES	- 11 -
1.1.2 MORFOLOGÍA DE LAS MEMBRANAS	- 12 -
1.2 SEPARACIÓN IMPULSADA POR PRESIÓN	- 15 -
1.2.1 PRINCIPIOS BÁSICOS	- 15 -
1.2.2 FLUJO	- 20 -
1.2.3 RECHAZO	- 21 -
1.2.4 MECANISMOS DE SEPARACIÓN	- 21 -
1.2.5 POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN	- 23 -
1.2.6 ENSUCIAMIENTO	- 26 -
1.3 CONFIGURACIONES DE MÓDULO	- 27 -
1.4 APLICACIONES	- 30 -
1.5 AVANCES	- 31 -
CAPÍTULO 2: TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS	- 33 -
2.1 NANOFILTRACIÓN	- 35 -
2.1.1 SELECTIVIDAD DE LA NF	- 35 -
2.1.2 MODELOS PARA LA TRANSFERENCIA DE MATERIA EN MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN	- 36 -
2.1.3 POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN	- 38 -
2.1.4 EQUILIBRIO DONNAN Y OTROS EFECTOS EN EL RECHAZO DE IONES	- 41 -
2.1.5 ANÁLISIS MICROSCÓPICO DEL CAUDAL DE PERMEADO EN NANOFILTRACIÓN	- 42 -
2.1.6 INFLUENCIA DE LA ESPECIACIÓN DE LAS DISOLUCIONES	- 43 -
2.1.7 CONCENTRACIÓN POR CARGAS	- 44 -
2.1.8 MATERIALES DE LAS MEMBRANAS DE NF	- 46 -
2.1.9 ANTECEDENTES INDUSTRIALES	- 48 -

2.2 TECNOLOGÍAS DE ELECTROMEMBRANA	- 49 -
2.2.1 PRINCIPIO DE LA ED	- 50 -
2.2.2 CONFIGURACIÓN DEL MÓDULO	- 51 -
2.2.3 PARÁMETROS DE TRABAJO	- 54 -
2.2.4 LIMITACIONES DE LA ED	- 55 -
2.2.5 ASPECTOS ECONÓMICOS	- 56 -
2.2.6 APLICACIONES DE LA ED	- 56 -
2.3 ULTRAFILTRACIÓN ASISTIDA POR POLÍMEROS	- 58 -
2.3.1 PRINCIPIOS BÁSICOS	- 58 -
2.3.2 POLÍMEROS	- 59 -
2.3.3 APLICACIONES	- 60 -
CAPÍTULO 3: DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	- 63 -
3.1 NANOFILTRACIÓN	- 65 -
3.1.1 MEMBRANAS	- 65 -
3.1.2 TÉCNICAS DE ANÁLISIS	- 66 -
3.1.3 REACTIVOS	- 66 -
3.1.4 SOLUCIONES ALIMENTO	- 66 -
3.1.5 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	- 67 -
3.1.6 PROCEDIMIENTOS GENERALES DE TRABAJO	- 69 -
3.2 ELECTRODIÁLISIS	- 71 -
3.2.1 CONFIGURACIÓN DE LA CELDA DE ED	- 71 -
3.2.2 SELECCIÓN DE LAS MEMBRANAS	- 72 -
3.2.3 CELDA DE ELECTRODIÁLISIS	- 74 -
3.2.4 DISOLUCIONES ALIMENTO, CONDICIONES DE OPERACIÓN Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS	- 74 -
3.2.5 PROCEDIMIENTOS DE TRABAJO	- 76 -
3.3 ULTRAFILTRACIÓN ASISTIDA POR POLÍMEROS	- 78 -
3.3.1 PROCESO EXPERIMENTAL	- 78 -
3.3.2 POLÍMEROS Y DISOLUCIONES ALIMENTO	- 78 -
3.3.3 MÓDULO EXPERIMENTAL Y MEMBRANAS	- 78 -
3.3.4 PROCEDIMIENTO	- 79 -
CAPÍTULO 4: RESULTADOS	- 81 -
4.1 NANOFILTRACIÓN	- 83 -
4.1.1 ENSAYOS CON MEMBRANAS CERÁMICAS	- 83 -
4.1.2 ENSAYOS CON MEMBRANAS POLIMÉRICAS	- 84 -
4.1.3 ESTUDIO DE CONCENTRACIÓN	- 118 -
4.1.4 ESTUDIO DE ESTABILIDAD QUÍMICA DE LAS MEMBRANAS DK Y SE	- 121 -
4.2 ELECTRODIÁLISIS	- 125 -
4.3 ULTRAFILTRACIÓN ASISTIDA POR POLÍMEROS	- 134 -
4.4 SISTEMA DE TRATAMIENTO: VIABILIDAD TÉCNICA Y ECONÓMICA	- 137 -
CAPÍTULO 5: OBSERVACIONES FINALES Y CONCLUSIONES	- 142 -
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	- 147 -
ANEXOS	- 155 -

ANEXO 1: CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN IÓNICA. PROGRAMACIÓN EN MATEMÁTICA v5.2	- 157 -
ANEXO 2: MODELIZACIÓN DEL RECHAZO DE H_2PO_4^- DE LA MEMBRANA MPF-34	- 229 -
ANEXO 3: MODELIZACIÓN DEL RECHAZO DE H_3PO_4 DE LA MEMBRANA MPF-34	- 241 -
ANEXO 4: MODELIZACIÓN DEL RECHAZO DE Al^{3+} DE LA MEMBRANA MPF-34	- 249 -
ANEXO 5: ESTUDIO DE POLARIZACIÓN DE LA MEMBRANA MPF-34	- 259 -
ANEXO 6: ESTUDIO DE CONCENTRACIÓN	- 263 -
<u>PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES</u>	<u>- 269 -</u>
<u>DEDICATORIA</u>	<u>- 271 -</u>

RESUMEN

La anodización es un proceso electrolítico que convierte la superficie metálica en un recubrimiento de óxido insoluble. Los recubrimientos anodizados ofrecen protección contra la corrosión, superficies decorativas, una base para el pintado y otros procesos de recubrimiento.

El aluminio es el material anodizado con más frecuencia y el proceso con ácido sulfúrico es el más común, pero el llamado “abrillantado” se realiza comúnmente con baños de ácido fosfórico concentrado. Después de la anodización, las piezas deben enjuagarse cuidadosamente, y es en ésta operación en la que se produce una dilución de la solución del baño arrastrada en la capa de óxido formada.

Es en este aspecto donde se plantea la mejora de la calidad medioambiental del sector mediante un plan de recuperación y reutilización de los ácidos diluidos en las aguas de lavado, especialmente del ácido fosfórico.

Las membranas son una herramienta atractiva que ofrece un amplio rango de aplicaciones, especialmente en el campo de la alimentación, bebidas, bioquímica, etc. Hay muchos ejemplos que pueden encontrarse en el tratamiento de efluentes, la desalinización de aguas o la concentración de soluciones. La separación de diferentes componentes se consigue por la acción de una membrana separadora y por la influencia de una fuerza impulsora a ambos lados de la membrana (presión, concentración, campo eléctrico).

El objetivo de este trabajo de investigación ha sido llevar a cabo, en mayor o menor medida:

- a) Un aporte a la investigación sobre la recuperación de materia prima en efluentes industriales mediante técnicas de membrana
- b) El eficaz aprovechamiento de la materia prima mediante el reciclado de los ácidos a los baños de anodizado
- c) La reducción del volumen de aguas residuales finales, con la correspondiente reducción en la contaminación ambiental del medio receptor
- d) La elaboración de una propuesta técnico-económica innovadora en el sector del recubrimiento metálico

Estructura de la tesis

En la Introducción se sitúa el problema de la pérdida por arrastre de los baños ácidos debido al transporte de piezas en el proceso de anodizado del aluminio. Se hace referencia también del estado actual de los tratamientos en este tipo de industrias.

El Capítulo 1 comienza con el estudio bibliográfico de los distintos procesos de separación que podrían ser útiles para este estudio y sus principales aplicaciones.

El Capítulo 2 describe las tres tecnologías de membrana seleccionadas (nanofiltración, electrodiálisis y ultrafiltración asistida por polímeros), sus mecanismos de separación y los antecedentes industriales.

Los dispositivos experimentales, técnicas de análisis y las metodologías de trabajo se explican en el Capítulo 3.

El Capítulo 4 muestra los resultados experimentales obtenidos. Se realiza el análisis de los resultados para determinar las capacidades de cada tecnología de membrana estudiada. También se explica la viabilidad técnica y económica de un sistema de tratamiento propuesto para la recuperación del ácido fosfórico utilizando una combinación de técnicas.

Finalmente, el Capítulo 5 refleja las observaciones finales y conclusiones del trabajo aquí presentado.

En forma de Anexos se muestra la información complementaria a cada capítulo.

A continuación se presenta un diagrama de flujo (figura A) del desarrollo del trabajo en la tesis doctoral que se presenta.

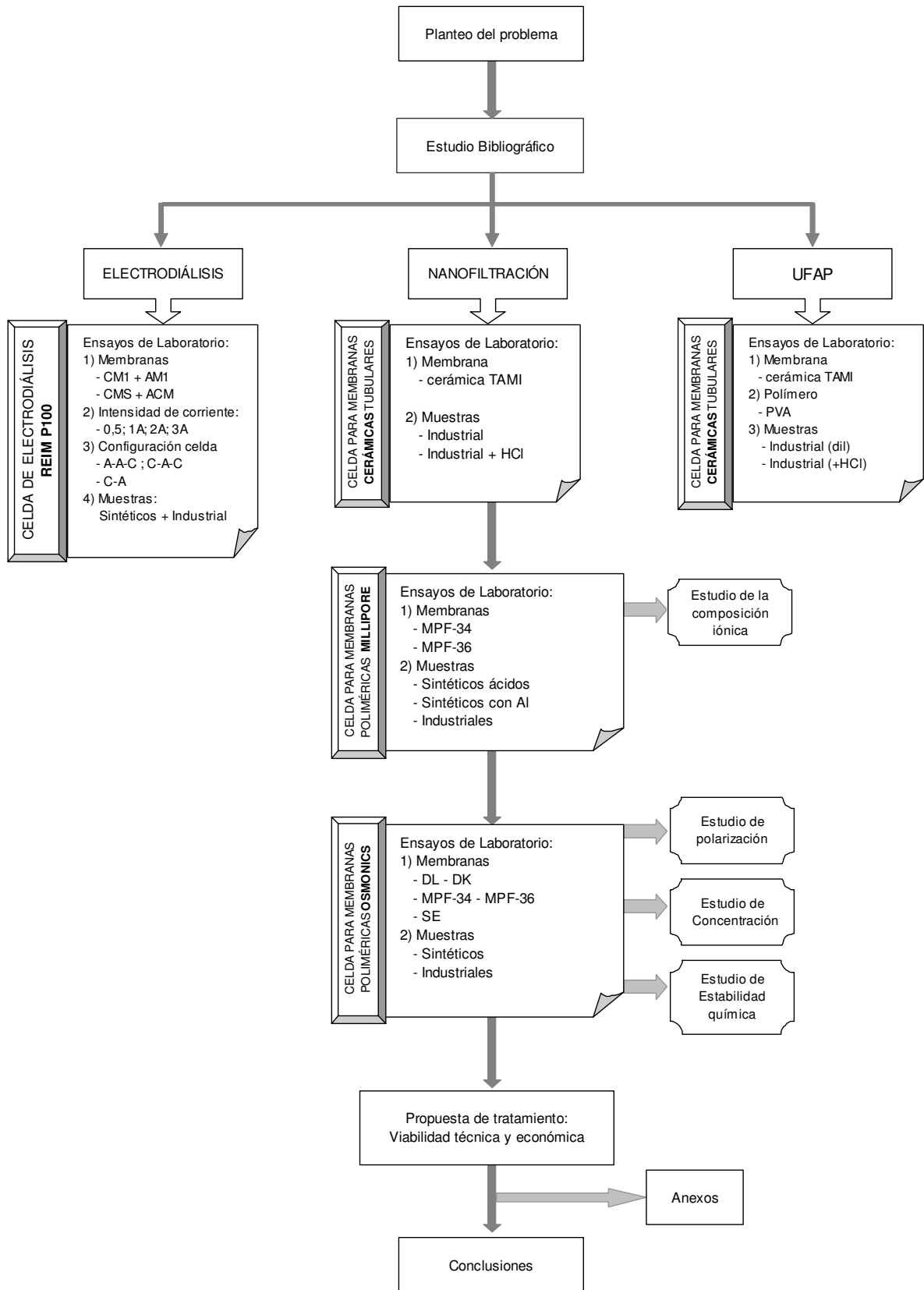


Figura A: Cuadro general de la elaboración y documentación de la presente tesis doctoral

NOMENCLATURA

a	constante numérica, ec. 2.5 y 4.15
A	área total de la celda de ED (m^2)
A^θ	parámetro de Debye-Hückel (0,391 a 25°C)
b	constante de variación de velocidad, ec. 2.15 y 4.16 (m/s)
b	exponente del número de Reynolds, ec. 2.5 y 4.15
B_{ca}	parámetros del modelo de Pitzer
B_o	permeabilidad específica
c	exponente del número de Schmidt, ec. 2.5 y 4.15
C	concentración del soluto en la capa límite (mol/m^3)
C_{ca}	parámetro del modelo de Pitzer
C_f	concentración en el alimento (mol/m^3)
C_i	concentración del componente i (mol/m^3)
C_w	concentración del agua en la membrana (mol/m^3)
C_{gel}	concentración del soluto en la capa de gel (mol/m^3)
C_m	concentración en la superficie de la membrana (mol/m^3)
$C_{m,i}$	concentración del componente i en la membrana (mol/m^3)
C_p	concentración del soluto en el permeado (mol/m^3)
$C_{p,i}$	concentración del componente i en el permeado (mol/m^3)
C_P	concentración en el depósito de permeado (mol/m^3)
C_R	concentración en el depósito de alimentación para concentración (mol/L)
C_r	moles reales transportados en ED (mol/L)
C_t	moles teóricos transportados en ED (mol/L)
C_o y C_f	concentración iónica inicial y final en el producto en ED (mol/L)
c_o y c_f	concentraciones inicial y final del soluto en proceso de concentración (mol/L)
d_H	diámetro hidráulico (m)
d_{poro}	diámetro de poro (m)
D	coeficiente de difusión en agua (m^2/s)
D_i	difusividad del soluto i en agua (m^2/s)
D_w	difusividad del agua (m^2/s)
dP	diferencial de volumen de permeado en concentración (L)
F	constante de Faraday (96.487 C/mol)
H_p	permeabilidad hidráulica
i	densidad de corriente (A/m^2)
i	factor de Van't Hoff
I	fuerza iónica de la solución (mol/kg)
I	intensidad de corriente en ED (A)
J	flujo volumétrico ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)

J_i	flujo del soluto i ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
J_p	flujo de permeado ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
k	coeficiente de transferencia de materia ($m \cdot s^{-1}$)
k_i	coeficiente de transferencia de materia del soluto i ($m \cdot s^{-1}$)
K	constante de equilibrio
L	espesor de la membrana (m)
L_i	permeabilidad del soluto i ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$)
L_w	permeabilidad del solvente ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$)
m_i	molalidad del componente i (mol/kg)
M_s	peso molecular del solvente (g/mol)
n	número de pares de celdas en ED
P_s	coeficiente de transporte del soluto a través de la membrana (m/s)
Q	velocidad de flujo volumétrico del diluido en ED (m^3/s)
$Q\gamma$	factor del coeficiente de actividad
R	constante universal de los gases ideales (8,31 J/mol·K)
R_m	resistencia hidráulica de la membrana (m^{-1})
R_i	rechazo real o intrínseco
R_o	rechazo observado
R_s	rechazo local
R_p	radio del poro (m)
Re	número de Reynolds
Sc	número de Schmidt
Sh	número de Sherwood
t	tiempo (s)
T	temperatura (K)
u	velocidad de flujo a través de la membrana (m/s)
V	volumen de solución en el tanque de alimentación (L)
V_o y V_f	volumen inicial y final del alimento (L)
V_{fp}	volumen final de permeado (L)
V_w	volumen molar parcial del agua en la membrana (L)
X	factor de concentración
z	valencia electroquímica de los iones a transportar en ED
z_i	valencia del componente i
α	exponente de la velocidad de flujo, ec. 2.15 y 4.16
α^1	parámetro del modelo de Pitzer
α^2	parámetro del modelo de Pitzer
β^0	parámetro del modelo de Pitzer
β^1	parámetro del modelo de Pitzer
β^2	parámetro del modelo de Pitzer
δ	espesor de la capa de polarización (m)
ε	porosidad de la membrana

ϕ	coeficiente osmótico del modelo de Pitzer
η	eficiencia farádica
η	viscosidad de la solución (Pa·s)
η_p	viscosidad del permeado (Pa·s)
τ	tortuosidad del poro
μ_n	parámetro del modelo de Pitzer
v_s	volumen molar del solvente en el modelo de Pitzer (m ³ /mol)
π	presión osmótica expresada en (Pa) o (bar)
σ	coeficiente de reflexión
ξ	eficiencia de corriente
ψ	potencial Donnan (V)
ΔC	diferencia de concentración del ión entre alimento y diluido en ED (eq/m ³)
$\Delta\pi$	diferencia de presión osmótica a través de la membrana (Pa) o (bar)
ΔP	presión transmembranal (Pa) o (bar)
ΔP_e	diferencia de presión efectiva (Pa) o (bar)
Δz	espesor de la membrana (m)

Subíndices

<i>a</i>	aniones en el modelo de Pitzer
<i>c</i>	cationes en el modelo de Pitzer
<i>n</i>	especies neutras en el modelo de Pitzer
<i>i</i>	componente <i>i</i>
<i>m</i>	membrana
<i>w</i>	solvente o agua
<i>P</i>	permeado
<i>R</i>	rechazado
<i>f</i>	alimento

Acrónimos

AC	acetato de celulosa
ACM	membrana aniónica de electrodiálisis (Tokuyama) con bloqueo de protones
APU	unidad de purificación de ácido en el proceso Recoflo®
AM1	membrana aniónica de electrodiálisis (Tokuyama)
CM1	membrana catiónica de electrodiálisis (Tokuyama)
CMS	membrana catiónica de electrodiálisis (Tokuyama) monocación selectiva
CP	módulo de polarización
DCU	unidad intercambiadora de cationes en el proceso Recoflo®
DK	membrana de nanofiltración DS-5-DK (Osmonics)

<i>DL</i>	<i>membrana de nanofiltración DS-5-DL (Osmonics)</i>
<i>ED</i>	<i>electrodialisis</i>
<i>ENP</i>	<i>modelo extendido Nernst Planck</i>
<i>EV</i>	<i>evaporación</i>
<i>GMS</i>	<i>modelo generalizado de Maxwell Stefan</i>
<i>ICP</i>	<i>plasma de inducción acoplada</i>
<i>MF</i>	<i>microfiltración</i>
<i>MPF34</i>	<i>membrana de nanofiltración (Koch - 300 dalton)</i>
<i>MPF36</i>	<i>membrana de nanofiltración (Koch - 1000 dalton)</i>
<i>NF</i>	<i>nanofiltración</i>
<i>OI</i>	<i>ósmosis inversa</i>
<i>PMC</i>	<i>peso molecular de corte</i>
<i>PVA</i>	<i>alcohol polivinílico</i>
<i>SC</i>	<i>modelo Espacio Carga</i>
<i>SDI</i>	<i>índice de ensuciamiento (Silt Density Index)</i>
<i>SE</i>	<i>membrana de ósmosis inversa DL-5-SE (Osmonics)</i>
<i>TFC</i>	<i>capa delgada de composite (thin film composite, en inglés)</i>
<i>TMS</i>	<i>modelo Theorell Meyers Siever</i>
<i>TOC</i>	<i>carbono orgánico total</i>
<i>UF</i>	<i>ultrafiltración</i>
<i>UFAP</i>	<i>ultrafiltración asistida por polímeros</i>

INTRODUCCIÓN

La industria del tratamiento de superficies metálicas enfrenta uno de los más serios problemas en lo referente a la calidad y cantidad de sus aguas residuales. La legislación en materia de vertido está obligando a las empresas a emprender nuevas actuaciones destinadas a reducir la contaminación de los procesos productivos.

En la actualidad, la recuperación de materias primas es un objetivo de las empresas, cada vez más preocupadas por aumentar su productividad y minimizar sus pérdidas. El consumo de grandes cantidades de agua debido a las múltiples etapas de lavado también es significativo.

Un caso particular dentro de la industria de tratamiento superficial de metales es el Anodizado del Aluminio. El proceso de anodización presenta un problema específico debido al arrastre de los baños ácidos provocado por el traslado de los bastidores con piezas a lo largo de la línea de producción. Las soluciones ácidas arrastradas se diluyen en las aguas de lavado, que en su mayoría trabajan en sistemas abiertos. Finalmente las aguas de lavado ácidas se mezclan con diversas aguas residuales del proceso y en su conjunto acaban en las plantas de tratamiento.

El principal componente que se arrastra de los baños de anodizado estudiados es el ácido fosfórico, seguido del ácido sulfúrico. Las aguas de lavado también se contaminan de aluminio disuelto proveniente de las piezas tratadas.

Primeramente se plantea la necesidad de segregar estas aguas para evitar que sus componentes sigan diluyéndose. Entre las alternativas de tratamiento se encuentran las técnicas de membrana que suelen ser escogidas por su simplicidad y porque actualmente sus costes son asumibles.

I.1 Anodizado de aluminio

El anodizado es un acabado que se obtiene a partir de un proceso de oxidación anódica, siendo el aluminio el material anodizado con más frecuencia.

El aluminio hace de ánodo en la celda electrolítica y el cátodo generalmente es una placa de plomo [1]. En lugar de formarse iones de aluminio positivos y de migrar para depositarse en el cátodo, se oxidan con los átomos de oxígeno liberados en el ánodo y se unen a éste formando una capa de óxido cuyo espesor está determinado por la distancia a la cual los

iones pueden penetrar a cierto potencial. Esta capa es disuelta en parte por la disolución del electrolito (ácido) con lo que la superficie se hace porosa [2].

A la capa porosa resultante generalmente se le aplica un acabado decorativo (color). Al final, para proteger la superficie de la pieza, se suele aplicar un sellado para cerrar los poros.

I.1.1 Etapas del proceso

En general el proceso de anodizado se divide en [3]:

- Pretratamiento (pulido, desengrase, decapado)
- Anodizado (baños ácidos)
- Postratamiento (coloración, sellado)

Antes del anodizado la superficie de las piezas se suele **pulir** con discos de tela usando como medio pulidor una mezcla de estearatos y abrasivos de pulido. El polvo de pulido que se genera, está constituido de fibras de tela, de polvos de aluminio, de esmerilado y de estearatos, y generalmente se aspiran mediante filtros.

A continuación, las piezas a anodizar se **desengrasan** principalmente con limpiadores alcalinos que contienen hidróxido de sodio, carbonato de sodio, silicatos y emulsionantes. También se usan hidrocarburos halogenados (p. ej. percloroetileno). En este caso la limpieza se realiza en instalaciones cerradas y el solvente empleado para la limpieza se recupera posteriormente por extracción.

Al desengrasado sigue un **decapado alcalino**. Generalmente las soluciones empleadas en el decapado están compuestas de hidróxido de sodio. En este proceso, se libera aluminio de la superficie de la pieza, el cual reacciona con el NaOH, formándose un complejo de aluminato de sodio-hidróxido de aluminio, el cual precipita en el baño.

Después de la limpieza y preparación de la pieza se lleva a cabo el **anodizado**, mediante el método de corriente directa o alterna en diferentes electrolitos como ácido sulfúrico, ácido oxálico, ácido fosfórico, ácidos carboxílicos alifáticos o ácidos sulfónicos aromáticos. Los baños de anodizado se enriquecen de iones de aluminio y tienen que ser reemplazados o regenerados al alcanzar una concentración determinada de aluminio.

Después del baño de anodizado, las piezas deben **enjuagarse** cuidadosamente con agua, para lo cual se utilizan diversos sistemas, destacándose entre ellos el sistema abierto en contracorriente.

Después del anodizado, las piezas pueden **colorearse** en baños con diferentes soluciones de colorantes.

Finalmente, después de un lavado se suele proceder a una operación de **sellado** que mejora la resistencia a la corrosión del recubrimiento. Los selladores comunes incluyen el ácido crómico, acetato de níquel y agua caliente, tras lo cual las piezas se enjuagan y se secan.

Un diagrama de flujo de las etapas del proceso de anodizado se muestra en la figura I.1 donde también se incluyen los principales residuos que genera cada etapa.

I.1.2 Baños de anodizado

Los baños electrolitos más comunes están constituidos con ácido sulfúrico, los cuales pueden ser usados para dar protección o con fines decorativos, en espesores de 4 a 30 μm . Las capas formadas con electrolitos de ácido crómico son más delgadas y menos resistentes a la corrosión, pero resisten más la deformación. El ácido fosfórico es el principal componente de los baños para el abrillantado de piezas de aluminio mezclado con ácido sulfúrico y ácido nítrico. Por último, los electrolitos con ácido oxálico se usan para obtener superficies duras.

I.1.3 Residuos del proceso de anodizado

Entre los principales residuos que por su volumen sobresalen en la industria del acabado superficial están:

- el *agua residual generada por los enjuagues* después de las operaciones de desengrase, decapado, coloreado y sellado
- los *baños agotados* y los baños reemplazados por cambios en la producción
- los *lodos provenientes del tratamiento físico-químico* del agua residual

I.2 El fenómeno del arrastre

La pérdida de la solución de los baños generalmente es debida a que son transportadas por las piezas al siguiente tanque. Este fenómeno es conocido como *arrastre* de la solución de recubrimiento y provoca la contaminación de las siguientes etapas en el proceso, con el consiguiente gasto en agua y materias primas, y el aumento en el volumen de lodos.

La cantidad de contaminantes en los arrastres depende de factores como: el diseño de bastidores o barriles que transportan las piezas, la forma de las piezas, los procedimientos de recubrimiento y varios parámetros relacionados con las soluciones de proceso, como son la concentración de los químicos, la temperatura, la viscosidad y la tensión superficial en los baños.

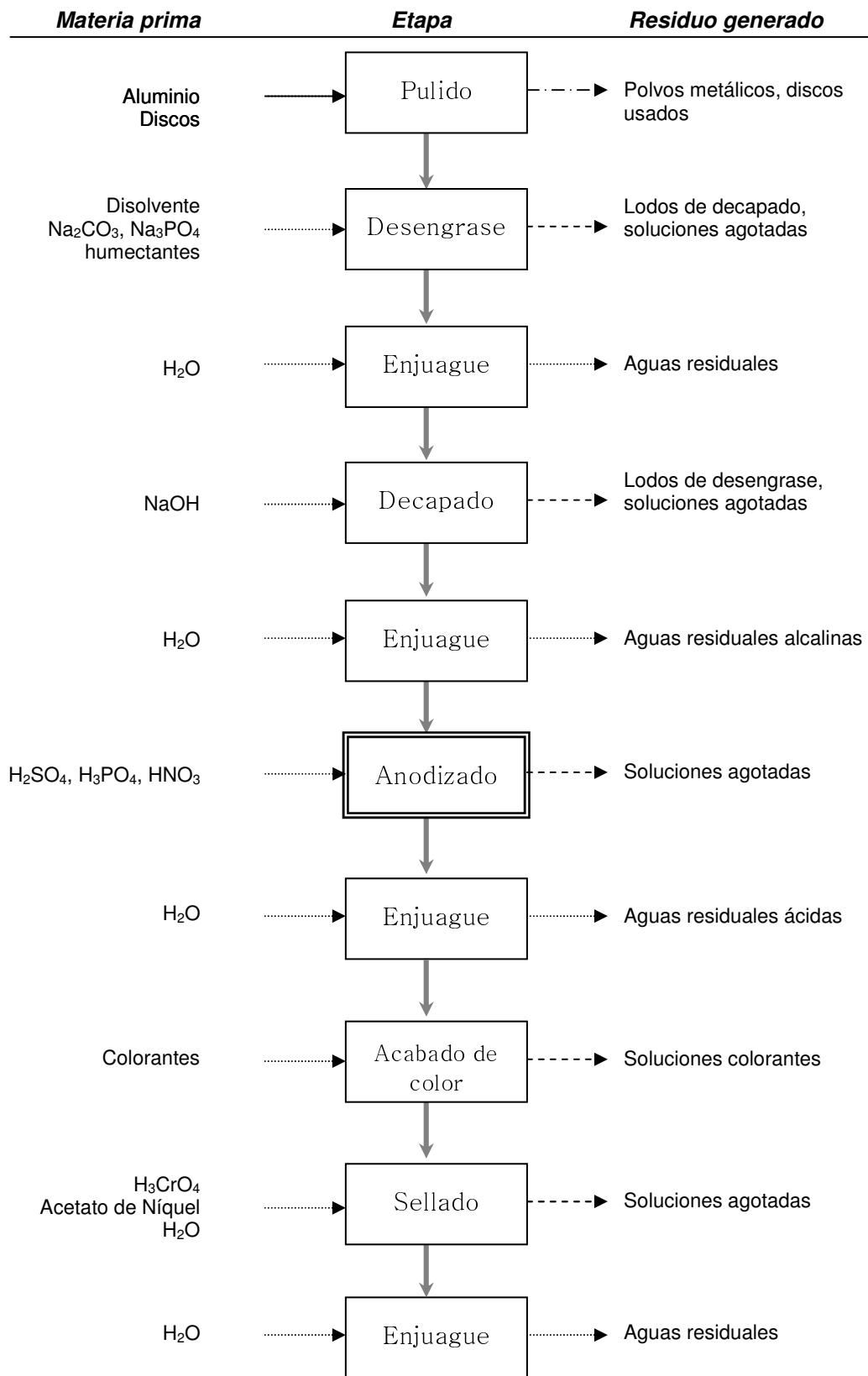


Figura I.1. Etapas del tratamiento superficial del aluminio por anodizado

La reducción de los arrastres de los baños de recubrimiento ahorra costos por el reemplazo del baño y reduce los costos por disposición de los residuos. Dicha reducción puede lograrse por diversos métodos: alterando la viscosidad, la concentración química, la tensión superficial, la velocidad con la que se sacan las piezas de los baños, la temperatura, el tiempo de escurrido, la posición de las piezas en los bastidores, etc.

Sin embargo, aunque pueda reducirse el arrastre de la solución del baño, no es posible anularlo completamente.

I.3 Acciones para reducir la contaminación en las aguas de lavado

Existen tres categorías de acciones para reducir las aguas residuales del enjuague [4]:

- 1) reducir los contaminantes de las aguas de lavado (aplicando medidas operativas para reducir los arrastres)
- 2) mejorar el diseño de los sistemas de lavado para reducir el agua utilizada y extender la vida de los baños de enjuague (ciclos cerrados, enjuagues por rociadores, control automático de flujos, agitación del baño de enjuague, etc.)
- 3) reutilizar las aguas de lavado contaminadas (aplicando tratamientos específicos para separar y concentrar los contaminantes presentes en el agua de lavado)

En la fabricación de piezas anodizadas se debe prever una instalación de descontaminación complementaria que permita minimizar las pérdidas, recuperar y tratar los vertidos con el fin de reciclar el máximo de productos [5].

Estas medidas serán, por ejemplo:

- *Prolongación de la vida de los baños*: el ajuste de la concentración y limpieza de los baños permite la mejora de la calidad del proceso y la disminución de la frecuencia de regeneración de los baños agotados.
- *Minimización de arrastres*: medida eficaz y simple para disminuir el coste económico y el impacto medioambiental. Se puede realizar aumentando el tiempo de escurrido o recurriendo a sistemas de agitación que mejoren el escurrido.
- *Optimización de la técnica de lavado*: el consumo excesivo de agua es común en los procesos de tratamiento superficial. Es conveniente optimizar el consumo de agua para garantizar la eficacia del proceso.
- *Reciclaje del electrolito arrastrado*: las aguas de lavado pueden ser concentradas y ser reintroducidas en los baños de tratamiento. Esta operación dependerá del volumen arrastrado, de las pérdidas por evaporación, de la compatibilidad química del baño recuperado con el baño de tratamiento, etc.

I.4 Recuperación de sustancias arrastradas

La mayoría de las tecnologías de recuperación se pueden agrupar de la siguiente manera [6]:

- Tecnologías basadas en la concentración (evaporación, ósmosis inversa)
- Tecnologías basadas en la separación (diálisis de difusión, cristalización, ultrafiltración asistida por polímeros)
- Tecnologías combinadas de separación y concentración (nanofiltración, intercambio iónico, electrodiálisis)

I.5 Objetivo

El objetivo de este estudio es analizar la viabilidad en la depuración y concentración del ácido fosfórico contenido en las aguas de lavado aplicando un tratamiento con membranas (nanofiltración, ósmosis inversa, ultrafiltración y electrodiálisis) que permita su reutilización en el baño de anodizado.

I.6 Estado actual de los sistemas de tratamiento

Las técnicas de depuración que más comúnmente se encuentran en España se basan en *tratamientos físico-químicos* de precipitación. Generalmente se comienza con una neutralización y a continuación se mezclan con el resto de las aguas residuales para someterse a un proceso de precipitación físico-químico. Se generan grandes volúmenes de lodos conteniendo las materias primas (sales metálicas) que son tratados por gestores externos.

En cuanto a los tratamientos de recuperación, existe una patente francesa para un proceso de *Extracción Líquido-Líquido* en la que se utilizan columnas de extracción pulsadas. Se realiza la extracción selectiva de ácido fosfórico con un solvente orgánico y posteriormente se reextrae el ácido en medio acuoso. Como operaciones anexas están: la concentración del ácido fosfórico para su reutilización y la regeneración del solvente (isobutanol) por destilación [7].

El agua de lavado puede reconcentrarse también mediante evaporación. Sin embargo, previamente debe realizarse una purificación para evitar la concentración de aluminio. Para ello puede utilizarse un *intercambiador de cationes*. Un sistema llamado Recoflo® remueve el 90% del aluminio antes de que la solución sea evaporada [8]. Utiliza una unidad intercambiadora de cationes (DCU) que retiene el aluminio. Posteriormente la resina es regenerada con ácido sulfúrico que posteriormente es recuperado en una unidad de purificación de ácido (APU) con resina de intercambio aniónico. El ácido sulfúrico recuperado se retorna a la unidad DCU. Posteriormente el fosfórico libre de metales es

llevado a un evaporador para concentrarlo. El proceso requiere cantidades importantes de ácido sulfúrico y el sulfato de aluminio generado como subproducto se desecha o bien se concentra por evaporación para obtener alúmina [6].

El *Retardo Iónico* es un proceso en el cual los ácidos se separan de sus sales pasando por una resina de intercambio iónico. La resina tiene una gran afinidad por el ácido respecto a las sales en su paso por el lecho de resina, resultando el paso *retardado* del ácido. Posteriormente el ácido es desplazado de la resina por lavados con agua. En algunos casos el ácido se puede recuperar en concentraciones superiores a la solución original [9]. El retardo ácido ocurre por la absorción selectiva del ión hidrógeno en la resina de intercambio aniónico. Debido a que los componentes salinos no difunden en la fase resina, el ácido puede ser separado de la sal. Es utilizado en la industria del plateado de metales para reciclar los baños ácidos agotados, que normalmente se convierten en un problema económico y de contaminación ambiental.

Por otro lado, UsFilter ha desarrollado un sistema de *purificación electroquímica* denominado Retec® consistente en una celda en la que los cationes metálicos en solución son transportados a través de un separador hacia la sección del catolito. Ha sido probado en baños anodizantes de cromo donde la vida del baño está limitada por la concentración de cromo trivalente. También actúa sobre trazas de metales como aluminio, magnesio, níquel, zinc y cobre. Ha sido usado para recuperación de ácido crómico, sulfúrico y fosfórico diluido en aguas de lavado y directamente de baños [10].

En cuanto a la utilización de membranas, existe un antecedente cercano de la empresa Osmonics en el que se ha utilizado membranas de nanofiltración para tratar aguas de lavado del proceso de fabricación de envases de aluminio. Una solución acuosa conteniendo ácido fluorhídrico y aluminio disuelto a pH inferior a 2 se trata con un sistema de membranas de nanofiltración con la finalidad de recuperar el agua de lavado y ácido fluorhídrico. Este último es concentrado con membranas de ósmosis inversa [11].

CAPITULO 1: ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

1.1 Separación por Membranas

Los procesos de separación se llevan a cabo forzando a las diferentes especies químicas (o componentes) de un alimento hacia diferentes localizaciones espaciales mediante alguna de las siguientes técnicas de separación o la combinación de ellas [12]: *a)* separación mediante la creación de una fase inmisible con la fase del alimento; *b)* separación mediante la adición de una fase inmisible que altera el equilibrio soluto-solvente; *c)* separación mediante una barrera semipermeable; *d)* separación mediante la adición de una fase sólida y *e)* separación mediante la adición de un campo de fuerzas externo.

Todas estas técnicas pueden trabajar mediante el control por el equilibrio termodinámico o el control por la velocidad de transferencia de materia. Así, tanto las consideraciones de transporte como termodinámicas son cruciales en la separación. La velocidad de separación está gobernada por la transferencia de materia mientras que el alcance de la separación está limitado por el equilibrio termodinámico.

1.1.1 Separación mediante barreras y gradientes

El uso de una membrana microporosa o no porosa como barrera semipermeable para dificultar el paso selectivo y separar selectivamente componentes está ganando adhesiones a nivel de procesos de separación industriales.

En la tabla 1.1 se observan diferentes procesos de membrana y la fuerza impulsora que interviene en la separación. En realidad en todos los procesos de membrana la fuerza impulsora es la diferencia de potencial químico de la especie en cuestión entre los dos lados de la membrana. Sin embargo, esta diferencia de potencial químico se expresa de forma más conveniente mediante otras variables más corrientes que intervienen directamente en el valor del potencial químico.

Tabla 1.1: Fuerza impulsora para diversos procesos de separación por membranas

<i>Fuerza impulsora</i>	<i>Proceso de membrana</i>
Diferencia de presión	microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa
Diferencial de concentración o presión parcial	pervaporación, diálisis, separación de gases, membranas líquidas
Diferencial de potencial eléctrico	electrodialisis, electroforesis, electrólisis
Diferencial de temperatura	destilación con membranas, termo-ósmosis

En la tabla 1.2 se hace un repaso de las principales características de la separación mediante procesos de membrana.

Tabla 1.2: Repaso de diversos procesos de separación por membranas [13]

Proceso de membrana	Fuerza impulsora	Estado del alimento	Estado del permeado	Mecanismo de separación
Microfiltración (MF)	ΔP	liq.	liq.	tamaño
Ultrafiltración (UF)	ΔP	liq.	liq.	tamaño
Nanofiltración (NF)	ΔP	liq.	liq.	tamaño / afinidad
Osmosis inversa (OI)	ΔP	liq.	liq.	afinidad
Separación de gases (SG)	ΔP	gas	gas	afinidad / tamaño
Pervaporación (PV)	ΔP	liq.	gas	afinidad
Diálisis (D)	Δc	liq.	liq.	tamaño
Osmosis (O)	Δc	liq.	liq.	afinidad
Membranas líquidas (ML)	Δc	liq.	liq.	naturaleza química
Electrodialisis (ED)	ΔE	liq.	liq.	carga eléctrica
Termo-ósmosis (TO)	$\Delta T, \Delta p$	liq.	liq.	presión de vapor
Destilación con membranas (DM)	$\Delta T, \Delta p$	liq.	liq.	presión de vapor

1.1.2 Morfología de las membranas

Las membranas se pueden clasificar según diferentes puntos de vista, tales como la naturaleza de la membrana y la estructura o morfología.

1.1.2.1 Clasificación según la naturaleza de la membrana

Las membranas, en función de su naturaleza, se pueden dividir en: membranas naturales o biológicas y membranas sintéticas. Ésta es la distinción más clara posible, ya que los dos tipos de membranas difieren completamente en estructura y funcionalidad. Las membranas biológicas son esenciales para la vida en la tierra y las membranas sintéticas se pueden subdividir en orgánicas (poliméricas) e inorgánicas.

Membranas orgánicas: en su preparación se pueden utilizar básicamente todos los polímeros, pero las propiedades químicas y físicas difieren tanto que, en la práctica, sólo se utilizan un número limitado. Los materiales hidrofóbicos tales como politetrafluoroetileno (PTFE), polifluoruro de vinilo (PVDF) y polipropileno (PP) se utilizan para preparar membranas de microfiltración debido a su excelente estabilidad química y térmica. La celulosa y sus derivados (nitrato de celulosa, acetato de celulosa y triacetato de celulosa) son polímeros hidrofílicos que se utilizan para preparar membranas de diálisis,

microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa. Otra clase importante de polímeros son las poliamidas que tienen una gran estabilidad mecánica, térmica y química. Debido a su estabilidad química y térmica, las polisulfonas (PSf) y las polietersulfonas (PES) se utilizan para preparar membranas de ultrafiltración y como material de soporte en membranas compuestas de ósmosis inversa. Las poliamidas tienen una buena estabilidad química y térmica. El poliacrilonitrilo (PAN) se utiliza en las membranas de ultrafiltración y normalmente se le añade un co-monómero para aumentar la flexibilidad de la cadena y su carácter hidrofílico.

Membranas inorgánicas: los materiales inorgánicos generalmente poseen mayor estabilidad química y térmica que los poliméricos. Normalmente, los tres tipos de membranas inorgánicas que se utilizan son: membranas cerámicas, membranas vítreas y membranas metálicas. Las membranas cerámicas están formadas por la combinación de un metal (aluminio, titanio, zirconio etc.) con un no metal en forma de óxido, nitruro o carburo. Las membranas metálicas están principalmente fabricadas de tungsteno o molibdeno y las vítreas de óxido de silicio o sílica (SiO_2).

1.1.2.2 Clasificación según la estructura

La estructura de una membrana determina su mecanismo de separación y por lo tanto la aplicación. Dentro de las membranas sintéticas (sólidas) se pueden distinguir dos tipos de membranas: simétricas y asimétricas. Las dos clases se pueden subdividir de nuevo como se muestra en la figura 1.1.

El grosor de las membranas simétricas (porosas o no porosas) está entre 10 y 200 μm ; la resistencia a la transferencia de materia está determinada por el grosor total de la membrana. Un descenso en el grosor de la membrana provoca un aumento en la velocidad de permeación. El desarrollo de membranas asimétricas fue un avance en las aplicaciones industriales. Estas consisten en una capa superior muy densa con un grosor de 0,1 a 0,5 μm soportada en una subcapa porosa con un grosor de 50 a 150 μm del mismo material. Estas membranas combinan la alta selectividad de una membrana densa con la alta velocidad de permeación de una membrana muy delgada. La resistencia a la transferencia de materia está determinada por la capa superior, en la mayoría de los casos.

Es posible obtener membranas compuestas que consisten en una capa delgada y densa (capa superior) que se deposita sobre una subcapa más o menos porosa (figura 1.1). La capa superior y la subcapa están hechas de materiales poliméricos diferentes. La ventaja de las membranas compuestas es que cada capa se puede optimizar independientemente para obtener un comportamiento óptimo de la membrana. La selectividad real viene determinada por la capa delgada superior, mientras que la subcapa porosa solo sirve como soporte.

Membranas porosas: estas membranas contienen poros cuyos diámetros suelen estar en el intervalo de 0,1–10 μm para microfiltración y de 1–100 nm para ultrafiltración. La selectividad está determinada principalmente por las dimensiones de los poros y el material sólo tiene un efecto en la adsorción y en la estabilidad química. Sin embargo, la adsorción de H^+ y OH^- sobre la pared del poro puede modificar su carga eléctrica superficial y de ahí la interacción con las especies iónicas a separar. El principal problema en ultrafiltración/microfiltración es el descenso de flujo a través de la membrana a causa del ensuciamiento. Por lo tanto, la elección del material se basa en evitar este problema. También, en el caso de mezclas no acuosas o a elevadas temperaturas, la resistencia química y térmica del material de la membrana son los factores importantes.

Membranas no porosas: estas membranas se utilizan en separación de gases, pervaporación y ósmosis inversa. Para estos procesos se utilizan tanto las membranas compuestas como las simétricas. El comportamiento (permeabilidad y selectividad) de este tipo de membranas está determinado por las propiedades intrínsecas del material y la elección del material está determinada por el tipo de aplicación. Las aplicaciones se pueden clasificar en dos grupos: separación líquida y separación de gases. Esta clasificación se basa en las diferencias de las propiedades de transporte.

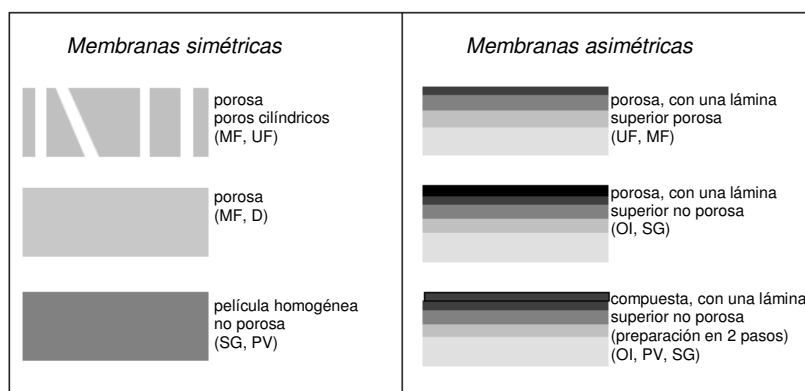


Figura 1.1: Clasificación de las membranas según su estructura

Las membranas de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis y la separación de gases están siendo implementadas industrialmente y se consideran tecnológicamente probadas. Sin embargo, la mayoría de procesos y aplicaciones están en fase de desarrollo.

Se tratarán con mayor detalle, por estar relacionados con este trabajo, en los apartados y capítulos presentados a continuación, los siguientes procesos de separación:

- *Procesos impulsados por diferenciales de presión:* microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa

- *Proceso impulsado por un campo eléctrico*: electrodiálisis
- *Proceso combinado (presión + creación de fase)*: ultrafiltración asistida por polímeros

1.2 Separación impulsada por presión

En las últimas décadas muchas industrias están descubriendo que tiene sentido reevaluar la manera en que tratan los efluentes, tanto para mejorar la calidad de sus productos como para incrementar la eficiencia de sus procesos [14].

Los sistemas de purificación que utilizan filtración por membranas como la ósmosis inversa, la nanofiltración y la ultrafiltración pueden ser una buena alternativa a la filtración tradicional y a los sistemas de tratamiento químico.

La ósmosis inversa produce agua de calidad similar al agua desmineralizada o destilada. Esto hace que la ósmosis inversa sea un método elegido para la industria médica, de semiconductores, bebidas, farmacéutica, alimentación y química donde la calidad del agua es un parámetro de importancia.

Si bien los principios científicos básicos que están detrás de la tecnología de membranas se desarrollaron hacia 1950, no fue sino hasta 1970 que la filtración por membranas comenzó a ser reconocida como un proceso de separación eficiente, económico y confiable. En los últimos años esta tecnología ha ganado aceptación como una opción viable en el tratamiento de separación para diferentes fluidos.

1.2.1 Principios Básicos

Una membrana es una barrera selectiva que permite la separación de ciertas especies de un fluido por la combinación de varios mecanismos. La separación de los componentes es producto de la combinación de varios efectos como por ejemplo la criba, el transporte a través de poros estrechos y otras interacciones específicas entre los componentes y el material de la membrana como son la adsorción y las interacciones eléctricas.

Como ya se ha dicho anteriormente, la fuerza que impulsa una especie a que pase a través de la membrana es la diferencia de potencial químico o electroquímico. Sin embargo, normalmente consideramos la fuerza impulsora aquella variable intensiva que interviene más directamente sobre el potencial químico o electroquímico. Así, para el soluto en la diálisis esta variable es la concentración, para el disolvente en la ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa esta variable es la presión, para las especies iónicas en la electrodiálisis esta variable es el campo eléctrico externo.

A su vez, los procesos en lo que la fuerza impulsora es la *diferencia de presión* a través de las membranas se clasifican en base al tamaño de los solutos que la membrana rechaza.

Todos ellos están impulsados por un diferencial de presión externo. Sin embargo, durante la filtración también pueden desarrollarse campos eléctricos que pueden influenciar fuertemente el proceso de filtración. En la tabla 1.3 se resumen estos procesos.

Tabla 1.3: Procesos impulsados por un gradiente de presión [13,15,16,17]

Tipo de proceso	Tamaño de poro aprox.	Materiales retenidos	Presión a través de la membrana	Aplicaciones
MF	0,025 – 1 μm	Partículas (bacterias, levaduras, etc.)	0,2 – 3,5 bar	Eliminación de sólidos suspendidos
UF	2 - 25 nm	Macromoléculas, coloides, solutos de PM > 10.000	1,3 – 13 bar	Pre- y postratamiento de intercambio iónico, clarificación de bebidas, concentración de materia orgánica, eliminación de bacterias, proteínas, polímeros y coloides
NF	< 2 nm	Solutos de PM > 300, iones multivalentes	5 – 35 bar	Eliminación de dureza, de microorganismos, aminoácidos, oligosacáridos, de color
OI	-	Todos los solutos disueltos y suspendidos	13,8 – 70 bar	Desalinización de agua marina, purificación de agua para calderas, pretratamiento para intercambio iónico, producción de agua ultrapura

La separación de especies por membranas suele expresarse en términos de *peso molecular de corte* (PMC) de dichas especies. Se determina generalmente midiendo el rechazo de un polímero con diferentes tamaños. El PMC es igual al peso molecular de aquel polímero que es rechazado en más de un 90% por la membrana.

En términos de energía, la separación por membranas tiene una ventaja importante en la que, a diferencia de la evaporación y la destilación, no involucra el cambio de fase, así se evitan requerimientos de calor latente. Asimismo la tecnología de membranas permite simultáneamente *concentrar, fraccionar y purificar* los productos.

Las membranas pueden separar los componentes de forma selectiva en un amplio rango de tamaños de partícula y pesos moleculares, desde materiales macromoleculares como proteínas hasta iones monovalentes.

Las configuraciones en las que se encuentran las membranas son *varias: tubular, fibra hueca, hojas planas y enrolladas en espiral*. Algunos diseños trabajan mejor que otros para una aplicación particular, dependiendo de factores como la viscosidad, la concentración de sólidos suspendidos, el tamaño de partícula y la temperatura.

Hay dos tipos de flujo típicos: el *flujo cruzado o tangencial* y el flujo *longitudinal*. Las figuras 1.2 y 1.3 muestran esquemas representativos de estos flujos.

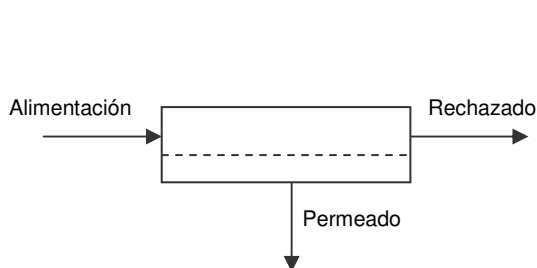


Figura 1.2: Flujo tangencial

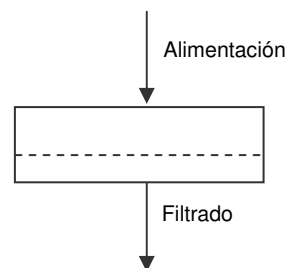


Figura 1.3: Flujo longitudinal

El proceso de *flujo tangencial* es muy simple; requiere solo el bombeo de la solución de alimentación tangencialmente a la superficie de la membrana.

En la figura 1.4 se muestra una representación para el espectro de filtración.

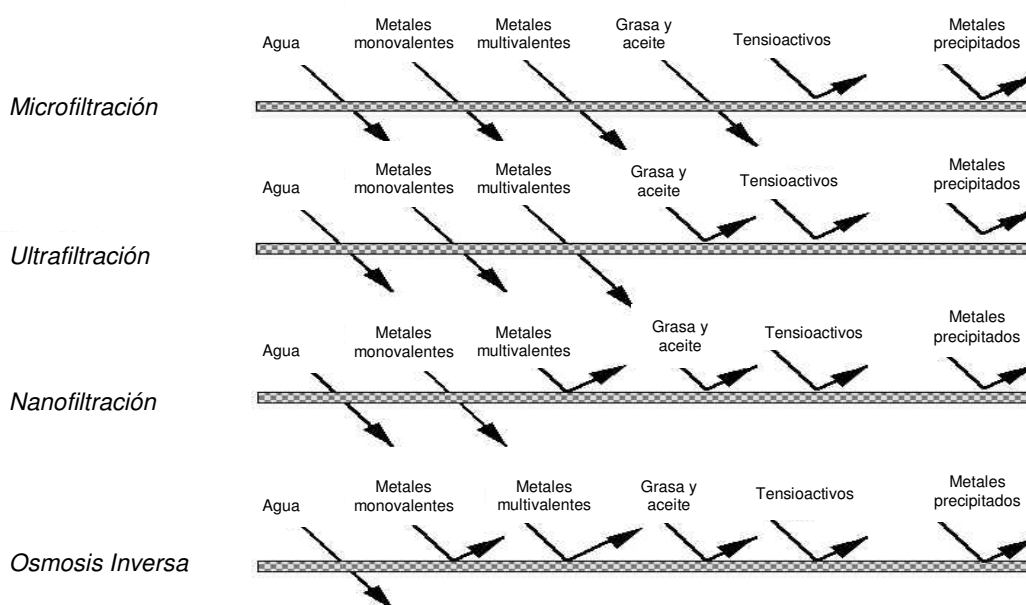


Figura 1.4: Diagrama de rechazos típicos para diversas membranas de filtración

La membrana separa el alimento en dos: un *permeado*, con los componentes que han conseguido pasar a través de los poros de la membrana y el *concentrado* (o *rechazado*, o *retenido*) que contiene los componentes que han sido retenidos por la membrana.

El rechazado se suele recircular en el módulo de filtración ya que un solo paso por la membrana puede no ser suficiente para agotar la solución de manera significativa.

Dos variables de operación importantes suelen ser: la *presión aplicada a la membrana* y la *velocidad de flujo tangencial* a través del módulo de filtración. La velocidad de flujo tangencial o velocidad superficial, es la velocidad promedio a la cual el fluido fluye paralelamente a la superficie de la membrana. Esta velocidad tiene una gran influencia sobre la densidad de flujo de permeado. La densidad de flujo de permeado depende de la presión aplicada hasta un valor de presión transmembranal límite umbral. Por encima de esta presión, que se puede determinar experimentalmente, mayores presiones no ejercen un efecto significativo en el flujo de permeado. De hecho, mayores presiones pueden agravar los efectos de incrustación o ensuciamiento de la membrana.

Los últimos desarrollos en materia de membranas permiten una gran flexibilidad en el diseño de los sistemas en función de una variedad de condiciones de operación. El desarrollo de nuevas membranas continúa expandiendo tanto el rango de *compatibilidades químicas* como *condiciones físicas* de operaciones (presión, temperatura, pH) para estos sistemas.

Como ya se ha comentado anteriormente, moviéndose en el espectro de las membranas de mayor a menor tamaño de poro se tiene: la microfiltración (MF), la ultrafiltración (UF), la nanofiltración (NF) y la ósmosis inversa (OI). A continuación se hará una breve referencia a las características de cada una de ellas.

Microfiltración (MF): La MF es una forma de filtración que tiene dos maneras más comunes. Una de ellas es la separación por flujo tangencial. En esta separación una corriente de fluido circula paralelamente a la superficie de la membrana. Hay un diferencial de presión a través de la membrana que provoca que parte del fluido pase a través de la membrana mientras que el resto barre la superficie limpiándola. La segunda forma es la denominada filtración perpendicular o longitudinal. En esta filtración todo el fluido pasa a través de la membrana quedando en la superficie las partículas que no pueden atravesar la membrana. Típicamente opera a baja presión para minimizar que los sólidos se aglomeren en la superficie. La presión aplicada está entre los 0,2 a 3,5 bar y las velocidades de flujo tangencial van desde 3 a 6 m/s en módulos tubulares, que son los más comunes. A escala industrial la MF se lleva a cabo en módulos multi-etapas. La MF es el tipo de filtración más abierto y separa sólidos suspendidos y líquidos.

Ultrafiltración (UF): La UF es una separación a baja presión de componentes seleccionados por su tamaño molecular. La UF no es una separación tan fina como la nanofiltración (NF) pero no requiere tanta energía para llevar a cabo la separación. Es comúnmente usada para separar una solución que tiene una mezcla de componentes que se desean recuperar mezclados con componentes indeseables en el que la diferencia de tamaño molecular es significativa, por ejemplo en la concentración de materia orgánica, proteínas, polímeros y coloides.

La UF es capaz de eliminar virus, concentrar proteínas, algunos tintes y constituyentes que tengan un peso molecular mayor de 1.000 dalton. Dependiendo del peso molecular de corte elegido la membrana podrá concentrar especies de alto peso molecular permitiendo pasar a través de la membrana a sales disueltas y materiales de bajo peso molecular.

Nanofiltración (NF): La NF es una forma de filtración que usa membranas para separar preferentemente diferentes iones o moléculas neutras de bajo peso molecular. No es una filtración tan fina como la ósmosis inversa (OI) pero no requiere la misma energía para efectuar la separación. La NF es una tecnología en auge debido a que es más efectiva que la OI para ciertas aplicaciones.

La NF puede concentrar azúcares, sales divalentes, bacterias, aminoácidos, colorantes y cualquier otro constituyente de peso molecular mayor de 500 dalton. Se ve afectada por la carga eléctrica y el tamaño molecular de las especies rechazar; así, partículas de mayor carga serán más rechazadas que otras.

No suele ser efectiva para concentrar soluciones orgánicas de bajo peso molecular, como el metanol. Los mayores usuarios de la NF son las plantas de agua potable municipales, la industria de desalación de quesos y sueros, concentración de azúcares y aplicaciones farmacéuticas.

Ósmosis Inversa (OI): También conocida como hiperfiltración, la OI es la filtración más fina conocida. Es una técnica de separación muy compleja que elimina partículas tan pequeñas como los iones monovalentes de una solución. Requiere altas presiones (de 15 a 70 bar) para superar la presión osmótica a través de la membrana. Esto permite al agua fluir desde la solución del concentrado hacia el permeado diluido.

Se utiliza para purificar agua y eliminar sales y otras impurezas para mejorar las propiedades de una solución. El uso más común de la OI es la purificación de agua. La OI utiliza una membrana semipermeable permitiendo el paso al fluido a purificar y rechazando los contaminantes, reteniéndolos. Se requiere una fuerza impulsora que empuje al fluido a través de la membrana y que comúnmente es la presión ejercida por una bomba. Ya que la concentración del fluido rechazado aumenta, la fuerza impulsora requerida para continuar concentrando también irá incrementándose.

La OI es capaz de rechazar sales, azúcares, proteínas, colorantes y otros constituyentes de peso molecular mayor a 150 dalton. La separación de iones es ayudada por la carga de las partículas. Esto significa que los iones disueltos, como las sales, llevan carga eléctrica, y no serán rechazados por la membrana de igual manera que las especies no cargadas. Cuanta más carga eléctrica y tamaño molecular mayor rechazo.

1.2.2 Flujo

El flujo volumétrico en un proceso donde la fuerza impulsora es la presión depende de la resistencia hidráulica de la membrana y de la caída de presión a través de la membrana. Esto generalmente se expresa mediante la siguiente expresión:

$$J = \frac{1}{\eta} \frac{\Delta P}{R_m} \quad 1.1$$

donde ΔP es la caída de presión transmembranal efectiva (Pa), η es la viscosidad del permeado (Pa·s) y R_m es la resistencia hidráulica de la membrana limpia (m^{-1}).

En general la inversa de la resistencia es usada y definida como permeabilidad hidráulica $H_p = 1 / R_m$. Esta permeabilidad depende del tamaño del poro y de la estructura, la porosidad ϵ , el espesor de la membrana Δz , y de la permeabilidad específica B_o . Especialmente en las descripciones teóricas basadas en la ecuación de Maxwell-Stefan es útil escribir la permeabilidad hidráulica de la siguiente manera:

$$H_p = \frac{\epsilon}{\tau \cdot \Delta z} B_o \quad 1.2$$

Las membranas pueden tener diferentes estructuras, pueden poseer poros más o menos cilíndricos o estar compuestas de un lecho empacado de partículas muy pequeñas (del orden de nanómetros). Si la membrana es porosa, los poros suelen considerarse cilíndricos y rectos. La permeabilidad en los poros es usualmente descrita por la ecuación de Hagen-Poiseuille para flujo a través de tubos cilíndricos:

$$B_o = \frac{d_{poro}^2}{32} \quad 1.3$$

Si la membrana es de lecho de partículas, la permeabilidad específica se obtiene de la ecuación de Carman-Kozeny:

$$B_o = \frac{1}{180} \frac{\epsilon^2}{(1 - \epsilon)^2} d_{particula}^2 \quad 1.4$$

Además de la permeabilidad hidráulica de la membrana también es importante el diferencial de presión sobre la membrana para determinar el flujo.

Generalmente se aplica una presión externa que hace que solutos y solvente se separen. Estos solutos acumulados cerca de la membrana tienen una concentración mayor que en el lado del permeado. Esto provoca un diferencial de presión osmótica que reduce el diferencial de presión efectiva a través de la membrana.

La presión osmótica puede ser un problema, especialmente a elevadas concentraciones o cuando existe poca mezcla de la solución alimentada. Se discutirá posteriormente en mayor detalle cuando se trate el tema de la polarización por concentración. Primero se discutirá el grado de separación, denominado usualmente *rechazo*.

1.2.3 Rechazo

El rechazo de una membrana se expresa generalmente como una fracción de soluto que pasa a través de la membrana. Relaciona la concentración del soluto en el permeado respecto a la concentración de dicho soluto en el alimento:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad 1.5$$

Si el alimento está poco mezclado, la concentración en la superficie de la membrana puede ser mayor que en el seno del fluido.

Para determinar la capacidad real de una membrana para separar un determinado soluto se utiliza el llamado rechazo real o intrínseco, R_i . Este rechazo compara la concentración en el permeado respecto a la de la superficie de la membrana, C_m , diferenciándola de la concentración en el seno del fluido:

$$R_i = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad 1.6$$

En la práctica la concentración en la superficie de la membrana, C_m , no es medible directamente, sino que lo que se obtiene experimentalmente es el rechazo observado, R_o :

$$R_o = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad 1.7$$

Para calcular el rechazo intrínseco de la membrana a partir de datos experimentales es necesaria más información, especialmente respecto a cómo el grado de mezcla influye en la concentración en la superficie de la membrana.

1.2.4 Mecanismos de separación

El rechazo de los solutos por una membrana se determina por diversos mecanismos:

- distribución de los componentes entre la fase líquida y la fase de la membrana
- interacción de los solutos con la pared del poro de la membrana
- interacción de los solutos con otros componentes de la solución

Estos mecanismos se discuten a continuación.

1.2.4.1 Distribución de los componentes

1.2.4.1.1 Efectos estéricos

Considerando el caso de un soluto esférico rechazado por una membrana de poros cilíndricos (Ferry, 1936) está demostrado que un soluto que no es mucho más pequeño que el tamaño del poro no puede ser distribuido uniformemente a través de toda la sección transversal del poro. Una representación de esta situación se observa en la figura 1.5. El centro del soluto no puede acercarse de la pared del poro más que la distancia definida por su propio radio. Así el espacio en el que es viable el paso del soluto es aquel interior a la línea definida en trazos en la figura 1.5. Así el soluto ve restringida su sección de paso, ya que es inferior a la sección del poro. Moléculas más pequeñas pueden pasar más cerca debido a que ocuparán casi toda el área transversal del poro.

Aquí se tienen en cuenta exclusivamente consideraciones geométricas, pero no solamente éste es un factor que afecta la distribución, como se verá a continuación.

1.2.4.1.2 Exclusión Donnan

El material de la membrana usualmente está débilmente cargado, por ejemplo debido a la adsorción de iones en la superficie de la membrana. Éste fenómeno ha sido descrito (Donnan, 1995) y se puede observar un sencillo esquema en la figura 1.6. Si la membrana está negativamente cargada y la solución a filtrar está compuesta por iones, se inducirá una concentración en la pared del poro debida a la interacción eléctrica. Iones cargados positivamente serán atraídos por la membrana y se obtendrá una mayor concentración dentro del poro. Iones cargados negativamente serán repelidos y tendrán una concentración baja en el poro.

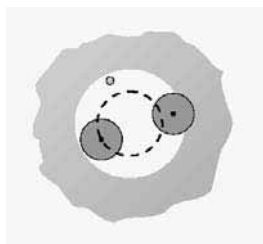


Figura 1.5: Exclusión estérica

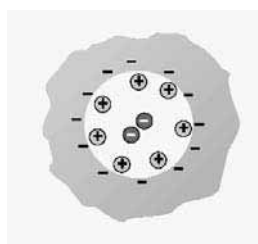


Figura 1.6: Exclusión Donnan

1.2.4.2 Interacción con la pared

Dentro de la membrana el proceso de separación continúa. Los solutos más grandes experimentarán una fricción con la pared del poro mayor que para solutos pequeños. Donde los componentes pequeños pasan casi libremente a través del poro debido al gradiente de concentración, los solutos más grandes serán retardados y separados por el movimiento de los más pequeños. El obstáculo que experimentan estos componentes con la pared se debe

probablemente a factores geométricos o a interacciones específicas como la adsorción o los efectos eléctricos.

1.2.4.3 Interacción con otros solutos

Dentro del poro la diferencia de velocidad entre las distintas moléculas induce fricción entre ellas. Un gráfico representativo puede observarse en la figura 1.7. Las moléculas más grandes son arrastradas por las más pequeñas y el balance global entre las fuerzas determina, además de las distribuciones a la entrada y salida del poro, el rechazo del soluto más grande. La línea de puntos en la figura simboliza la fricción que este soluto experimenta debido a las moléculas pequeñas.

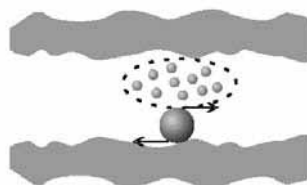


Figura 1.7: Interacción entre solutos

1.2.5 Polarización por Concentración

Si el flujo es turbulento en el seno de la corriente de rechazo se tendrá una buena mezcla, excepto cerca de la superficie de la membrana donde se establece la llamada capa límite con flujo laminar.

Esta capa no está mezclada y la consecuencia de ello es que durante el proceso de filtración los componentes que son rechazados por la membrana se acumulan cerca de la superficie de la membrana. Esta acumulación se denomina *polarización por concentración*.

Los solutos y otras especies de la corriente de alimentación son transportados hacia la superficie de la membrana por el flujo convectivo, a una velocidad equivalente a la del solvente permeado. A causa de la naturaleza semipermeable de la membrana, el soluto presente en la alimentación será retenido en la interfase de la membrana. El retrotransporte del soluto rechazado puede, por otra parte, ser sólo por difusión.

El proceso se visualiza en la figura 1.8. Generalmente se describe por un balance de soluto en estado estacionario, el cual establece la difusión de un componente rechazado acumulado en la interfase hacia el seno del fluido ($-D(dC/dz)$) que debe equilibrarse con la diferencia entre el transporte convectivo de este componente hacia la interfase ($J \cdot C$) y la cantidad del componente que pasa a través de la membrana ($J \cdot C_p$).

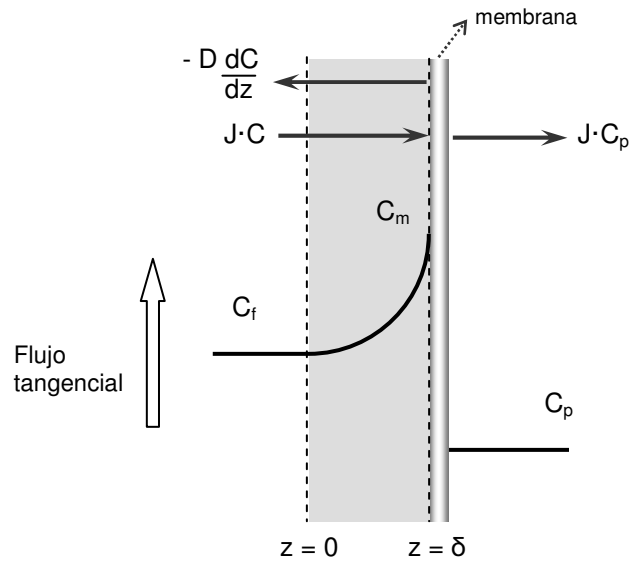


Figura 1.8: Polarización por concentración. Condiciones de capa límite

El balance se representa por la siguiente ecuación:

$$J \cdot C - \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) = J \cdot C_p \quad 1.8$$

La resistencia a la retrodifusión se localiza en la capa límite de flujo laminar. El espesor de esta capa, δ , es importante para los modelos de cálculo. Se puede obtener por aplicación de una relación empírica de números adimensionales que relacionan el coeficiente de transferencia de materia con propiedades de transporte y la hidrodinámica del sistema.

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad 1.9$$

Las constantes a , b y c han sido determinadas para varios sistemas.

De la integración de la ecuación 1.8 en la capa límite, para las condiciones límite, $C = C_f$ en $z = 0$ y $C = C_m$ para $z = \delta$, resulta la conocida ecuación de polarización por concentración:

$$J = k \cdot \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_f - C_p} \right) \quad 1.10$$

Donde k es el coeficiente de transferencia de materia en la capa límite.

1.2.6 Formación de la capa de gel

Otro fenómeno relacionado con la polarización por concentración es la formación de la capa de gel. Esto se produce cuando la concentración de ciertos componentes de naturaleza macromolecular se eleva demasiado, de manera que se alcanza su límite de solubilidad. Se forma así un depósito sobre la membrana que ejerce una resistencia hidráulica extra. Esto provoca una disminución del flujo de permeado. El valor de la concentración del soluto en la capa de gel, C_{gel} , se considera constante y característico de la composición de la corriente de rechazo (Porter, 1972). Una representación de esta capa se observa en la figura 1.9 y una representación del comportamiento del flujo en función de la pérdida de carga se muestra en la figura 1.10.

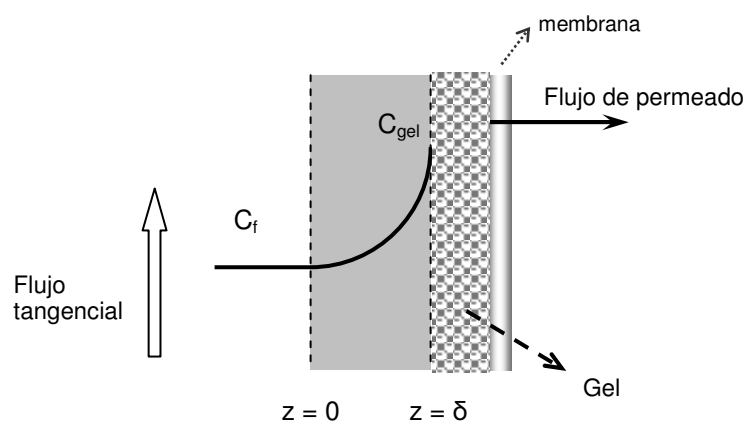


Figura 1.9: Formación de una capa de gel sobre la superficie de la membrana

La limitación debida a la presión osmótica y la formación de la capa de gel hacen que finalmente el flujo se vuelva independiente de la presión y se hace constante a elevadas caídas de presión transmembranal.

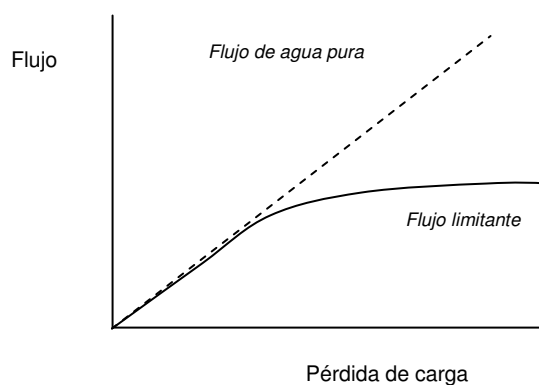


Figura 1.10: Gráfica típica de flujo de permeado versus caída de presión transmembranal

1.2.6 Ensuciamiento

Existen otros mecanismos que reducen el flujo. Éstos pueden describirse como *ensuciamiento*. Los diferentes tipos de ensuciamiento se observan en la figura 1.11. De hecho, la formación de la capa de gel es uno de estos tipos de ensuciamiento y es, en principio, reversible. El ensuciamiento puede ser irreversible si los componentes de la capa de gel reaccionan con otros formando una capa densa sobre la membrana que no es fácil de eliminar. También la *adsorción* de componentes tiene influencia sobre el comportamiento de la membrana. Debido a esto se estrecha el radio del poro y se incrementa la resistencia hidráulica con la consecuente disminución del flujo. Otro mecanismo de ensuciamiento es el *bloqueo de los poros* que generalmente es irreversible.

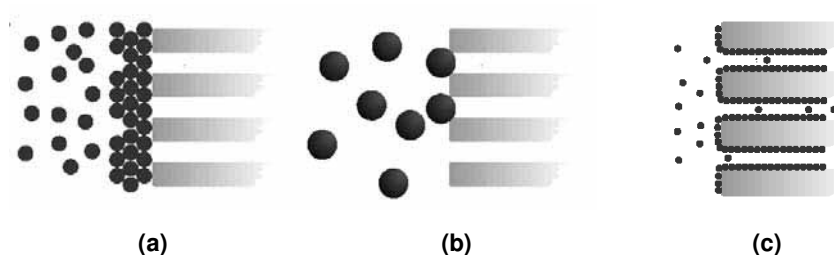


Figura 1.11: a) formación de la capa de gel; b) bloqueo de poros; c) adsorción

Las posibilidades de eliminar el ensuciamiento dependen del tipo del que se trate. Para el caso de la formación de la capa de gel generalmente se hace un enjuague con agua. Si por el contrario se trata de un ensuciamiento por adsorción se puede intentar la limpieza con productos específicos como sustancias fuertemente alcalinas o agentes ácidos a elevadas temperaturas. Una técnica exitosa para el caso del bloqueo de poros es la inversión del sentido del flujo a través de la membrana, aunque no es aplicable a cualquier tipo de membranas.

La prevención es siempre la mejor solución, siendo importante para evitarlo el mantener un alto grado de mezcla en la solución alimentada y una moderada densidad de flujo a través de la membrana. Esto se logra colocando promotores de turbulencia o trabajando a elevadas velocidades de recirculación. Esto principalmente ayuda a reducir la concentración cerca de la membrana y reduce el riesgo de inducir el ensuciamiento. Otra forma de prevención es tener un cuidadoso control de las condiciones de proceso como el pH para prevenir la formación de precipitados para soluciones que contienen calcio.

Debido a que el coste de las membranas es aún un punto sustancial, es importante mantener, a lo largo del tiempo de funcionamiento, una densidad de flujo a través de la membrana aceptable. Debe buscarse siempre el equilibrio entre densidad de flujo a través de la membrana, grado de mezcla en el rechazo y el ensuciamiento. La reducción del

ensuciamiento y la polarización por concentración es aún uno de los temas principales al considerar la tecnología de membranas.

La tabla 1.4 resume la influencia de la polarización por concentración en varios procesos de membranas.

Tabla 1.4: Influencia de la polarización por concentración en los procesos de membrana

<i>Tipo de proceso</i>	<i>Influencia</i>	<i>Factores</i>
Ósmosis Inversa	moderada	k grande
Nanofiltración	moderada	k grande
Ultrafiltración	fuerte	k pequeña / J grande
Microfiltración	fuerte	k pequeña / J grande

1.3 Configuraciones de módulo

Hay cuatro configuraciones para módulos de membranas: hojas planas, fibra hueca, tubulares y hojas enrolladas en espiral.

Hojas planas: El principal inconveniente es que el recambio de las membranas es complicado y tiene problemas de fugas. Este diseño proporciona una configuración parecida a las membranas planas que se utilizan en el laboratorio. Se colocan grupos de dos membranas de manera intercalada, con los lados del alimento encarados cada uno. En cada compartimento de alimento y permeado obtenido se coloca un espaciador (figura 1.12).

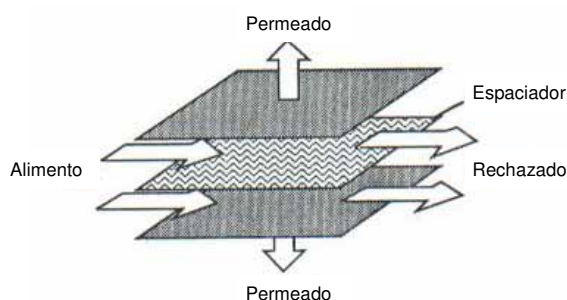


Figura 1.12: Dibujo esquemático de un módulo con membranas planas

Configuración en Espiral: ofrece una mayor área de membrana por unidad de volumen y permite mayores flujos de permeado, posee espaciadores entre las membranas para promover el flujo de rechazo turbulento, consiguiendo reducir el ensuciamiento y aumentando la vida de las membranas. Se componen de varios pares o envolturas de membranas planas enrolladas alrededor de un tubo colector de permeado (ver figura 1.13). Estas membranas requieren flujo turbulento, por lo que necesitan una determinada

velocidad de flujo de rechazo tangencial a la membrana. El espaciador del lado del alimento que separa la capa superior de las dos membranas planas actúa de promotor de turbulencias. El alimento fluye axialmente a través del módulo cilíndrico y paralelo al tubo central, mientras que el permeado fluye radialmente hacia el tubo central.

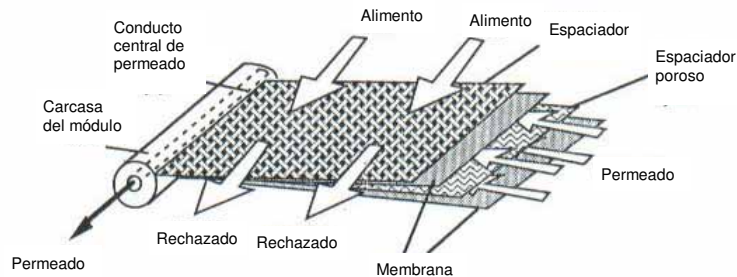


Figura 1.13: Esquema de un módulo en espiral

Fibra Hueca: está formado por finos tubos capilares formando un haz dentro de un contenedor y cuyos extremos se insertan en un soporte de resina epoxi. El agua es obligada a pasar por la pared del capilar. Tiene la posibilidad de poder invertir el flujo a través de la membrana para eliminar la capa de incrustación o ensuciamiento.

La diferencia entre el módulo de capilar y el de fibra hueca está simplemente en las dimensiones, ya que los conceptos del módulo son los mismos. Así, en los módulos de fibra hueca, la solución alimento puede entrar a las fibras según una disposición dentro-fuera o fuera-dentro (Figura 1.14). Este tipo de módulo se utiliza cuando la solución de alimento está relativamente limpia, como en separación de gases y en pervaporación. También se utilizan estos módulos para la desalinización del agua de mar ya que la corriente del alimento está relativamente limpia.

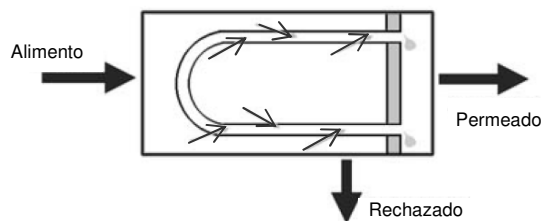


Figura 1.14: Configuración de fibra hueca

Tubular: consiste en largos tubos porosos que en su interior llevan la membrana. Se pueden conseguir altas velocidades de circulación de rechazo con alta turbulencia. Este módulo no necesita una prefiltración fina del alimento y es de fácil limpieza. Trabaja bien con fluidos muy viscosos. El problema es la que tiene poca superficie de membrana por volumen de

instalación lo que incrementa los costos de inversión.

A diferencia de las membranas capilares y de fibra hueca, las membranas tubulares no tienen un soporte propio. Estas membranas están colocadas dentro de un tubo poroso de acero inoxidable, cerámico o de plástico y el diámetro del tubo es, en general, superior a 10mm. El número de tubos colocados juntos en el módulo puede variar entre 4 y 18, pero no está limitado a este número (figuras 1.15 y 1.16). Las membranas cerámicas están principalmente unidas en configuraciones de módulo tubulares.

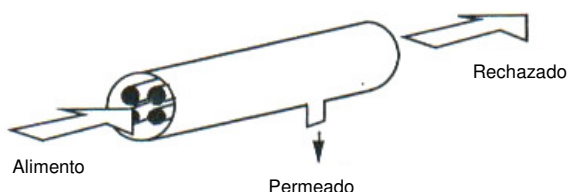


Figura 1.15. Dibujo esquemático de un módulo tubular

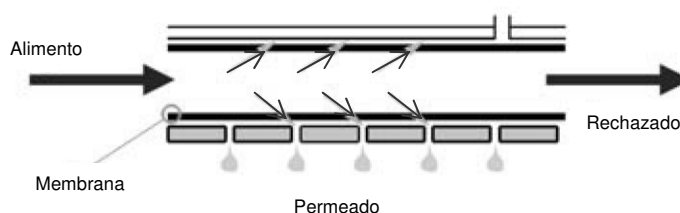


Figura 1.16: Configuración tubular

La tabla 1.5 muestra un cuadro comparativo sobre algunas de las características técnicas y económicas entre las diferentes configuraciones.

Tabla 1.5: Comparación entre la configuración de membranas para flujo tangencial [17]

Característica	Espiral	Fibra hueca	Tubular	Hojas planas
Costo	Bajo	Bajo	Alto	Alto
Densidad del empaque	Alto	UF-Alto OI-Muy alto	Bajo	Moderado
Presión	Alto	UF-Bajo OI-Alto	UF-Bajo RO-Medio	Alto
Alternativas de membranas poliméricas	Muchas	Pocas	Pocas	Muchas
Resistencia al ensuciamiento	Buena	UF-Buena OI-Pobre	Muy buena	Buena
Capacidad de limpieza	Buena	UF-Muy Buena OI-Pobre	Muy buena	Buena

1.4 Aplicaciones

Se han comercializado membranas para cientos de aplicaciones industriales. En la tabla 1.6 se muestran algunos ejemplos de aplicaciones exitosas.

Tabla 1.6: Ejemplos de aplicaciones industriales con membranas de OI, NF, UF y MF [18]

Industria	Aplicación	OI	NF	UF	MF
Agricultura	Desalinización de agua para irrigación de campos de golf	x			
Automotor	Recuperación de pinturas	x		x	x
	Eliminación de aceites en aguas residuales			x	x
	Tratamiento del permeado de UF en el proceso de emulsionado de aceites	x			
Bebidas	Desalcoholización de la cerveza	x			
	Agua potable para producción de cerveza	x			
	Concentración de extractos de café	x			
	Filtración de agua como pretratamiento de OI				x
	Producción de agua pura	x	x		
	Ablandamiento de agua			x	
	Lavado de botellas	x			
	Clarificación de zumos				x
	Decoloración de zumos			x	
	Concentración de zumos, 50 Brix	x			
	Concentración de mostos	x			
	Eliminación de ácido tartárico del vino	x			
	Concentración de vinagre	x			
	Clarificación de vino				x
Tratamiento secundario de efluentes de bodegas				x	
Farmacéutica y Bioquímica	Concentración de ácido acético hasta 20%	x			
	Purificación de ácido acético		x		
	Concentración del polímero de caprolactama (de 5% a 22%)	x			
	Purificación de metanol		x		
	Eliminación de fosfato de sodio	x			
	Desalación de tinturas			x	
	Concentración de fructosa		x		
	Purificación de urea				x
Concentración de ácido tánico			x		
Producción de plásticos	Eliminación de aceites de ácido adípico			x	
	Recuperación de Fe en la producción de PVC		x		
Lácteos	Clarificación de la salmuera de queso				x
	Concentración del suero	x			
	Concentración y desalación parcial de sueros		x		
	Concentración de leche	x			
	Estabilización de leche			x	

Producción de Agua potable	Desalación de salmueras	x		
	Eliminación de NO ₃	x		
	Eliminación de color	x	x	x
	Eliminación de hierro			x
	Desalación de agua de mar	x		
	Ablandamiento de agua		x	
Fertilizantes	Recuperación de NH ₄ NO ₃	x		
	Separación de metales pesados de ácido fosfórico		x	
Alimentación	Agua para calderas	x		
	Concentración de extracto de huevo	x		
	Recuperación de agua del concentrado de evaporadores	x		
	Concentración de jaleas			x
	Producción de olivas			x
	Derivados de fécula de patata	x		
	Clarificación de vinagre			x
	Recuperación de aguas de lavado de vegetales			x
Acabado de metales	Reciclado de agua de lavado de electroplateado de aluminio	x		
	Concentración de H ₂ SO ₄ del enjuague de baños desoxidantes	x		
	Separación de H ₃ PO ₄ de Al en la producción de Al en hojas		x	
	Tratamiento de efluentes en la producción de envases de Al	x		
	Tratamiento de emulsiones de aceites			x
Petrolera	Agua para calderas	x		
	Producción de agua			x
Fotografía	Purificación de líquido fotográfico		x	
Papel, madera, pulpa	Reciclado de agua de corcho		x	
	Tratamiento de efluentes	x	x	
	Licor de sulfito agotado	x		
	Recuperación de agua para reciclado		x	
Textil	Efluente de lavandería		x	x
	Recuperación de agua de lavado	x		
	Tratamiento secundario de efluentes	x	x	
	Agua de lavado para lana			x

Nuevas aplicaciones están siendo desarrolladas constantemente y requieren solo de iniciativa y entendimiento básico de lo que es la tecnología de membranas.

1.5 Avances

Como proceso comercial, la filtración por flujo tangencial con membranas es relativamente nueva. Algunos puntos sobresalientes son [19]:

- La técnica de fabricar membranas compuestas (en oposición a la estructura de materiales homogéneos) ha mejorado tanto la separación como la producción y fue patentada en 1981. Durante la década de los 80 este tipo de membranas de OI creció hasta convertirse en el principal tipo de membrana usada. Esto avivó más recientemente el desarrollo de membranas compuestas de NF y UF. Estas membranas compuestas de “lámina fina” (thin-layer, en inglés) aumentaron la viabilidad química de estas membranas y los fabricantes se centraron en esta técnica.
- El área de interés más reciente es la técnica de tratamiento superficial de la superficie de la membrana para adicionar características únicas de separación a las membranas existentes. La adición de cargas por vía de cambios de enlaces químicos (por ejemplo, sulfonación), injerto de grupos ligando, etc., son técnicas potenciales para cambiar la habilidad de la separación y reducir la tendencia al ensuciamiento. Esto, junto con la estructura compuesta alternado las características superficiales, marcan el futuro de la tecnología de membranas.
- Los términos “elementos” o “dispositivos” son utilizados para los sistemas ingenieriles que contienen membranas. En el área del diseño de estos elementos, el reemplazo de termoplásticos con acero inoxidable para diversas partes estructurales permite operaciones a mayores temperaturas de operación y sistemas de limpieza con agua caliente.
- El número de aplicaciones también ha aumentado debido al diseño de diferentes espaciadores para la configuración en espiral. Incrementar el tamaño de malla reduce el conexionado del canal. Las mejoras del diseño de malla incrementan la turbulencia y reducen el ensuciamiento en la superficie de la membrana.
- Los procesos de tratamiento combinados aún son más importantes. Mientras las unidades de OI y NF eran al principio consideradas unidades exóticas, ahora son combinadas con procesos, por ejemplo, de ozonización o adsorción, los cuales remueven trazas de contaminantes.
- El objetivo en el uso de membranas se perfila como el del uso de menos cantidad de material, más recuperación y reutilización y, consecuentemente, menor contaminación y ahorro de energía. Este es, por supuesto, el desafío fundamental al que se enfrentan los que desarrollan y trabajan en procesos industriales.

CAPÍTULO 2: TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

2.1 Nanofiltración

En general la NF posee dos propiedades distintivas [20]:

- El tamaño de los poros de estas membranas corresponden a un peso molecular de corte de aproximadamente 300-500 g/mol. Sin embargo, se puede conseguir la separación de componentes con estos pesos moleculares de otros de mayor peso molecular.
- Las membranas de NF pueden tener carga eléctrica neta en la superficie de los poros, dependiendo del pH y de las especies que se hayan absorbido. Debido a que el tamaño de los poros es menos de un orden de magnitud más grande que el tamaño de los iones, la interacción de carga juega un papel dominante. Este efecto puede usarse para separar iones con distinta carga eléctrica. Existen métodos para determinar la carga eléctrica de las membranas de nanofiltración, basados en la medida del potencial zeta o potencial de la membrana, y un método más directo por determinación de la capacidad de intercambio iónico mediante titulación [21].

A partir de estas propiedades las principales áreas de aplicación de la NF son:

- Eliminación de iones polivalentes de efluentes industriales
- Separación de iones de diferentes valencias
- Separación de componentes de bajo peso molecular de componentes de elevado peso molecular

2.1.1 Selectividad de la NF

Rautenbach menciona las siguientes líneas maestras para determinar la selectividad de las membranas de OI y NF [20]:

- Los iones polivalentes son retenidos en mayor medida que los iones monovalentes
- Los gases disueltos polares permean bien
- El pH tiene un marcado efecto sobre la retención de ácidos inorgánicos débiles y ácidos orgánicos
- En una serie homóloga, la retención aumenta con el aumento del peso molecular
- Los componentes con masa molecular > 100 dalton son retenidos sin relación con la carga

Las membranas de NF también pueden clasificarse por el peso molecular de corte (PMC) y por la permeabilidad del agua. El PMC se mide en daltons (Da) y es el grado de exclusión de un soluto conocido. Entre ellos están el cloruro sódico, el sulfato magnésico y la dextrosa. La permeabilidad del soluto y del disolvente puede describirse con parámetros globales como el rechazo y la permeabilidad así como con parámetros microscópicos como son la solubilidad y la difusividad de las especies a través de la membrana.

2.1.2 Modelos para la transferencia de materia en membranas de nanofiltración

Se han producido grandes progresos en los fundamentos teóricos del proceso de nanofiltración como resultado de las investigaciones que se vienen realizando desde los noventa [22,23,24,25,26,27]. Una representación del proceso global de transferencia de materia en NF se muestra en la figura 2.1.

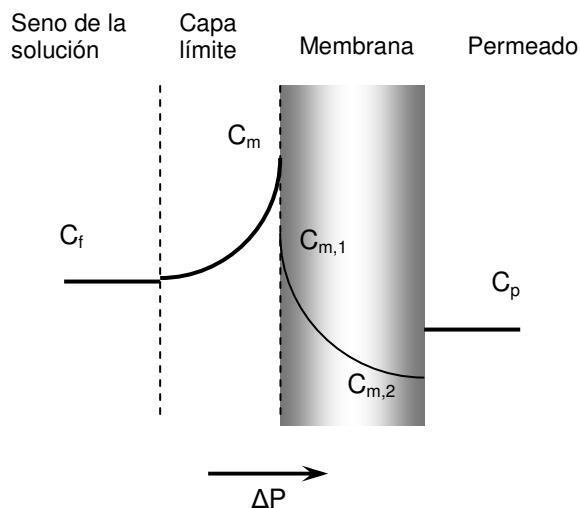


Figura 2.1: Modelo de transferencia de materia en nanofiltración

Los modelos para separación de solutos pueden agruparse en tres categorías [20]:

- 1) adsorción preferencial/flujo capilar
- 2) termodinámica irreversible
- 3) difusión de la solución

En las secciones siguientes se presentarán las dos últimas categorías de modelos.

2.1.2.1 Termodinámica irreversible

Los modelos basados en la *termodinámica irreversible* son clásicos en la descripción de procesos de separación con membranas. Su nivel de descripción es fenomenológico y utilizan propiedades de transporte como la difusividad para la transferencia de materia y la viscosidad para la transferencia de cantidad de movimiento (flujo convectivo). No son modelos mecanísticos.

La expresión para el caudal o flujo volumétrico del total que cruza la membrana (agua y soluto), J_v , se define por [28]:

$$J_v = L_w (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad 2.1$$

donde J_v es la densidad de flujo del solvente ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), ΔP es la presión transmembranal (Pa), $\Delta \pi$ es la diferencia de presión osmótica a través de la membrana (Pa), L_w es el coeficiente de permeabilidad del solvente ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) y σ es el coeficiente de reflexión (adimensional).

2.1.2.2 Modelo de solución-difusión

Este modelo describe el transporte de soluto y solvente a través de las membranas en términos de las afinidades relativas de estos componentes para la membrana y su transporte difusivo por el interior de la membrana.

El modelo termodinámico presentado previamente se reduce al modelo solución-difusión si se asume que el transporte de agua y soluto no están acoplados ($\sigma=1$).

Así, la fuerza impulsora para el *flujo de solvente* (agua) es [29,30]:

$$J_v = L_w (\Delta P - \Delta \pi) \quad 2.2$$

En una membrana limpia y alimentando agua pura, L_w se puede establecer midiendo el flujo de agua en función de la presión.

Sin embargo, como la membrana de NF posee un poro más grande que la de OI el coeficiente de transferencia de materia tendrá componente difusiva (como en la OI) y componente convectiva (como en la UF) [29]:

$$L_w = \frac{D_w C_w V_w}{RTL} + \frac{\varepsilon R_p^2}{8\eta \tau L} \quad 2.3$$

donde, teniendo en cuenta que el solvente en medio acuoso es el agua, se tiene: D_w es la difusividad del agua, C_w es la concentración del agua en la membrana, V_w es el volumen molar parcial del agua en la membrana, R es la constante de los gases, T es la temperatura, ε es la porosidad de la membrana, R_p es el radio del poro, τ es la tortuosidad, η es la viscosidad de la solución y L es el espesor de la membrana.

En la ecuación 2.3, dependiendo de las características particulares de cada membrana, el primer término (flujo difusivo) o el segundo término (flujo convectivo) será el que dominará la separación.

Por otro lado, el *flujo de un soluto i* a través de la membrana se obtiene aplicando la ley de Fick a una membrana no porosa. Es impulsado por un gradiente de concentración del soluto a través de la membrana y se asume una relación lineal entre el flujo del soluto y el gradiente de concentración:

$$J_i = k_i (C_{m,i} - C_{p,i}) \quad 2.4$$

donde J_i es la densidad de flujo del soluto ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), $C_{m,i}$ es la concentración del componente i en la interface de la membrana ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), $C_{p,i}$ es la concentración del componente i en el permeado ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) y k_i es el coeficiente de transferencia de materia del soluto i ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

El valor de k suele estimarse por la siguiente ecuación [31]:

$$Sh = \frac{k \cdot d_H}{D_i} = a Re^b Sc^c \quad 2.5$$

donde Sh es el número de Sherwood, Re es el número de Reynolds, Sc es el número de Schmidt, d_H es diámetro hidráulico, D_i es la difusividad del soluto i en agua y a , b y c son constantes.

En el modelo de solución-difusión se asume que no se presenta conexión entre el transporte del soluto y del solvente [32]. Sin embargo esta asunción no es siempre válida [33] ya que el arrastre debido al flujo del solvente puede causar una transferencia de soluto adicional a través de la membrana. En el caso de solutos cargados, los gradientes de potencial eléctrico también provocan transferencia de solutos.

2.1.3 Polarización por concentración

Debido a la polarización por concentración la superficie de la membrana está sometida a una concentración mayor que la del seno del fluido alimentado. La determinación del módulo de polarización, CP , requiere la estimación del coeficiente de transferencia de materia.

Es sabido que la polarización por concentración provoca una disminución del flujo de permeado y puede provocar la precipitación de sales solubles en la superficie de la membrana por llegar a una concentración de soluto que lo hace insoluble en dicha zona.

Los modelos teóricos de polarización por concentración analizan el aumento de la capa límite de concentración de un soluto debido al rechazo en la superficie de la membrana. El análisis incluye la solución de ecuaciones diferenciales de difusión-convección en las condiciones límites apropiadas y asumiendo algunas simplificaciones. Los modelos comúnmente usados son [31]:

2.1.3.1 Modelo de la película

Este modelo considera un flujo unidimensional y un desarrollo completo de la capa límite, el balance de materia del soluto en un elemento diferencial en la capa límite, equiparando el

flujo convectivo a través de la superficie de la membrana con el flujo retrodifusivo, dando la siguiente ecuación diferencial:

$$J_i = C_p \cdot J_p = C \cdot J_p - D \frac{dC}{dx} \quad 2.6$$

donde J_i es el flujo neto del soluto i a través de la membrana, C_p es la concentración del soluto en el permeado, J_p es la densidad de flujo de permeado, C es la concentración del soluto en la capa límite a una distancia x de la superficie de la membrana.

La solución de esta ecuación para una capa límite de espesor δ da la siguiente ecuación:

$$CP = \frac{C_m - C_p}{C_f - C_p} = \exp\left(\frac{J_p}{k}\right) \quad 2.7$$

El rechazo real R_i depende de la concentración verdadera del soluto en la superficie de la membrana y está dado por:

$$R_i = \frac{C_m - C_p}{C_m} \quad 2.8$$

El rechazo observado expresa el comportamiento de la membrana basado en la concentración del soluto en el seno del fluido:

$$R_o = \frac{C_f - C_p}{C_f} \quad 2.9$$

Si se usan rechazos en lugar de concentraciones la expresión de la polarización por concentración (ec. 2.7) tendrá la forma:

$$\frac{1 - R_o}{R_o} = \frac{1 - R_i}{R_i} \cdot \exp\left(\frac{J_p}{k}\right) \quad 2.10$$

2.1.3.2 Modelo combinado película/solución-difusión

El transporte de soluto de acuerdo con este modelo está dado por la siguiente ecuación:

$$J_i = C_p \cdot J_p = P_s (C_m - C_p) \quad 2.11$$

donde P_s es el coeficiente de transporte que caracteriza el transporte del soluto a través de la membrana. Combinando las ecuaciones 2.8, 2.10 y 2.11 los parámetros desconocidos C_m y R pueden ser eliminados quedando:

$$\frac{C_p}{C_f - C_p} = \frac{1 - R_0}{R_0} = \frac{P_s}{J_p} \exp \frac{J_p}{k} \quad 2.12$$

2.1.3.3 Modelo combinado película/Spiegler-Kedem

Este modelo se basa en la siguiente expresión del transporte de soluto [34]:

$$\frac{(1 - \sigma) \cdot J_p}{P_s} = \ln \left[\frac{\sigma \cdot C_p}{C_p - C_m (1 - \sigma)} \right] \quad 2.13$$

La diferencia fundamental con la ecuación de solución-difusión es la incorporación de un parámetro de transporte llamado coeficiente de reflexión, σ , que toma valores entre 0 y 1. Este coeficiente expresa el grado de interacción entre el soluto y la membrana. Si se hiciera el coeficiente $\sigma=1$ se tendría el modelo de solución-difusión.

Combinando las ecuaciones 2.8, 2.10 y 2.13 se encuentra:

$$\frac{1 - R_0}{R_0} = \frac{1 - \sigma}{\sigma} = \frac{\exp \frac{J_p}{k}}{\left[1 - \exp \left(-J_p \cdot \frac{1 - \sigma}{P_s} \right) \right]} \quad 2.14$$

2.1.3.4 Métodos para determinar k

Una correlación generalizada para obtener el coeficiente de transferencia de materia es la que se muestra en la ecuación 2.5. A continuación se resumen algunos de los métodos que se han utilizado para medir k .

a. Método de variación de velocidad

La ecuación 2.5 predice que el efecto de la velocidad sobre k es de la forma:

$$k = \frac{u^\alpha}{b} \quad 2.15$$

donde u es la velocidad de flujo a través de la membrana (m/s) y b es una constante en la variación de velocidad (m/s).

Combinando las ecuaciones 2.15 y 2.12 se tiene:

$$\ln \left(J_p \cdot \frac{C_p}{C_f - C_p} \right) = \ln P_s + b \left(\frac{J_p}{u^\alpha} \right) \quad 2.16$$

La ecuación 2.16 predice la relación lineal entre $\ln[(J_p \cdot C_p)(C_b - C_p)]$ y (J_p/u^α) . Si se realiza una serie de experimentos midiendo el flujo de permeado, J_p , la concentración en el alimento, C_b , y en el permeado, C_p , realizando éstos a varias velocidades de flujo y a varias presiones de permeado, entonces se determinará el valor del exponente α del ajuste lineal de los experimentos. También así se determinarán el parámetro P_s y el coeficiente b .

También mediante la combinación de las ecuaciones 2.15 y 2.10 se obtiene otra aproximación similar derivada del modelo combinado película/solución-difusión:

$$\ln\left(\frac{1 - R_o}{R_o}\right) = \ln\left(\frac{1 - R_i}{R_i}\right) + b\left(\frac{J_p}{u^\alpha}\right) \quad 2.17$$

Se predice una relación lineal entre el rechazo observado $\ln[(1-R_o)/R_o]$ y $(1/u^\alpha)$ cuando el rechazo real permanece constante. De esta manera se pueden obtener los valores de α y b del ajuste lineal de los experimentos manteniendo el flujo de permeado constante.

b. Método de variación de flujo

El coeficiente de transferencia de materia puede obtenerse también variando el flujo de permeado y dejando constante la velocidad de flujo, usando la expresión:

$$\ln\left(J_p \cdot \frac{1 - R_o}{R_o}\right) = \ln P_s + \left(\frac{J_p}{k}\right) \quad 2.18$$

Aquí los valores de P_s y k se obtienen por la representación lineal de $\ln[(1-R_o)/R_o]$ versus J_p . Una correlación de k con la velocidad se puede obtener de una serie de experimentos a diferentes velocidades de flujo.

2.1.4 Equilibrio Donnan y otros efectos en el rechazo de iones

En nanofiltración, la distribución de un *solute sin carga* en la interfase capa límite/membrana se considera que viene casi exclusivamente determinado por el mecanismo de *exclusión estérica*. La exclusión estérica no es el mecanismo típico de la nanofiltración, al contrario de lo que sucede en la ultrafiltración y microfiltración. Debido a su tamaño, un soluto solo tiene acceso a una fracción de la superficie total de un poro. Esto provoca una exclusión geométrica del soluto desde la membrana. Una separación entre solutos solo podrá realizarse cuando los solutos tengan diferente tamaño.

Para *solutos con carga eléctrica* existen dos mecanismos adicionales de distribución reconocidos:

1. La *exclusión Donnan*, que comparado con otros procesos de membrana impulsados por presión, tiene un efecto pronunciado en la separación por NF. Debido a la naturaleza de la carga de la membrana, los solutos con carga opuesta a la de la membrana (contra-iones) son atraídos, mientras que los de carga similar (co-iones) son repelidos. En la superficie de la membrana se producirá una distribución de co- y contra-iones debido a la necesidad de preservar la electroneutralidad de la solución, provocando una separación adicional. Se puede predecir, entonces, que el rechazo de la membrana aumentará con el aumento de la carga de la membrana y con la valencia iónica.
2. La *exclusión dieléctrica*, debido a la carga de la membrana y al momento dipolar del agua, las moléculas de agua muestran una polarización en el poro. Esta polarización resulta en un decremento de la constante dieléctrica dentro del poro, haciendo menos favorable la penetración de un soluto cargado en la membrana. Generalmente no juega un papel importante en ultrafiltración y microfiltración pero tiene una gran importancia en electrodiálisis [35].

La relativa importancia de los dos mecanismos en NF es aún un punto de debate [25,36]. La mayoría de la literatura sobre NF utiliza la exclusión Donnan como mecanismo de distribución [22,23,24,26].

El requerimiento de electroneutralidad en los concentrados y permeados de membranas que rechazan iones puede llevar a una modificación significativa de las características del rechazo de la membrana frente a solutos mixtos. Por ejemplo, la presencia de dos aniones compitiendo en el concentrado puede llevar a un menor rechazo de uno de ellos a medida que la concentración del otro aumenta.

2.1.5 Análisis microscópico del caudal de permeado en nanofiltración

En general, para modelar el flujo de soluto se deberán considerar la convección, la difusión y la repulsión eléctrica (Donnan). Para ello se ha estudiado ampliamente la aplicación de la ecuación de Nernst-Planck para describir sistemas de electrolitos (sal) en agua, definida como [29,37]:

$$J_i = D_i \frac{dC_{m,i}}{dx} - \frac{z_i C_{m,i} D_i F}{RT} \frac{d\psi}{dx} + J_f C_{m,i} \quad 2.19$$

donde J_i es la densidad de flujo del soluto ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), D_i es la difusividad del soluto, $C_{m,i}$ es la concentración del componente i en la membrana ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), z_i es la carga del soluto, F es la constante de Faraday y ψ es el potencial Donnan de la membrana.

Los tres términos de la ecuación 2.19 representan respectivamente el flujo debido a la difusión, a la repulsión eléctrica y a la convección.

Se han utilizado varios modelos para la descripción matemática del proceso de transferencia de materia en NF como el Modelo Theorell Meyers Siever (TMS) [23], el modelo espacio carga (SC) [23] y el modelo extendido Nernst Planck (ENP) [22].

En el modelo SC es el más realista ya que considera la distribución radial, además de la longitudinal, del potencial eléctrico y de la concentración del ión en el poro, que se describe mediante la ecuación de Poisson-Boltzmann. Para el transporte de iones mediante la ecuación del modelo ENP se considera el flujo volumétrico descrito por la ecuación de Navier-Stokes.

El modelo TMS considera una distribución uniforme de carga eléctrica y concentración de iones absorbidos sobre la pared del poro. En realidad es una simplificación del modelo SC. Si, además de asumir un potencial uniforme, el flujo volumétrico se describe mediante la ecuación de Poiseuille, el modelo resultante se reduce al ENP. Es discutido por Wang et al. [23] que el perfil de velocidad del agua calculada dentro del poro no difiere significativamente si se usa tanto la ecuación de Navier-Stokes como la de Poiseuille. Esto justifica el uso de la ecuación de Poiseuille para describir el flujo del solvente.

También se conoce que tanto el modelo SC como TMS dan resultados similares para tamaños de poro de menos de 2 nm, así pues que el modelo ENP puede utilizarse para describir el proceso de transferencia de materia en NF. En NF, la aplicabilidad del modelo ENP ha sido estudiada solamente usando resultados de experimentos con soluciones modelo. La aplicabilidad de este modelo no ha sido evaluada para describir la NF de soluciones industriales [14].

El modelo generalizado de Maxwell Stefan (GMS) [38] no se ha aplicado para describir procesos de NF industriales pero ofrece algunas ventajas en la descripción del transporte del solvente. En el modelo GMS, además del transporte de solvente por gradiente de presión, se tiene en cuenta la fricción del solvente con los solutos y en el caso de solutos cargados, los efectos del transporte electrostático. Además, el transporte del solvente es tratado matemáticamente al igual que el del soluto. Otra ventaja del modelo GMS es que se pueden usar los datos de difusión binaria a diferencia de otros modelos que usan los coeficientes de difusión efectiva.

2.1.6 Influencia de la especiación de las disoluciones

Los elementos contenidos en las disoluciones presentan una variedad de formas con una concentración específica de cada una de ellas. A estas varias formas presentes se le denomina “especiación” y depende de las concentraciones totales, el pH, la temperatura, la presión y a la fuerza iónica de la disolución.

La ganancia o pérdida de protones asociado con el comportamiento ácido-base de los solutos conlleva un cambio en las especies, que estarán más o menos cargadas, y que tendrá su influencia en el rechazo de la membrana de nanofiltración. Se esperará un mayor rechazo del ión HPO_4^{2-} que del ión H_2PO_4^- .

La fuerza iónica (I) también tiene importancia. En el caso del ácido fosfórico en aguas naturales, puede verse su efecto en la constante de equilibrio ($-\log K_1$) que es 2,16 idealmente cuando $I = 0$ pero toma el valor 1,87 para una disolución con $I = 0,5 \text{ M}$ [39].

2.1.7 Concentración por cargas

Los procesos por cargas (o batch) son comunes en las industrias. En este caso la concentración por cargas consiste en introducir la disolución a tratar en un recipiente del cual se alimenta a la membrana. La parte rechazada por la membrana retorna continuamente al recipiente de alimentación, en tanto que el permeado se extrae en otro recipiente. Una representación esquemática de este sistema se muestra en la figura 2.2. Operando de esta manera se obtiene una disminución de la concentración del soluto del alimento en función del tiempo.

La máxima concentración de un soluto rechazado será función del tiempo de operación, de la presión osmótica de la solución y del volumen final obtenido del retenido (o concentrado).

Para operar en procesos en los que se requiere tanto la eliminación de un soluto de una solución como su concentración para la gestión final será muy importante conocer cuál será la concentración final en la que puede obtenerse dicho soluto.

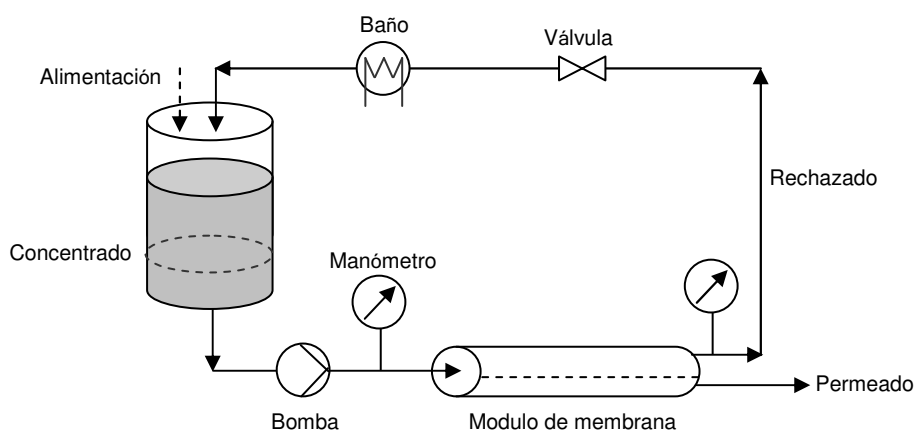


Figura 2.2: Concentración en un proceso por cargas

En un proceso de membrana la química juega un papel muy importante debido a que el sistema está constantemente concentrando contaminantes. Para un proceso por cargas el rechazo de un soluto se puede calcular con el factor de concentración X y el rechazo local R_s , con la condición de que R_s sea constante a lo largo de todo el proceso. La concentración final también se puede calcular si se cumple con esta misma condición.

$$X = \frac{V_0}{V_f} \quad 2.20$$

$$R = \frac{V_f c_f}{V_o c_o} = X^{R_s - 1} \quad 2.21$$

$$\frac{c_f}{c_o} = X^{R_s} \quad 2.22$$

donde V_f y V_o corresponden al volumen final e inicial de la solución, c_f y c_o son las concentraciones final e inicial del soluto considerado.

También, para hallar cómo varían las concentraciones de un soluto en el rechazado y el permeado con la variación de volumen puede utilizarse la ecuación de Rayleigh.

Se considera entonces lo que ocurre cuando un volumen V_o de solución se carga en el depósito de alimentación y se opera el sistema extrayendo continuamente el permeado hasta que queda un volumen de alimento (rechazado) igual a V_f . Considerando que la variación de volumen en el depósito de alimentación corresponde a la variación de volumen de permeado, es decir $-dV = dP$, entonces se tendrá:

$$d(V \cdot C_R) = -C_P \cdot dP \quad 2.23$$

donde C_R es la concentración de un determinado componente en el depósito de alimentación, C_P es la concentración de ese componente en el depósito de permeado, dP es el diferencial de volumen de permeado recogido y V el volumen de solución en el tanque de alimentación.

Operando con 2.23 se obtiene:

$$V \cdot dC_R + C_R \cdot dV = -C_P \cdot dP = C_P \cdot dV \quad 2.24$$

$$V \cdot dC_R = (C_P - C_R) \cdot dV \quad 2.25$$

Reordenando e integrando:

$$\int_{V_0}^{V_f} \frac{dV}{V} = \int_{C_{R0}}^{C_{Rf}} \frac{dC_R}{C_P - C_R} \quad 2.26$$

Si se considera que el rechazo de un determinado componente, R, relaciona las concentraciones de permeado y rechazado se tiene:

$$C_P = C_R \cdot (1 - R) \quad 2.27$$

Introduciendo en 2.26:

$$\ln \frac{V_f}{V_0} = - \int_{C_{R0}}^{C_{Rf}} \frac{dC_R}{R \cdot C_R} \quad 2.28$$

$$\ln \frac{V_f}{V_0} = - \frac{1}{R} \cdot \ln \frac{C_{Rf}}{C_{R0}} \quad 2.29$$

Operando y reordenando se obtiene la concentración final del rechazo:

$$C_{Rf} = C_{R0} \left(\frac{V_f}{V_0} \right)^{-R} \quad 2.30$$

Siendo el balance de materia para el sistema en discontinuo:

$$V_0 \cdot C_{R0} = V_f \cdot C_{Rf} + (V_0 - V_f) \cdot C_{Pf} \quad 2.31$$

De las ecuaciones 2.30 y 2.31 se obtiene la concentración final en el permeado:

$$C_{Pf} = \frac{V_0 \cdot C_{R0} - V_f \cdot C_{Rf}}{V_0 - V_f} \quad 2.32$$

2.1.8 Materiales de las membranas de NF

Las superficies activas de las membranas de NF se fabrican de diversos materiales siendo la capa activa de las membranas muy fina.

Las membranas de NF, por ser de difusión controlada, necesitan ser selectivas, permeables, mecánicamente estables y resistentes a los cambios químicos y de temperatura.

Existen básicamente dos tipos de membranas comerciales usadas en aplicaciones de desalinización: de acetato de celulosa (AC) y compuestas de lámina fina (TF, *thin film* en inglés) [17].

Los criterios básicos para compararlas son los siguientes:

- *Membranas de AC*: inicialmente aceptables para aguas salobres pero no para agua de mar debido a la compresibilidad de la membrana a muy altas temperaturas. Tiene algunas limitaciones en cuanto al pH y temperatura de trabajo que ha reducido su popularidad. Sin embargo, tiene una mayor resistencia al ataque por cloro y a las incrustaciones.
- *Membranas de TF*: fueron inventadas en la década de 1980. Su creación permitió lograr flujos y rechazos adecuados para desalinización de agua de mar. En general estas membranas compuestas consisten en una polisulfona como soporte para una capa de poliamida muy fina. Estas membranas tienen una muy buena resistencia a la temperatura y al pH pero no es tolerante a ambientes oxidantes, especialmente por cloro.

La tabla 2.1 muestra una comparativa para estas membranas.

Tabla 2.1: Comparación de membranas de acetato de celulosa y de lámina fina para algunos parámetros operativos (Fuente: Osmonics, Inc.)

<i>Parámetros operativos y comportamiento</i>	<i>Acetato de Celulosa</i>	<i>Lámina fina</i>
pH	5 - 8	1 - 11
Temperatura	Hasta 30°C	Hasta 50-90°C
Resistencia al cloro	Hasta 1-2 ppm continuamente es aceptable	Hasta 1000 ppm-hora es aceptable; se recomienda pretratamiento
Oxidantes	Buena resistencia	Pobre resistencia
Presión de operación (bar)	Hasta 30; ocasionalmente hasta 55 (OI)	7 – 80 (OI)
Ensuciamiento	Hasta 5 SDI	Hasta 5 SDI
% de rechazo	Bueno	Excelente

2.1.9 Antecedentes industriales

El uso de soluciones ácidas es común en el procesado industrial de metales. Como resultado, es usual la producción de efluentes ácidos conteniendo metales. La NF es una tecnología que ofrece unas oportunidades únicas en éste campo ya que ofrece bajos rechazos de ácido y permite la separación de cationes monovalentes y divalentes [39].

Osmonics [40] ha implementado un sistema para concentrar y purificar una solución de ácido sulfúrico proveniente del refinado de varillas de cobre con una corriente de agua de lavado conteniendo un 2% de ácido sulfúrico y 1.200 ppm de cobre soluble. El sistema de NF y OI instalado reduce el volumen de aguas residuales mediante la concentración y la clarificación del ácido para reutilizarlo en el proceso. Las membranas de NF son las encargadas de separar el Cu soluble del ácido que previamente ha sido concentrado por OI. El agua residual que alimenta el sistema tiene un pH de 1,2.

Osmonics también ha tratado aguas residuales con ácido fluorhídrico provenientes de la manufactura de envases de aluminio [11]. Aunque la finalidad del estudio del fabricante es recuperar agua mediante membranas en espiral también se utiliza la nanofiltración para separar el aluminio disuelto y reducir el TOC del ácido y del agua en las corrientes a tratar.

Brown [39] ha patentado un proceso que combina NF y diálisis de difusión o intercambio iónico para la separación de metales pesados de ácidos. Este método ha sido estudiado para la recuperación de ácido y aluminio en baños de anodizado de aluminio. Hay aplicaciones para baños agotados de ácido sulfúrico (20%peso) conteniendo 9,6 g/L de aluminio en los que el ácido es retenido en la resina que luego se lava para recuperar el ácido. Pasa por una unidad de NF para separar el aluminio de la solución ácida.

Se ha informado de aplicaciones en la purificación del ácido fosfórico producido mediante el tratamiento de la roca fosfórica [39,41]. Las impurezas, incluyendo aluminio, son tratadas mediante un proceso de NF de dos etapas (patente de Skidmore y Huber). La concentración del ácido depende del tipo de proceso utilizado, generalmente es del 30-44 %peso por vía del dihidrato y del 48-69%peso por vía del hemihidrato. El primer paso opera da 4-7 bar, con una producción de 2-10 L/m²·h. El segundo paso tiene un flujo que es 2-3 veces mayor debido a una menor presión osmótica. El rechazo de metales multivalentes es del 90-99%. La retención de ácido es baja.

Otra aplicación de la NF en purificación del ácido fosfórico se ha dado en el control de la concentración de aluminio en los baños ácidos para grabado de aluminio. El permeado de dos etapas de NF se combina y recicla al baño (promedio 10%peso de H₃PO₄ y 25 mg/L de Al). El concentrado de la segunda etapa (25 g/L Al) es el único residuo del sistema. La presión de operación es de 2,2 bar.

2.2 Tecnologías de electromembrana

La electrodiálisis comenzó a utilizarse a principios de 1900 como una modificación de la diálisis, mediante la adición de electrodos y corriente eléctrica, para incrementar la velocidad de la diálisis en soluciones electrolíticas.

Los procesos de electromembrana han aumentado su campo de aplicación debido a la comercialización de nuevas generaciones de membranas. Entre ellos están: la electrodiálisis convencional (ED), la electro-electrodiálisis (EED) y la electrohidrólisis (EHD) [42]. Los principios son comunes a todas ellas.

El interés respecto a otros procesos se debe a:

- Que permiten operar a temperatura ambiente, lo que representa una ventaja cuando se tratan sustancias termosensibles.
- Que la separación se realiza sin cambio de fase, lo que es ventajoso en términos energéticos en relación con otros procesos como la extracción, la destilación o la evaporación.

La ED permite, bajo la influencia de un campo eléctrico y en presencia de membranas selectivas de intercambio iónico, extraer sustancias iónicas disueltas en una disolución acuosa. Mediante ED se pueden realizar cinco procesos básicos [43]:

- Reducir la concentración de un electrolito en una disolución
- Concentrar sustancias iónicas
- Separar moléculas ionizadas de moléculas neutras
- Separar iones monovalentes de iones multivalentes
- Intercambio iónico (reacciones de doble composición)

La EED conjuga en un solo proceso la ED y la electrolisis del agua para obtener, en su aplicación más conocida, un ácido y una base a partir de una sal (configuración de celda de 3 compartimentos).

La EHD es una ED en la que se usan conjuntamente membranas monopolares y bipolares, permitiendo éstas últimas el uso del agua como fuente separadora de protones y de iones hidroxilo.

Los procesos de membrana que tienen como fuerza impulsora la diferencia de potencial electroquímico utilizan la habilidad de los iones o moléculas cargadas para conducir una corriente eléctrica. Si se aplica una diferencia de potencial eléctrico a una disolución salina, los iones positivos (cationes) migran al electrodo negativo (cátodo), mientras que los iones negativos (aniones) migran al electrodo positivo (ánodo). Las moléculas que no están

cargadas no se ven afectadas por la fuerza impulsora y, por lo tanto, se pueden separar los componentes eléctricamente cargados de los no cargados. Las membranas eléctricamente cargadas se utilizan para controlar la migración de los iones.

Se pueden distinguir dos tipos de membranas: las membranas de *intercambio catiónico* que permiten el paso de cationes y las membranas de *intercambio aniónico*, que permiten el paso de los aniones. El transporte de iones a través de las membranas iónicas viene influenciado por el mecanismo de exclusión Donnan.

2.2.1 Principio de la ED

Como ya se ha mencionado la ED es una tecnología de electromembrana en la que por la aplicación de un campo eléctrico continuo es posible extraer de una solución acuosa sus componentes iónicos, a través de membranas selectivas de intercambio iónico. Sus aplicaciones abarcan desde la separación selectiva de sustancias iónicas hasta la síntesis de las mismas, pasando por la concentración y desalinización de disoluciones acuosas.

Una unidad de ED consta de un conjunto de membranas de intercambio catiónico y aniónico dispuestas de forma alternada entre dos electrodos. Por el compartimento diluido o de alimentación circula la disolución cuyos iones se desea extraer, y por el concentrado la disolución en la que dichos iones se concentran (figura 2.3).

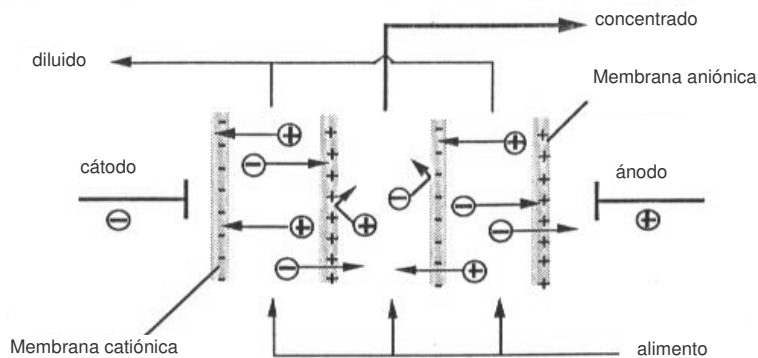


Figura 2.3: Diagrama esquemático del proceso de ED

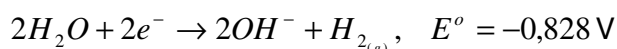
Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, los aniones migran a través de las membranas de intercambio aniónico desde los compartimentos diluidos a los concentrados, donde quedan atrapados, pues en su ulterior camino se interpone la barrera iónica constituida por una membrana de intercambio catiónico.

De igual manera los cationes se concentran en los compartimentos concentrados donde las membranas aniónicas les impiden su migración hacia el cátodo. Las reacciones electródicas sólo se utilizan a efectos de proporcionar el campo eléctrico necesario para que se produzca el proceso de transporte de aniones y de cationes.

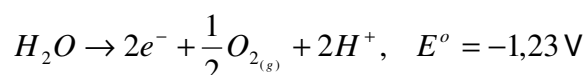
Ambos electrodos son metales químicamente inertes. El cátodo es generalmente de acero inoxidable y el ánodo de tantalio o titanio recubierto de platino, de niobio o de dióxido de Ru o de Ir (DSA). Así los electrodos no se oxidan ni reducen.

Las especies más fácilmente oxidables se oxidan en el ánodo y las más fácilmente reducibles se reducen en el cátodo.

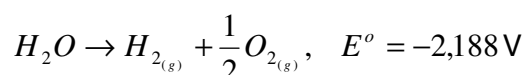
Con electrodos inertes el resultado en el cátodo es la descarga del agua:



y la reacción de oxidación en el ánodo es:



La reacción neta es:



Los parámetros de mayor importancia en el diseño del proceso de electrodiálisis son: el área de membrana y la energía eléctrica necesaria. El área de membrana se estima de la densidad de corriente, más que de la permeabilidad y la resistencia a la transferencia de materia, aplicando la ley de Faraday:

$$A = \frac{zFQ\Delta C}{i\xi} \quad 2.33$$

donde A es el área total de la celda (m^2), z es la carga de los iones a transportar a través de la membrana, F es la constante de Faraday (96.487 C/mol), Q es la velocidad de flujo volumétrico del diluido (m^3/s), ΔC es la diferencia de concentración del ión entre alimento y diluido (mol/m^3), i es la densidad de corriente (A/m^2), generalmente el 80% de i_{max} , y ξ es la eficiencia de corriente (< 1).

El flujo de corriente eléctrica suele darse a partir de la ecuación 2.33:

$$I = \frac{zFQ\Delta C}{n\xi} \quad 2.34$$

donde n es el número de pares de celdas (pares de membranas aniónica-catiónica).

2.2.2 Configuración del módulo

El electrodiálizador utilizado en ED está compuesto por módulos con membranas selectivas orientadas verticalmente, separadas por espaciadores de flujo, juntas, un par de electrodos, los promotores de turbulencia y la tubería necesaria para ensamblar y formar la batería [44].

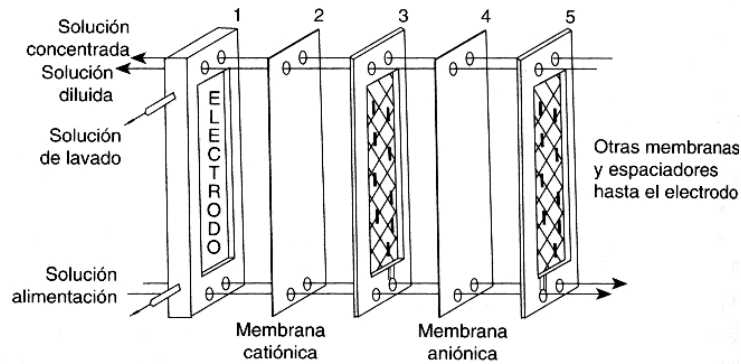


Figura 2.4: Esquema de los componentes de una batería de ED

2.2.2.1 Membranas

Una membrana de intercambio iónico se compone de cadenas macromoleculares más o menos reticuladas, formando una red tridimensional insoluble, sobre las cuales están fijados los grupos funcionales ionizados que le confieren su especificidad.

Si la ionización de estos grupos da una red de cargas negativas, la membrana se llama *membrana de intercambio catiónico (MIC)*, si estas cargas son positivas la membrana se llama *membrana de intercambio aniónico (MIA)*.

Tabla 2.2: Principales grupos funcionales en membranas de intercambio iónico

Tipo de membrana	Naturaleza del grupo iónico	Carácter de la membrana
Catiónica	Sulfónico - SO_3^-	Ácido fuerte
	Fosfórico - PO_3^{2-}	Ácido débil
	Carboxílico - COO^-	Ácido débil
	Arsénico - AsO_3^{2-}	Ácido débil
Aniónica	Alquilamonio - NR_3^+	Base fuerte
	Vinilpiridonio - NHR_2^+ , NH_2R^+	Base débil
	Alquifosfonio - PR^+	Base débil
	Alquilsulfonio - SR_2^+	Base débil

La disociación de un electrolito en el seno de una MIA dará cationes denominados *co-iones* ya que tienen el mismo signo de carga que los sitios fijos, y aniones denominados *contra-iones*. En el caso de una MIC, los cationes serán los *contra-iones* y los aniones los *co-iones*.

Los grupos intercambiadores más frecuentes en las membranas de intercambio iónico se muestran en la tabla 2.2. Según la naturaleza del grupo fijo, la membrana tiene un carácter ácido o básico, débil o fuerte.

Las membranas de intercambio iónico utilizadas en ED pueden clasificarse en términos de sus propiedades mecánicas y eléctricas, su permselectividad y su estabilidad química [42]:

- *Propiedades estructurales*: comprenden parámetros como el tipo de membrana (aniónica o catiónica), su textura (homogénea o heterogénea), la naturaleza química de la matriz orgánica, la presencia o no de una trama armando la membrana.
- *Propiedades mecánicas*: comprenden principalmente el espesor, la resistencia a la rotura y a la tracción, y la estabilidad dimensional.
- *Propiedades físico-químicas*: entre ellas se encuentran,
 - Capacidad de intercambio: representa el número de grupos iónicos fijos por unidad de masa de membrana seca (deshidratada).
 - Contenido de agua e hinchamiento: el contacto con disoluciones hace que la estructura de la membrana permita al disolvente penetrar en su interior solvatando los iones y los grupos iónicos fijos. El grado de hinchamiento varía según la naturaleza del electrolito de equilibrio así como de la membrana.
 - Permselectividad: una membrana se dice que es permselectiva si permite el paso de contra-iones de un compartimento a otro, impidiendo el paso de los co-iones. La permselectividad de una membrana respecto a un ión determinado se caracteriza por el número de transporte, definido como la fracción de corriente transportada por este ión. Una membrana perfectamente permselectiva posee un número de transporte de los contra-iones igual a la unidad, mientras que el de los co-iones es cero. Pero en disolución acuosa los números de transporte de ambos tipos de iones son diferentes de estos valores. La suma de los números de transporte es en todos los casos igual a la unidad.
 - Resistencia eléctrica: el uso de membranas de intercambio iónico requiere que la resistencia eléctrica de la membrana sea la menor posible para evitar un excesivo consumo de energía eléctrica, lo que constituiría un impedimento económico. Sin embargo, en general es considerablemente menor que la resistencia de las soluciones diluidas que rodean la membrana, ya que la concentración iónica en la membrana es muy elevada.
 - Estabilidad química: la economía de las membranas de intercambio iónico en diferentes aplicaciones se determina por su estabilidad química bajo condiciones

de proceso. El deterioro de las membranas después de exposición por ciertos periodos de tiempo a soluciones conteniendo ácidos, bases o agentes oxidantes se estima por comparación con muestras no expuestas y determinación de cambios en sus propiedades mecánicas y eléctricas.

2.2.2.2 Separadores

Los separadores o espaciadores separan las membranas y proporcionan un camino en la celda para el flujo del agua. El flujo en paralelo y el camino tortuoso de flujo son los dos diseños más comúnmente utilizados. Los espaciadores de cambio de flujo son una modificación de los de caminos tortuosos.

Las celdas están dispuestas con apilamiento alternativo de concentrado y diluido para formar una etapa. En cada etapa, el agua de alimentación está expuesta sólo a la fuerza electrónica durante la distancia del camino de la celda llamada *etapa hidratante*. Mediante el uso de espaciadores se puede colocar más de una etapa hidráulica entre un lote de electrodos.

2.2.2.3 Electroodos

Se necesita un par de electrodos para cada etapa eléctrica. Los electrodos están fabricados normalmente de niobio o titanio con un revestimiento de platino. A veces también se utiliza grafito. En cada electrodo tiene lugar una reacción química.

2.2.3 Parámetros de trabajo

2.2.3.1 Concentración de la alimentación de diluido, concentrado y electrodo

Si el efluente que va a ser desmineralizado contiene tanto solutos no ionizados como ionizados, la relación dada entre éstos determina que la conductividad eléctrica alcance un valor máximo a medida que la concentración total aumenta, después de lo cual la concentración disminuye a causa de los efectos de la viscosidad.

La disolución en el compartimento del concentrado debería estar tan concentrada como sea posible sin perjudicar la eficiencia de la membrana por causa de la retrodifusión. En cuanto a la disolución de alimentación al electrodo, se sugiere la circulación de una disolución consistente en 0,1 a 0,2 mol/L de Na_2SO_4 acidificado a pH 2 o 3.

2.2.3.2 Caudal

En las soluciones relativamente diluidas, cuanto mayor es el caudal más elevada será la densidad de corriente permisible. El área es inversamente proporcional a la densidad de corriente, por lo que a mayor caudal menor será el área total requerida.

Es importante mantener fuertes turbulencias sobre toda la superficie de la membrana para evitar formar zonas estancas. Una capa local de polarización provocaría una alteración localizada que podría desembocar en la ruptura de la membrana por cizallamiento.

2.2.3.3 Temperatura

El aumento de temperatura conlleva un aumento de la movilidad de las especies iónicas y una disminución de la resistencia eléctrica del sistema y de las viscosidades de las disoluciones. El proceso estará limitado por la resistencia química de la membrana a altas temperaturas y de los materiales que componen la celda de electrodiálisis.

2.2.3.4 Densidad de corriente

La densidad de corriente se define como la corriente por unidad de área disponible de electrodo.

La densidad de corriente aplicada influye directamente sobre el flujo de las especies a través de la membrana de intercambio iónico. La velocidad del proceso es directamente proporcional a esta variable.

En el caso de soluciones diluidas será menor la capacidad transmisora de la corriente de los iones en solución.

2.2.4 Limitaciones de la ED

La transferencia de iones en las membranas da origen a fenómenos que limitan el proceso:

- *Polarización primaria*: llamada también polarización de concentración. Se produce cuando se busca aumentar el flujo de iones transferidos a través de la membrana. Se evita limitando la densidad de corriente aplicada y aumentando la velocidad de recirculación de las disoluciones en las proximidades de la interfase disolución-membrana.
- *Polarización secundaria*: es la alteración funcional de la membrana debido a la formación de depósitos en su superficie o a la penetración de sustancias que envenenan su interior. Se minimiza realizando inversiones de polaridad.
- *Transporte de agua*: su consecuencia es la limitación de la concentración de la disolución.
- *Fuga de protones*: se produce en membranas de intercambio aniónico debido a su falta de permselectividad.

2.2.5 Aspectos económicos

La implantación de muchos sistemas de ED permite el ahorro en la recuperación de materias primas y la disminución del uso de productos químicos en el tratamiento tradicional, junto con la disminución de lodos generados.

Puntos a resaltar [4]:

- La reposición de las membranas representa la mayor contribución al coste total de operación. Actualmente son más resistentes y, desde un punto de vista relativo, más baratas, por lo que su incidencia en el coste de operación sería menor.
- El coste de energía eléctrica es del 11% de los costes variables. En el caso de España podrían ser del 19%.
- El 30% del ahorro anual se debe a la recuperación del agua. La recuperación de agua es común a todos los procesos de ED y muy importante en un país como España en el que el agua es una materia prima escasa en amplias zonas.
- El menor impacto ambiental constituye un 17,8% del ahorro anual. El peso de este factor será cada vez más importante, debido a que las leyes medioambientales son cada vez más restrictivas.

2.2.6 Aplicaciones de la ED

2.2.6.1 Industria química

Se conocen aplicaciones de la ED en la producción de ácido tartárico, producción de ácido málico y producción de ácido fosfórico. Uno de estos procesos emplea una celda de electrodiálisis con una membrana líquida soportada de triacilamina en amil alcohol. Esta membrana líquida permite una transferencia selectiva del ión fosfato y evita la transferencia de cationes e impurezas, dando una solución purificada de ácido fosfórico [45].

2.2.6.2 Industria metalúrgica

En los procesos de recubrimiento galvánico las aguas del primer baño de lavado contienen una elevada concentración del metal no electrodepositado, así como aditivos empleados. El tratamiento convencional consiste en la precipitación, como hidróxido, del metal disuelto en el primer baño de lavado y en la destrucción de los aditivos con agentes oxidantes. Se generan así una gran cantidad de lodos que es preciso evacuar.

Mediante la electrodiálisis de dos compartimentos es posible concentrar dichas aguas de lavado y reciclarlas al baño de galvanizado, logrando una recuperación superior al 90 por 100, no solo de los metales contenidos en la disolución de lavado, sino también de otros compuestos como los ácidos empleados [43].

La recuperación de HF y H₂SO₄ de soluciones de lavado y la eliminación de los metales es especialmente atractiva ya que se puede lograr un reciclado substancial de las aguas de lavado y sus constituyentes [45].

2.2.6.3 Efluentes industriales

La recuperación de las materias primas contenidas en los baños de galvanizado es un claro ejemplo de la utilidad de la ED en la minimización del impacto ambiental en los procesos industriales, disminuyendo además los costes de materias primas y tratamiento de efluentes.

Otros ejemplos son:

- La recuperación y reciclado de sales de cromo en curtido de pieles.
- La concentración de ácidos minerales: es posible obtener concentraciones de ácidos comprendidas entre el 12 y 22%, partiendo de disoluciones hasta 100 veces más diluidas. En la figura 2.5 se muestra los valores obtenidos utilizando membranas de intercambio aniónico Neosepta® ACM y catiónico Neosepta® CMS [43].

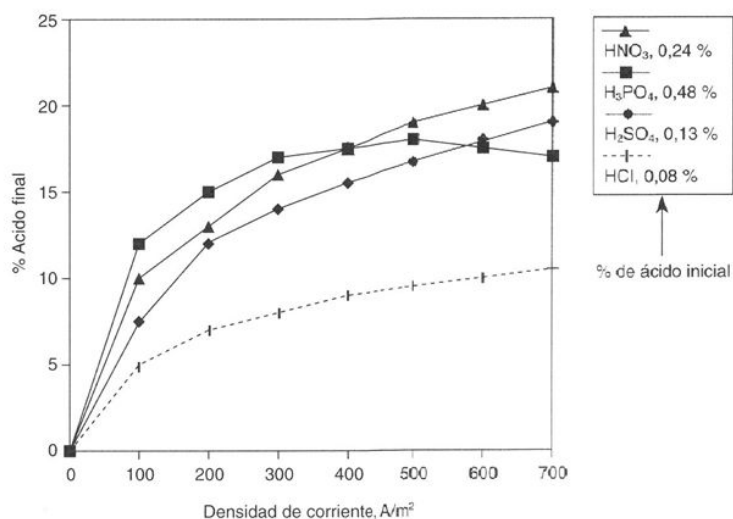


Figura 2.5: Concentración de ácidos por ED con una membrana aniónica Neosepta ACM

2.2.6.4 Otras aplicaciones

Una aplicación interesante es la recuperación del ácido gastado en el acabado de metales y el gastado en baterías. Los efluentes ácidos pueden tener concentraciones significativas de metales que pueden ser tóxicos. El ácido es probablemente más diluido que el usado originalmente en el proceso. La ED puede usarse para eliminar los contaminantes metálicos y concentrar el ácido a un nivel deseado. Ambas funciones pueden llevarse a cabo en una única unidad [46].

2.3 Ultrafiltración Asistida por Polímeros

2.3.1 Principios básicos

Hay un gran número de ejemplos donde las membranas de ultrafiltración (UF) han sido usadas en combinación con varios procesos convencionales de tratamiento de agua. Esto se debe probablemente al número de membranas de UF que son favorables a la implementación de procesos combinados y a su amplio rango de PMC [47].

La UF es un proceso conducido por presión, por el cual los coloides, las partículas y las especies solubles de elevada masa molecular son retenidas por un mecanismo de exclusión por tamaño, y como tal, suministra medios para concentrar, fraccionar o filtrar especies disueltas o en suspensión (Amy *et al.*, 1987).

La ultrafiltración asistida por polímeros (UFAP) es un proceso que ha mostrado ser prometedor para la eliminación de especies metálicas de sistemas acuosos. Se basa en que las especies metálicas sean retenidas por la membrana de ultrafiltración por haber quedado ligadas a polímeros solubles [48].

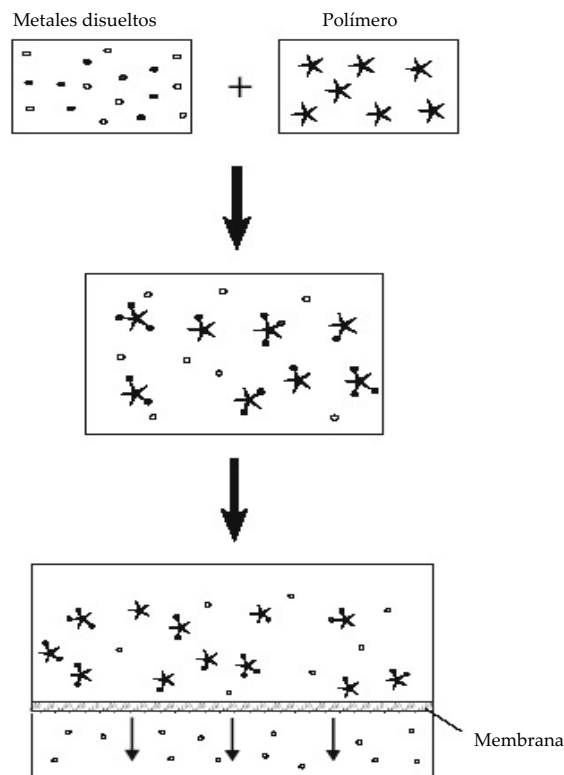


Figura 2.6: Esquema de funcionamiento de la UFAP

Un sistema típico consta de dos secciones conectadas a distinto pH. Cada sección posee una cámara de contacto con agitación y una membrana de UF que filtra la solución acuosa y retiene el polímero. En la primera sección el metal es retenido por el polímero y en la segunda sección es separado permitiendo el reciclado del polímero a la primera sección.

Este proceso requiere una regeneración continua del polímero para que se encuentre principalmente insaturado y así mantener una baja concentración del metal en la fase acuosa.

Algunas denominaciones anglosajonas con que habitualmente suele designarse a esta tecnología en la bibliografía son:

- Polymer-supported ultrafiltration (PSU)
- Liquid-phase polymer based retention (LPR)
- Polyelectrolyte enhanced ultrafiltration (PEUF)
- Polymer based colloid enhanced ultrafiltration (CEUF)
- Complexation formation and ultrafiltration (COUF)
- Polymer-assisted ultrafiltration (PAU)
- Polymer-enhanced ultrafiltration (PEU)

2.3.2 Polímeros

Los *polímeros* son macromoléculas construidas mediante el enlace de un gran número de moléculas más pequeñas. Estas moléculas más pequeñas reciben el nombre de monómeros y se repiten muchas veces en una cadena polimérica. Por lo tanto, un polímero es una molécula construida por la repetición estructural de unidades monoméricas [49].

Hay muchas formas para que un metal (M) se una a una cadena polimérica, como se muestra en la figura 2.7.

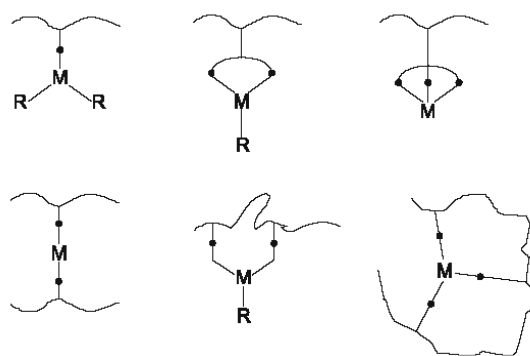


Figura 2.7: Uniones metal-cadena polimérica

Los polímeros que contienen una unidad de repetición simple, como el polietileno, se llaman *homopolímeros*. Si contienen dos o más unidades estructurales diferentes, como el fenol formaldehído, se llaman *copolímeros*.

Todos los polímeros se pueden clasificar por ser polímeros de adición o de condensación. Un *polímero de adición* es aquel en el cual la fórmula molecular de su unidad estructural es idéntica a la del monómero, por ejemplo el polietileno y el poliestireno. En cambio un *polímero de condensación* es aquel en el que la unidad de repetición estructural contiene unos pocos átomos del monómero o monómeros debido a la hidrólisis del agua o de alguna otra sustancia, por ejemplo, el poliéster o los policarbonatos.

Muchas propiedades físicas de los polímeros dependen de su peso molecular. Hay varias definiciones del peso molecular de un polímero.

La figura 2.8 muestra un cuadro en el que se observa una clasificación general de los polímeros.

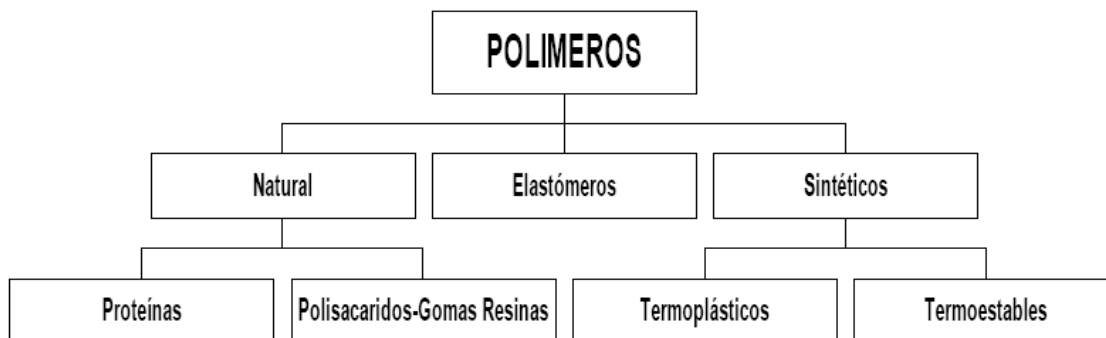


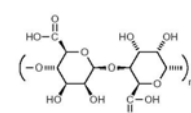
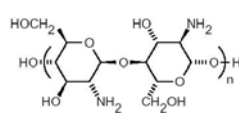
Figura 2.8: Clasificación general de polímeros

2.3.3 Aplicaciones

La principal aplicación de la ultrafiltración asistida por polímeros que se encuentra en la bibliografía es el ablandamiento de agua. También, y de forma general, se utiliza para concentrar y separar diversos metales.

A continuación se incluye la tabla 2.3 con los principales polímeros utilizados, sus características y las referencias bibliográficas.

Tabla 2.3: Diferentes polímeros utilizados en UFAP, sus características y principales aplicaciones

Nombre	Sigla o denominación	Formula	Tipo	Aplicaciones	Ref.
Poliestirensulfonato de sodio	PSS	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3^- \text{Na}^+ \end{array} \right]_x$	aniónico	Cu ²⁺ Ca ²⁺ , Mg ²⁺	[50] [56] [60]
Polivinilsulfonato de sodio	PSVS	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{SO}_3^- \text{Na}^+ \end{array} \right]_x$	aniónico	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	[50]
Poli (ac. acrílico-anh. maléico) sal de sodio	Acusol 497 (Nombre comercial)		aniónico	Cu ²⁺ , Na ⁺	[48]
Alcohol Polivinílico	PVA	$\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{---} \end{array} \right)_x$	aniónico	Fe ³⁺	[50] [52]
Polivinilamina	-	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_x$	catiónico	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	[50]
Acido algínico (ácido polimanurónico)	AA		aniónico	Fe ³⁺	[53]
Poli(etil)enimina	PEI	$\left[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH---} \right]_x$	catiónico	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Na ⁺ , Ag ⁺	[51] [55] [59] [62]
Ácido poliacrílico	PAA	$\text{---CH}_2\text{---} \begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{H} \text{---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	aniónico	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺	[50] [55]
Poliacrilato de sodio	PAS	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COO}^- \text{Na}^+ \end{array} \right]_x$	aniónico	Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Na ⁺	[50] [57] [61]
Cloruro de Poli(dialildimetilamonio)	PDADMAC		catiónico	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺	[50] [59]
Quitosán	-		catiónico	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cr ⁴⁺ , Co ²⁺	[58] [59] [63]
Lignosulfonato de sodio	-		aniónico	Sr ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺	[50] [54]

CAPÍTULO 3: DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

3.1 Nanofiltración

3.1.1 Membranas

Se ensayaron membranas de nanofiltración de dos tipos: cerámicas y poliméricas. Sus características se detallan a continuación.

3.1.1.1 Membranas cerámicas

Se trata de membranas tubulares de 1000 dalton fabricadas por industrias TAMI. Disponen de un soporte tubular cerámico de tres canales. El diámetro externo es de 10 mm y los canales de circulación del líquido tienen un diámetro hidráulico de 3,6 mm. Su longitud es de 250 mm. Más características se muestran en la tabla 3.1.

El material de fabricación es una mezcla de ZrO_2 y TiO_2 . Pueden soportar una presión máxima de operación de 10 bar, y una temperatura máxima de 150°C. El rango de pH al que se pueden someter sin dañarlas está entre 0 y 14, lo que demuestra su gran estabilidad a soluciones agresivas. Se seleccionó por su estabilidad en medios ácidos.

Tabla 3.1: Características de las membranas cerámicas utilizadas [64]

<i>Parámetro</i>	<i>Detalle</i>
Marca	Tami
Modelo	CéRAM INSIDE ®
Soporte	Multicanal tubular aluminio/zirconio/titanio
Diámetro ext./int	Ø 10 mm con 3 canales de Ø hidráulico 3,6 mm
Membrana	$ZrO_2 - TiO_2$
Longitud	250 mm
Presión máxima de servicio	10 bar
Intervalo de pH	0-14
Temperatura de proceso	< 150°C
Resistencia a solventes	muy alta

3.1.1.2 Membranas poliméricas

Las membranas poliméricas utilizadas son compuestas. Se trata de finas láminas cortadas rectangularmente. La superficie aproximada de membrana es de 34 cm² para la celda Millipore y de 140 cm² para la celda Osmonics.

Se seleccionaron las siguientes membranas poliméricas comerciales:

- Membranas de nanofiltración de Koch modelo MPF-34 de 300 dalton, y MPF-36 de 1000 dalton. Permiten trabajar en un rango de pH entre 0 y 14, y son estables con un amplio tipo de disolventes. No se recomienda someterlas a temperaturas que superen los 70°C.
- Membranas de nanofiltración de Osmonics modelos DS-5-DK (DK) y DS-5-DL (DL) tienen un PMC aproximado de 150-300 dalton. Permiten trabajar en un rango de pH entre 1 y 11. No se recomienda someterlas a temperaturas superiores a los 70°C. También de la misma casa se escogió la membrana de ósmosis inversa DL-5-SE (SE).

3.1.2 Técnicas de análisis

Estos análisis se han realizado mediante la técnica de espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP OES).

Este análisis se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma. Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior del plasma se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. Esta técnica proporciona, por lo tanto, las concentraciones de los elementos químicos presentes en cada muestra. Se utilizó para la determinación de Al, P y S en las muestras obtenidas experimentalmente.

En laboratorio se realizaron las mediciones de pH y acidez mediante titulación con un titulador Tritoline Alfa Plus de Schott. La temperatura se midió con un termómetro de mercurio. La conductividad se ha determinado con un conductímetro Crisson.

3.1.3 Reactivos

Las disoluciones de ácido fosfórico se prepararon añadiendo ácido orto-Fosfórico al 85% de Panreac (PM: 98) hasta alcanzar la concentración o el valor de pH deseado.

Para las mezclas con sulfúrico se utilizó ácido Sulfúrico del 98% de Panreac (PM: 98,08).

La concentración de aluminio se obtiene con la disolución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (PM: 666,42) y con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (PM: 375,13) de Panreac.

El agua desionizada para preparar las muestras sintéticas proviene de un equipo Millipore, calidad Milli-Q.

3.1.4 Soluciones alimento

Las soluciones sintéticas se prepararon teniendo en cuenta los principales componentes de las muestras industriales y su concentración.

Se optó por preparar soluciones solo conteniendo ácido fosfórico con el objetivo de comparar la respuesta de las membranas a diferentes pH (variando la concentración de los ácidos en la solución) y a diferentes concentraciones de aluminio (disolviendo dos clases de sales de aluminio).

También se realizaron ensayos con muestras industriales sin que fuese necesario realizar ningún tipo de pretratamiento.

3.1.5 Dispositivo experimental

3.1.5.1 Descripción de la instalación

Para la parte experimental se dispone de una instalación básica formada por los siguientes componentes:

- Baño termostático (Huber Polystat cc2) y de refrigeración (Haake CK20)
- Bomba de pistones (bomba CAT M/3CP 1121)
- Manómetros instalados a la entrada y salida del módulo de membranas
- Válvula reguladora de presión
- Módulo de membranas (Tami, Minitan o Sepa CFII, según el caso)

En la figura 3.1 se presenta un esquema del dispositivo experimental.

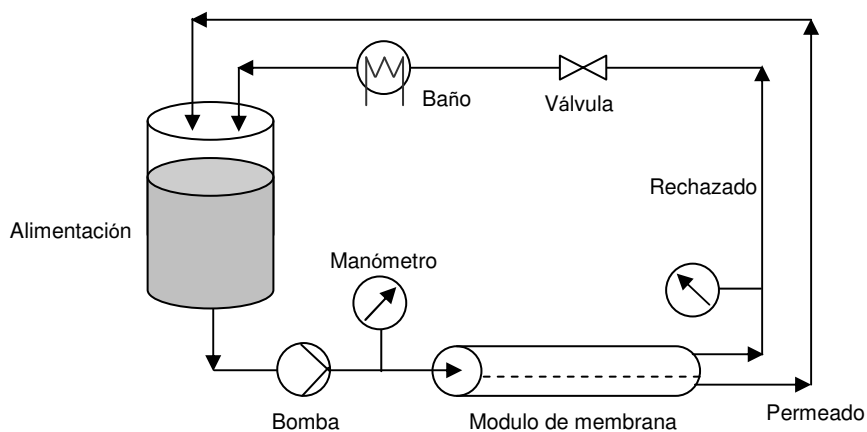


Figura 3.1: Diagrama esquemático del proceso de nanofiltración

El alimento se encuentra sumergido en un baño termostático para poder controlar la temperatura de operación. La bomba conduce el alimento al módulo de nanofiltración, del cual salen las corrientes de permeado y concentrado.

El concentrado y el permeado se recirculan al recipiente que contiene el alimento. A la entrada y salida de la membrana se controla la presión mediante dos manómetros.

El caudal de alimento se puede regular variando la frecuencia de la bomba y regulando la presión de trabajo mediante una válvula de aguja situada a la salida del módulo de nanofiltración. Antes de empezar los experimentos se ha calibrado la bomba para poder relacionar el caudal que se alimenta a la instalación con la frecuencia y presión de trabajo.

En los experimentos se ha tenido en cuenta la presión máxima de trabajo admisible para cada tipo de membrana ensayada.

Se utilizaron los siguientes módulos de membranas de laboratorio:

- Módulo para membranas tubulares cerámicas marca TAMI ® (Figura 3.2 a).
- Módulo para membranas planas marca MILLIPORE modelo Minitan System ® (Figura 3.2 b).
- Módulo para membranas planas marca OSMONICS modelo Sepa® CFII (Figura 3.2 c y 3.2 d).



Figura 3.2.a) Celda de filtración para membranas tubulares cerámicas Tami



Figura 3.2.b) Módulo de filtración Minitan (Millipore) para membranas planas



Figura 3.2.c) Celda de filtración Sepa CFII de Osmonics para membranas planas (vista 1)



Figura 3.2.d) Celda de filtración Sepa CFII de Osmonics para membranas planas (vista 2)

3.1.6 Procedimientos generales de trabajo

3.1.6.1 Muestras puntuales

En cada ensayo se hace circular por la instalación el alimento recogiendo suficiente muestra de concentrado y permeado para la realización de los análisis. Todos los experimentos con alimentos sintéticos o industriales se han realizado siguiendo los pasos siguientes:

- a. Se coloca la disolución a tratar en un frasco de vidrio pyrex
- b. Se introduce el frasco en el baño termostático regulado a la temperatura de operación
- c. Se introducen el tubo de succión de la bomba y los de salida del concentrado y de permeado del módulo de nanofiltración en el frasco.

- d. Se pone en funcionamiento la bomba a la frecuencia y presión deseadas, regulando la válvula de aguja y el indicador de frecuencia
- e. La instalación opera en estas condiciones durante treinta minutos, tiempo que se ha visto suficiente para alcanzar el estado estacionario
- f. Se mide el caudal de permeado
- g. Se recogen muestras de permeado y concentrado
- h. Finalmente, se para la instalación y se procede a su limpieza y medida de la permeabilidad de la membrana al agua

Se recoge en cada ensayo los datos de frecuencia, presión y temperatura de operación, el caudal de permeado y los resultados analíticos realizados a las muestras.

3.1.6.2 Ensayos de concentración

Los ensayos de concentración con alimentos sintéticos o industriales se han realizado siguiendo los mismo pasos de las muestras puntuales, excepto en lo referente al permeado, que se extrae permanentemente de la instalación hacia otro recipiente.

Generalmente se fija una producción de permeado, para ajustarla a valores productivos a nivel industrial, por lo que se ajusta la presión aplicada para mantener constante dicha producción. Se ha medido el caudal de permeado a intervalos regulares con el fin de realizar el ajuste.

Las muestras se toman a intervalos de entre 60 minutos, extrayendo el menor volumen posible para la realización de análisis. Finalmente, se registran la frecuencia, presión y temperatura de operación, el caudal de permeado y los resultados analíticos realizados a las muestras.

3.1.6.3 Activación de las membranas y permeabilidad

Como procedimiento habitual cada vez que se utiliza una nueva membrana se activa mediante un procedimiento aconsejado por el fabricante y posteriormente se mide el caudal de permeado a diferentes presiones para determinar la permeabilidad al agua.

Las membranas Koch se comercializan en láminas de tamaño A4 impregnadas de líquido de almacenaje (cloruro de benzalconio). La activación consiste en colocarlas en agua desionizada durante unas 12 horas, posteriormente se colocan en la celda de nanofiltración operando durante 30 minutos a baja presión (unos 2-3 bar). Las membranas de Osmonics se suministran secas, en láminas de tamaño A4 o bien del tamaño adecuado para la celda Sepa. Se activan colocándolas directamente en la celda y operando unos 30 minutos a baja presión (unos 2-3 bar).

3.2 Electrodiálisis

3.2.1 Configuración de la celda de ED

En una celda de cuatro compartimentos las membranas de intercambio iónico (que son tres) pueden emplazarse de diferentes maneras. Se han escogido inicialmente dos disposiciones de membrana, como se muestra en la figura 3.3. También se han realizado ensayos con la celda configurada con dos membranas y tres compartimentos. La figura 3.4 muestra esta disposición.

La purificación se realiza por el transporte a través de una membrana aniónica de los iones fosfatos y sulfatos provenientes del *alimento* (o diluido) hacia un compartimento adyacente denominado del *producto* (o concentrado).

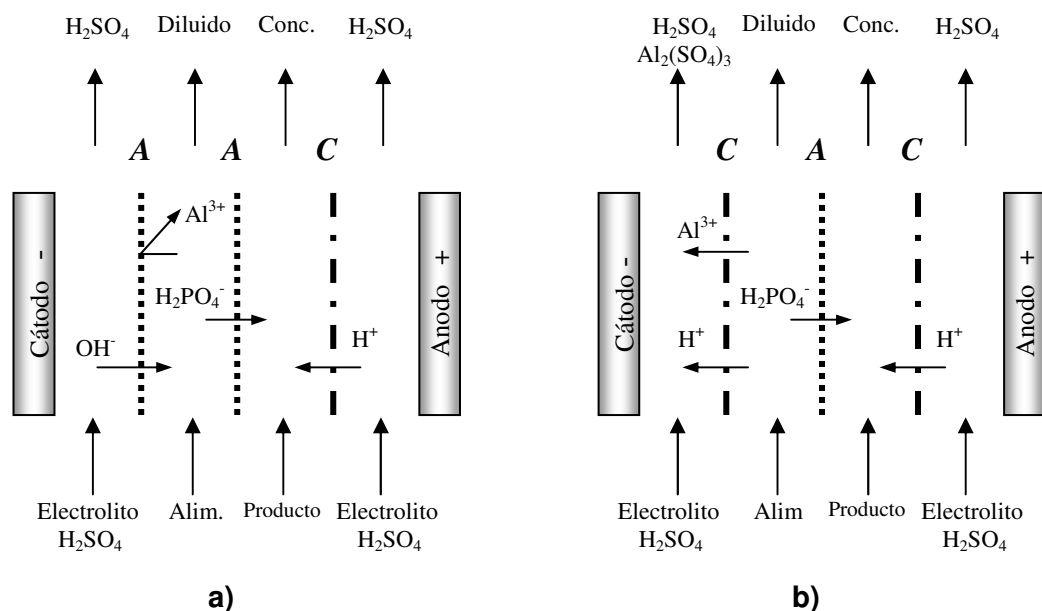


Figura 3.3: Configuraciones de celda de ED de cuatro compartimentos y tres membranas: a) configuración A-A-C; b) configuración C-A-C.

Una vez determinado el número de compartimentos y la disposición de las membranas en la celda, la puesta a punto del proceso requiere un estudio de viabilidad. Para ello conviene establecer las condiciones operativas tales como densidad de corriente, temperatura, caudal y concentración de las disoluciones.

Teniendo en cuenta el defecto de la permselectividad de las membranas de intercambio aniónico, unido al mecanismo específico del transporte de los protones en presencia de agua, se puede esperar que se encuentre este problema en la aplicación de este proceso.

Es por ello que los aniones fosfatos y sulfatos no transportarán más que una parte de la corriente impuesta.

Asimismo al encontrarse ante un alimento con mezcla de aniones (fosfatos y sulfatos), éstos entrarán igualmente en competición. Se deberán analizar por tanto las concentraciones de cada una de las especies y sus flujos iónicos a través de la membrana.

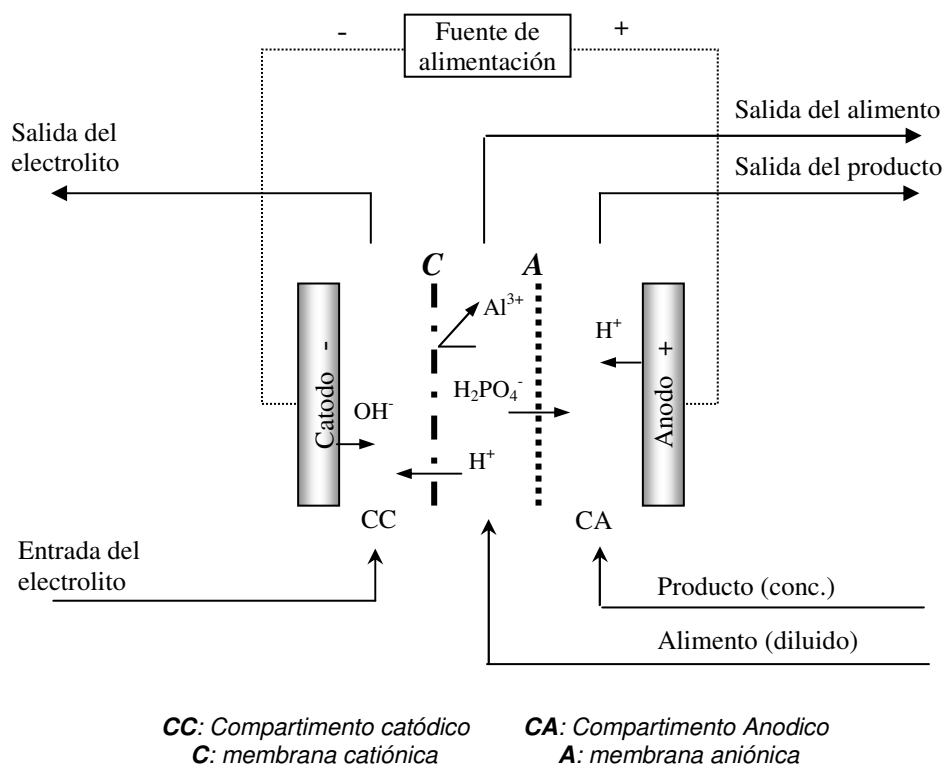


Figura 3.4: Esquema de una celda de tres compartimentos con una membrana aniónica y una membrana catiónica selectiva a cationes monovalentes.

3.2.2 Selección de las membranas

La selección de la membrana es uno de los puntos clave del proceso de ED. La selección de membranas para el alimento industrial es aún más delicada debido al pH de la disolución a tratar. Uno de los criterios en la selección es la resistencia química.

Además la membrana aniónica deberá tener una baja fuga de protones, así como una alta permselectividad a los aniones sulfatos y fosfatos. La membrana catiónica deberá poseer una alta permselectividad a los cationes aluminio frente a la de los protones.

Globalmente, cualquier membrana seleccionada deberá reducir al máximo el transporte de agua.

Se seleccionaron membranas de la marca Tokuyama. Las características de las membranas Neosepta® de dicho fabricante se ilustran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Membranas de intercambio iónico seleccionadas para ED [65]

<i>Membrana</i>	<i>Tipo</i>	<i>Características</i>	<i>Aplicaciones</i>
CM1	Catiónica	Baja resistencia eléctrica (forma Na)	Adecuada para tratamiento de efluentes de galvanizado, concentración de inorgánicos
AM1	Aniónica	Baja resistencia eléctrica (forma Cl)	Adecuada para tratamiento de efluentes de galvanizado, concentración de inorgánicos
CMS	Catiónica	Monocación selectiva (forma Na)	Desacidificación de soluciones metálicas
ACM	Aniónica	Bloqueo de protones (forma Cl)	Concentración de ácidos, desacidificación de soluciones metálicas



Figura 3.5: Foto de una membrana antes de ser instalada en la celda de ED

Las membranas están constituidas de un copolímero grueso sobre el cual se incorporan grupos funcionales.

Las membranas deben ser manipuladas con mucho cuidado. Generalmente se entregan dentro de una solución de NaCl al 3%. Por eso las membranas catiónicas se presentan en forma de Na^+ y las membranas aniónicas lo hacen en forma de Cl^- . Siempre tienen que conservarse en agua (agua de ciudad o agua con el 3% de NaCl).

Las membranas pueden funcionar dentro de un límite de temperatura de 0 a 40°C. Se deben almacenar al abrigo de la luz. Las membranas soportan una escala de pH de 0 a 10, sin embargo, conviene limitar el tiempo de contacto con las bases fuertes.

3.2.3 Celda de electrodiálisis

La planta piloto de ED utilizada se compone de una celda elemental REIM P100. El ánodo es de DSA (*Dimensionally Stable Anode*) sobre titanio y el cátodo es de acero inoxidable AISI316. El ánodo está conectado al polo positivo de una fuente de alimentación y el cátodo al polo negativo de dicha fuente. Se utilizó una fuente de alimentación de sobremesa regulada con indicador de voltaje e intensidad.

El circuito hidráulico está compuesto de cuatro depósitos (de 3 litros cada uno) que contienen los electrolitos, el alimento y el producto.

La circulación de las disoluciones es asegurada por cuatro bombas de impulsión magnética conectadas a los compartimentos. Los caudales se miden gracias a unos rotámetros conectados en cada circuito de circulación de fluido. La estanqueidad del conjunto se asegura con juntas de Viton. La superficie útil de cada membrana es de 100 cm².

Esta planta piloto ha sido diseñada y construida en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Barcelona.



(a)



(b)

Figura 3.6: Vistas del módulo de ED (a) y de la celda (b)

3.2.4 Disoluciones alimento, condiciones de operación y técnicas de análisis

Como solución electrolítica se utilizó ácido sulfúrico 0,1M. También se usó dicha solución inicialmente en el compartimento del concentrado. Como alimentos se utilizaron sintéticos y muestras industriales.

Las condiciones de operación pueden observarse en la tabla 3.3. En la celda configurada con tres o cuatro compartimentos (figuras 3.3 y 3.4) se realizaron los ensayos que se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.3: Condiciones experimentales y de operación del ensayo de ED

Parámetros	Condiciones
Compartimentos	
Anódico	0,10 M H ₂ SO ₄ (2 litros)
Alimento	Muestra Industrial o sintética (2 litros)
Producto (inicial)	0,10 M H ₂ SO ₄ (2 litros)
Catódico	0,10 M H ₂ SO ₄ (2 litros)
Densidad de corriente (A/cm ²)	0,005 - 0,01 - 0,02 - 0,03
Temperatura (°C)	25 ± 2
Caudal (L/h)	100
Superficie útil de cada membrana (cm ²)	100
Duración (h)	6

Las disoluciones sintéticas de ácido fosfórico se prepararon añadiendo ácido orto-Fosfórico al 85% de Panreac (PM: 98). Para las mezclas con el ácido sulfúrico se utilizó ácido Sulfúrico del 98% de Panreac (PM: 98,08). La concentración de aluminio se ha logrado con la disolución de Al₂(SO₄)₃·18 H₂O (PM: 666,42) de Panreac. El agua desionizada proviene de un equipo Millipore, calidad Milli-Q.

A intervalos de tiempo regulares se extrajeron muestras del compartimento diluido y del compartimento concentrado.

En el laboratorio se realizaron las mediciones de pH y se determinó también el contenido de fósforo, azufre y aluminio mediante la técnica de espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP OES).

Posteriormente, se calcularon las concentraciones de los iones utilizando el programa diseñado especialmente para determinar las composiciones iónicas de las disoluciones y que puede consultarse en el anexo 1.

Tabla 3.4: Ensayos realizados en la celda de ED, su nomenclatura y configuración

<i>Ensayo</i>	<i>Intensidad de corriente (A)</i>	<i>Configuración de las membranas</i>	<i>Alimento</i>	<i>Membranas</i>
ED1	1	A-A-C	Muestra Industrial 1	AM1-CM1
ED2	1	A-A-C	Muestra Industrial 2	AM1-CM1
ED3	1	A-A-C	Muestra Industrial 1	ACM-CMS
ED4	1	A-A-C	Muestra Industrial 2	ACM-CMS
ED5	0,5	C-A-C	Muestra Industrial 1	ACM-CMS
ED6	1	C-A-C	Muestra Industrial 1	ACM-CMS
ED7	2	C-A-C	Muestra Industrial 1	ACM-CMS
ED8	3	C-A-C	Muestra Industrial 1	ACM-CMS
ED9	1	C-A-C	Muestra Industrial 2	ACM-CMS
ED10	2	C-A-C	Muestra Industrial 2	ACM-CMS
ED11	1	C-A-C	Muestra Industrial 1	AM1-CM1
ED12	2	C-A-C	Muestra Industrial 1	AM1-CM1
ED13	3	C-A-C	Muestra Industrial 1	AM1-CM1
ED14	1	C-A	Sintético H ₃ PO ₄	AM1-CMS
ED15	1	C-A	Sintético H ₃ PO ₄ + H ₂ SO ₄ + Al	AM1-CMS
ED16	1	C-A	Muestra Industrial 1	AM1-CMS

3.2.5 Procedimientos de trabajo

A continuación se resume el procedimiento general de trabajo:

- Verificar que las cubetas están limpias. De manera general limpiar las cubetas luego de cada práctica.
- Verificar que la posición de las llaves de conducción son las correctas y que las llaves de vaciado están cerradas.
- Introducir las soluciones en las cubetas.
- Puesta en marcha: *(los siguientes pasos se realizan en ausencia de corriente continua)*
 - La puesta en marcha de las bombas se realizará de manera simultánea con el conmutador de corriente.

- Los caudales no serán estables hasta que no haya circulación completa de los fluidos. La estabilización requiere unos 5 minutos, siendo este momento la parte crítica ya que se pueden romper las membranas de la celda por diferencia de presión y caudal. Por este motivo se pueden modificar los caudales con ayuda de los reguladores de caudal, aumentando el caudal mediante las válvulas correspondientes. Una vez que la circulación de los fluidos es estacionaria, se procede a la regulación de los caudales trabajando, normalmente, entre 100 y 150 L/h.
- La corriente se regula mediante una fuente de alimentación GRELCO GVD310 ajustando el voltaje y/o intensidad por debajo de los máximos establecidos, asegurando que las conexiones al ánodo (+) y cátodo (-) son correctas.
- Se controla si existen pérdidas de líquidos y se verifican los caudales de trabajo con regularidad.
- En cada ensayo se hace recircular por la instalación el alimento y el producto recogiendo suficiente muestra para la realización de los análisis.
- Durante las experiencias se sigue la evolución del pH y las variaciones de volumen.
- Mantenimiento:
 - Una vez acabado el ensayo se vacían las cubetas, se lava con agua desionizada en ausencia de corriente hasta que la conductividad sea la del agua. En la última recirculación agregar 2 g/l de formaldehído para inhibir la proliferación bacteriana. Estancar la celda con ayuda de tapones con esta solución dentro.
 - En paradas prolongadas repetir la operación anterior al menos una vez al mes.

3.3 Ultrafiltración Asistida por Polímeros

3.3.1 Proceso experimental

El sistema de trabajo posee dos secciones conectadas a distinto pH. Cada sección posee una cámara de contacto con agitación y una membrana de ultrafiltración (UF) que filtra la solución acuosa y retiene el polímero.

En la primera sección el metal es retenido por el polímero y en la segunda sección se lo separa permitiendo el reciclado del polímero a la primera sección.

Este proceso en continuo requiere una regeneración del polímero para que se encuentre principalmente insaturado y así mantener una baja concentración del metal en la fase acuosa.

Un esquema de lo explicado anteriormente se muestra en la figura 3.7.

3.3.2 Polímeros y disoluciones alimento

A partir del estudio bibliográfico sobre la aplicación de esta técnica y sus antecedentes en la industria se seleccionó para realizar las pruebas un polímero sintético, el alcohol polivinílico (PVA).

Las muestras alimentadas corresponden a soluciones de agua de lavado industrial conteniendo aluminio, ácido fosfórico y ácido sulfúrico. El pH de las muestras era aproximadamente de 2.

3.3.3 Módulo experimental y membranas

Las pruebas se realizaron en un módulo para membranas tubulares. El funcionamiento del módulo de UFAP es similar al de NF. Se tiene un permeado y un rechazo como salidas del módulo de ensayos.

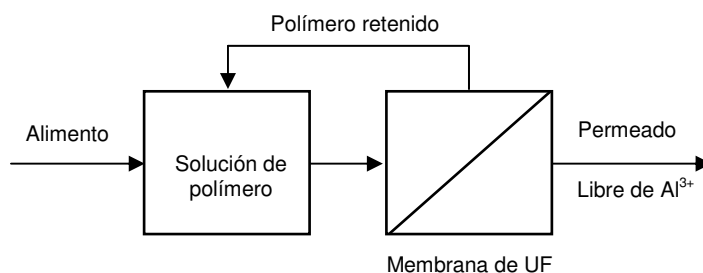


Figura 3.7: Esquema del proceso de UFAP

La membrana seleccionada es una membrana cerámica TAMI de 3.000 dalton. El diámetro externo es de 10 mm y los canales de circulación del líquido tienen un diámetro hidráulico de 3,6 mm. Su longitud es de 250 mm.



Figura 3.8: Modulo de tratamiento para UFAP

3.3.4 Procedimiento

Se realizaron los cálculos de la cantidad estequiométrica del polímero a adicionar respecto al contenido de aluminio máximo en las muestras y se añadió una cantidad suficiente para garantizar la complejación de todo el aluminio presente.

Para cada experimento se agregó la cantidad de polímero al alimento, encontrándose éste en el tanque de alimentación, y se dejó en recirculación durante 30 minutos, suficiente para lograr el estado estacionario. Posteriormente se tomaron las muestras de permeado y rechazado.

En cada muestra se determinaron mediante ICP OES (Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente) el aluminio, el fósforo y el azufre.

Se realizó, además, la determinación de la concentración del polímero mediante la determinación del TOC (Carbono Orgánico Total) con un analizador Shimatzu TOC500.

Se tomaron muestras de permeado y rechazo antes y después de adicionar el polímero, y luego, a intervalos regulares para analizar la efectividad de la complejación del aluminio.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4.1 Nanofiltración

4.1.1 Ensayos con membranas cerámicas

El ensayo de nanofiltración se ha realizado con una membrana cerámica CÉRAM INSIDE® (Tami) en la celda de laboratorio descrita en el capítulo anterior (apartado 3.1.5, figura 3.2.a).

En la tabla 4.1 se recogen las condiciones experimentales: composición, temperatura, presión, etc. Los rechazos se han calculado mediante la ecuación 1.5. En la figura 4.1 se observa la gráfica de los rechazos obtenidos.

Tabla 4.1: Condiciones experimentales del ensayo con membranas de nanofiltración cerámicas en la celda para membranas tubulares TAMI.

<i>Parámetros</i>	<i>Unidades</i>	<i>Condiciones</i>
Tamaño de poro	dalton	1000
Volumen de Alimento	L	1
Composición aproximada del alimento	mol/L	P = 0,064
	mol/L	S = 0,018
	mol/L	Al = 0,010
Temperatura	°C	25 ± 2
Presión de operación	bar	4
Superficie de membrana	m ²	0,0094
Caudal alimentación	L/h	100
Duración	h	1
Repeticiones	-	6

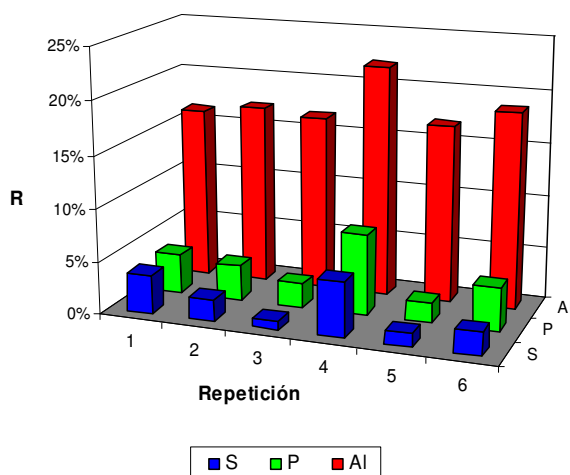


Figura 4.1: Rechazos observados de aluminio, fósforo y azufre con la membrana cerámica Tami de 1000 dalton

Recordando que el objetivo de la tesis es recuperar ácido fosfórico en condiciones de ser reutilizado, y al observarse un bajo rechazo de aluminio con estas membranas, se optó por continuar el estudio con las membranas poliméricas.

4.1.2 Ensayos con membranas poliméricas

4.1.2.1 MPF-34 (Koch)

Inicialmente se determinó la permeabilidad al agua pura, L_w , de la membrana MPF-34 siendo de $0,0022 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, un valor similar al suministrado por el fabricante en su hoja técnica ($0,002 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$).

Los ensayos que se describen a continuación fueron realizados utilizando la **celda Minitan System®** (de Millipore). En la tabla 4.2 se recogen las condiciones experimentales.

Tabla 4.2: Condiciones experimentales del ensayo con membranas de nanofiltración MPF-34 en la celda Minitan para membranas planas

<i>Parámetros</i>	<i>Unidades</i>	<i>Descripción</i>
Superficie de membrana	m^2	0,0034
Volumen de Alimento	L	1
Composición del Alimento*	-	* Ver tabla 4.3
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	25 ± 2
Presión	bar	8-12
Caudal de alimentación	L/h	100

Se prepararon muestras sintéticas conteniendo sólo ácido fosfórico (MPF34-1 y 2) y posteriormente una sal de aluminio (MPF34-3 a 5). Se trataron también muestras industriales de diversa composición (MPF34-6 a 8).

Se analizó la concentración de aluminio, fósforo y azufre al finalizar cada ensayo. La temperatura se estableció por inmersión del frasco en un baño termostático. También se analizó el pH en el momento de extraer las muestras.

La tabla 4.3 muestra los resultados obtenidos tras analizar las muestras de permeado y concentrado de cada ensayo. En la figura 4.2 se observan las gráficas de los rechazos observados de aluminio, azufre y fósforo. Los rechazos se han calculado mediante la ecuación 1.5.

Tabla 4.3: Concentración de Al, S y P en permeado y concentrado, rechazo observado (*R*) de los ensayos con membrana de nanofiltración polimérica MPF-34 de Koch en la celda Minitan

Nº	CONCENTRADO			PERMEADO			R		
	Al	S	P	Al	S	P	Al	S	P
	mol/l			mol/l			%		
MPF34-1	-	-	0,014	-	-	0,011			21,8%
MPF34-2	-	-	0,880	-	-	0,765			13,1%
MPF34-3	0,036	-	0,061	0,002	-	0,019	93,9%		68,9%
MPF34-4	0,045	-	0,317	0,003	-	0,116	92,8%		63,3%
MPF34-5	0,113	-	0,174	0,012	-	0,037	89,1%		78,7%
MPF34-6	0,051	0,098	0,320	0,005	0,058	0,145	89,4%	40,7%	54,7%
MPF34-7	0,048	0,092	0,299	0,006	0,055	0,136	86,9%	40,1%	54,4%
MPF34-8	0,159	0,239	0,927	0,021	0,137	0,450	86,6%	42,6%	51,4%

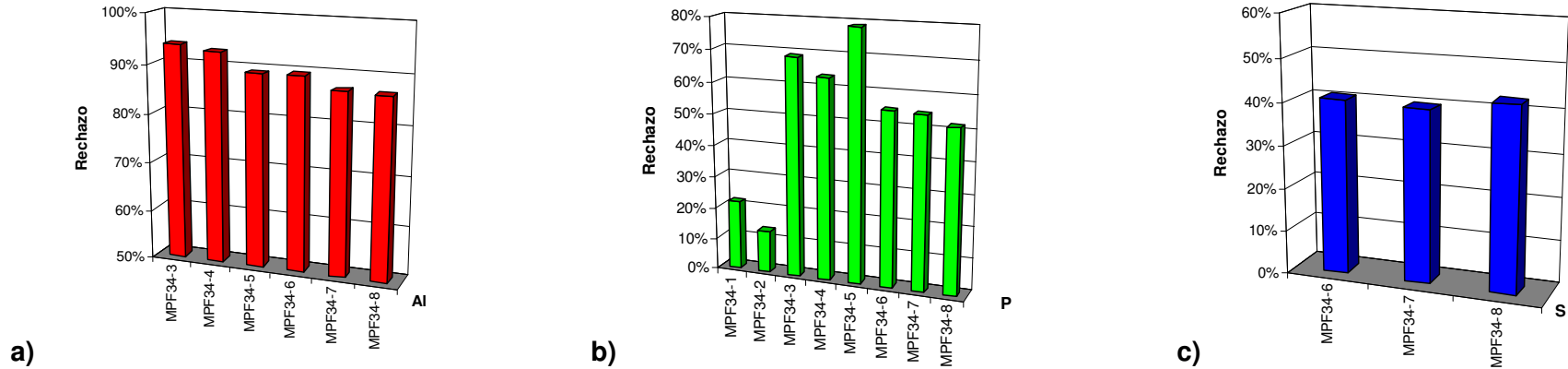


Figura 4.2: Rechazos observados de a) aluminio, b) fósforo y c) azufre para diversos alimentos con la membrana polimérica MPF-34 en la celda Minitan

Posteriormente se instaló la **celda de membranas Sepa® CFII**, una unidad de laboratorio de membranas planas para flujo tangencial capaz de operar hasta 69 bar. Usando esta unidad se puede cambiar fácilmente las condiciones de operación, la dinámica de fluidos y los niveles de presión para simular un amplio rango de operaciones.

Tabla 4.4: Condiciones experimentales del ensayo con membranas de nanofiltración MPF-34 en la celda Sepa CFII para membranas planas

Parámetros	Unidades	Descripción
Superficie de membrana	m ²	0,014
Volumen de Alimento	L	1
Composición del Alimento*	-	* Ver tabla 4.5
Temperatura	°C	25 ± 2
Presión	bar	10-30
Caudal de alimentación	L/h	180-240

Los alimentos de la primera serie son muestras sintéticas conteniendo ácido fosfórico y sal de aluminio (MPF34-9 a 15). En la segunda serie se alimentó muestra industrial (MPF34-16 a 21). Las composiciones de permeado y concentrado y los rechazos observados se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5: Concentración de Al, S y P en permeado y concentrado, rechazo observado (*R*) de los ensayos con membrana de nanofiltración polimérica MPF-34 de Koch en celda Sepa® CFII

Nº	CONCENTRADO			PERMEADO			R		
	Al	S	P	Al	S	P	Al	S	P
	mol/l			mol/l			%		
MPF34-9	0,051	0,168	0,375	0,00064	0,107	0,131	98,75%	36,31%	65,13%
MPF34-10	0,062	0,071	0,486	0,00101	0,048	0,228	98,38%	32,72%	53,12%
MPF34-11	0,066	0,072	0,499	0,00129	0,048	0,239	98,05%	33,56%	52,13%
MPF34-12	0,074	0,075	0,537	0,00126	0,048	0,252	98,31%	36,36%	53,09%
MPF34-13	0,082	0,079	0,566	0,00136	0,049	0,268	98,35%	37,56%	52,65%
MPF34-14	0,099	0,084	0,621	0,00170	0,050	0,294	98,28%	40,39%	52,67%
MPF34-15	0,114	0,090	0,671	0,00186	0,051	0,312	98,37%	43,75%	53,58%
MPF34-16	0,094	0,146	0,546	0,00025	0,085	0,159	99,73%	41,77%	70,84%
MPF34-17	0,110	0,160	0,612	0,00036	0,089	0,173	99,67%	44,38%	71,73%
MPF34-18	0,124	0,169	0,668	0,00025	0,094	0,185	99,80%	44,55%	72,38%
MPF34-19	0,149	0,189	0,767	0,00029	0,098	0,199	99,80%	48,39%	74,12%
MPF34-20	0,228	0,233	0,990	0,00052	0,103	0,227	99,77%	55,90%	77,04%
MPF34-21	0,303	0,276	1,215	0,00056	0,118	0,284	99,81%	57,29%	76,66%

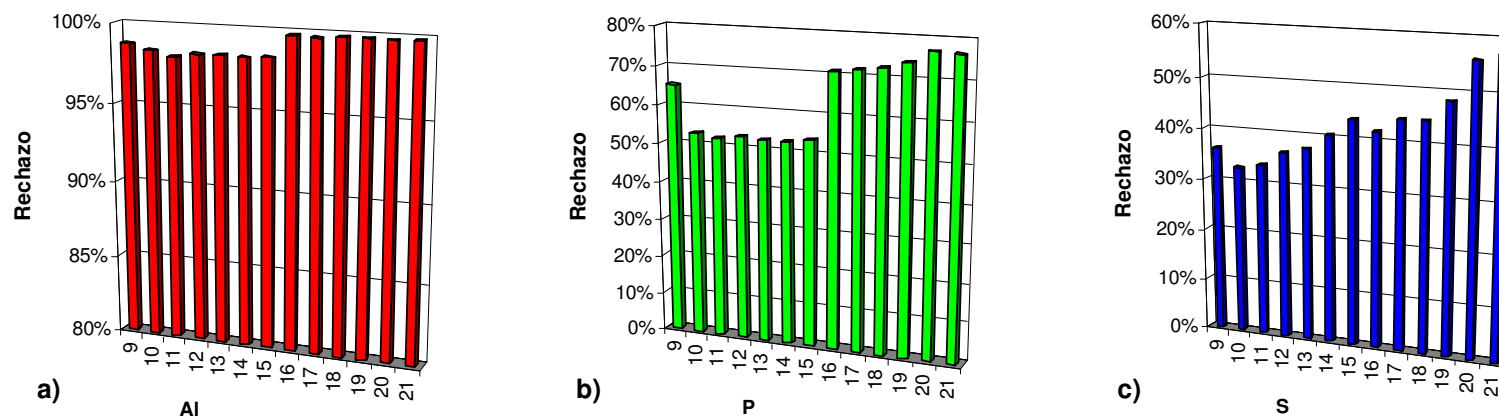


Figura 4.3: Rechazos observados de a) aluminio, b) fósforo y c) azufre para diversos alimentos con la membrana polimérica MPF-34 en la celda Sepa CFII

La velocidad superficial del alimento (u), la densidad de flujo de permeado (J_p) y la presión transmembranal (ΔP) para cada ensayo realizado con la membrana MPF-34 se muestran en la tabla 4.6. A continuación, cada vez que se haga referencia a un ensayo se deberán considerar dichas condiciones de operación experimentales.

Tabla 4.6: Condiciones experimentales del ensayo con membranas de nanofiltración MPF-34

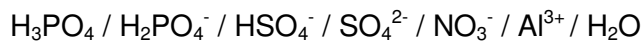
Nº Ensayo	ΔP	u	J_p
	bar	m/s	L/h·m ²
MPF34-1	8,0	0,38	5,36
MPF34-2	8,0	0,38	1,12
MPF34-3	8,0	0,38	3,83
MPF34-4	8,0	0,38	1,98
MPF34-5	10,0	0,38	1,78
MPF34-6	8,0	0,38	1,97
MPF34-7	8,0	0,38	2,12
MPF34-8	12,0	0,38	1,00
MPF34-9	17,0	0,52	7,48
MPF34-10	10,0	0,32	4,93
MPF34-11	10,0	0,32	4,21
MPF34-12	10,0	0,32	5,00
MPF34-13	10,0	0,32	4,85
MPF34-14	10,0	0,32	4,74
MPF34-15	10,0	0,32	4,39
MPF34-16	15,5	0,40	7,16
MPF34-17	16,0	0,40	6,97
MPF34-18	18,0	0,40	7,28
MPF34-19	19,5	0,40	7,25
MPF34-20	25,0	0,40	7,05
MPF34-21	30,0	0,40	7,42

Para caracterizar adecuadamente a la membrana MPF-34 se describe a continuación un estudio sobre el rechazo de las especies más importantes.

4.1.2.1.1 Modelización del rechazo

La obtención del rechazo de especies por una membrana de nanofiltración se ha resuelto numéricamente utilizando varios modelos. Puede encontrarse en la literatura muchos casos de modelización de rechazos de sales simples y hasta de sistemas ternarios.

Como se ha explicado en los objetivos del estudio, se desea tratar y recuperar el ácido fosfórico proveniente de las aguas de lavado industriales. El problema principal se halla, pues, en tratarse de sistemas multicomponentes. En este estudio se presentan disoluciones conteniendo:



y con $0,5 < \text{pH} < 2$.

La aplicación de modelos de transferencia de materia no es sencilla. Se intentará a continuación aplicar algunos conceptos extraídos de los modelos más sencillos y predecir el comportamiento de las membranas desde el punto de vista fenomenológico.

El primer paso fue la determinación de la composición iónica de las disoluciones a cada lado de la membrana. Para ello, se estudiaron los siguientes sistemas de ecuaciones: balance de materia, constantes de equilibrio (modificadas por la fuerza iónica de las soluciones) y electroneutralidad. Con ello se pudo trazar un mapa aproximado de las especies iónicas presentes en una solución partiendo del análisis cuantitativo de aluminio, fósforo y azufre y del pH de la solución. Fueron necesarias pequeñas modificaciones en el pH observado experimentalmente para cumplir con la condición de electroneutralidad.

Se elaboraron programas en Mathematica® v.5.2 que resuelven los sistemas de ecuaciones específicos para cada composición. En el anexo 1 se muestra la metodología empleada y los programas resueltos.

En las tablas 4.7, 4.8 y 4.9 se muestra la composición iónica del concentrado y del permeado y los rechazos observados para todos los ensayos realizados con la membrana MPF-34.

Tabla 4.7: Concentración iónica del concentrado en los ensayos con membrana de nanofiltración polimérica MPF-34 de Koch

Nº	CONCENTRADO						
	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	Al ³⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
	mol/l						
MPF34-1	0,0074	0,0066		0,0074			
MPF34-2	0,0967	0,7833		0,0967			
MPF34-3	0,0320	0,0290	0,0359	0,0132			0,0890
MPF34-4	0,0267	0,2903	0,0450	0,1905			0,2988
MPF34-5	0,0786	0,0954	0,1126	0,0240			0,2840
MPF34-6	0,0686	0,2514	0,0509	0,0626	0,0491	0,0489	
MPF34-7	0,0656	0,2334	0,0480	0,0598	0,0458	0,0462	
MPF34-8	0,1908	0,7357	0,1584	0,0883	0,1054	0,1338	
MPF34-9	0,0480	0,3275	0,0513	0,1220	0,1077	0,0602	
MPF34-10	0,1257	0,3608	0,0620	0,0504	0,0307	0,0401	
MPF34-11	0,1341	0,3649	0,0662	0,0485	0,0298	0,0418	
MPF34-12	0,1498	0,3877	0,0743	0,0475	0,0300	0,0455	
MPF34-13	0,1654	0,4007	0,0823	0,0456	0,0295	0,0490	
MPF34-14	0,1982	0,4231	0,0986	0,0420	0,0284	0,0559	
MPF34-15	0,2282	0,4431	0,1134	0,0396	0,0277	0,0623	
MPF34-16	0,1224	0,4237	0,0934	0,0686	0,0657	0,0805	
MPF34-17	0,1442	0,4681	0,1095	0,0670	0,0677	0,0920	
MPF34-18	0,1662	0,5019	0,1238	0,0643	0,0673	0,1014	
MPF34-19	0,2010	0,5661	0,1485	0,0629	0,0702	0,1189	
MPF34-20	0,3300	0,6597	0,2273	0,0499	0,0636	0,1698	
MPF34-21	0,4611	0,7544	0,3017	0,0440	0,0610	0,2146	

Tabla 4.8: Concentración iónica del permeado en los ensayos con membrana de nanofiltración polimérica MPF-34 de Koch

Nº	PERMEADO						
	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	Al ³⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
	mol/l						
MPF34-1	0,0062	0,0048		0,0062			
MPF34-2	0,0891	0,6759		0,0891			
MPF34-3	0,0102	0,0088	0,0022	0,0079			0,0043
MPF34-4	0,0085	0,1075	0,0033	0,1778			0,1792
MPF34-5	0,0219	0,0151	0,0123	0,0079			0,0229
MPF34-6	0,0201	0,1249	0,0055	0,0792	0,0403	0,0177	
MPF34-7	0,0200	0,1160	0,0063	0,0737	0,0374	0,0176	
MPF34-8	0,0425	0,4079	0,0212	0,1519	0,1014	0,0358	
MPF34-9	0,0115	0,1194	0,0006	0,1398	0,0837	0,0233	
MPF34-10	0,0283	0,1998	0,0010	0,0857	0,0348	0,0128	
MPF34-11	0,0296	0,2092	0,0013	0,0861	0,0347	0,0128	
MPF34-12	0,0308	0,2213	0,0013	0,0879	0,0352	0,0128	
MPF34-13	0,0322	0,2359	0,0014	0,0901	0,0361	0,0130	
MPF34-14	0,0347	0,2594	0,0017	0,0929	0,0370	0,0132	
MPF34-15	0,0363	0,2753	0,0019	0,0946	0,0374	0,0132	
MPF34-16	0,0156	0,1437	0,0002	0,1197	0,0655	0,0197	
MPF34-17	0,0165	0,1566	0,0004	0,1244	0,0686	0,0202	
MPF34-18	0,0170	0,1676	0,0003	0,1305	0,0727	0,0208	
MPF34-19	0,0178	0,1808	0,0003	0,1358	0,0762	0,0213	
MPF34-20	0,0196	0,2076	0,0005	0,1431	0,0808	0,0221	
MPF34-21	0,0224	0,2613	0,0006	0,1623	0,0938	0,0239	

Tabla 4.9: Rechazos observados de las diversas especies iónicas para la membrana de nanofiltración polimérica MPF-34 de Koch

Nº	R						
	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	Al ³⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
	%						
MPF34-1	15,67%	27,83%		15,67%			
MPF34-2	7,90%	13,71%		7,88%			
MPF34-3	68,06%	69,73%	93,88%	39,74%			95,16%
MPF34-4	68,22%	62,96%	92,67%	6,67%			40,02%
MPF34-5	72,11%	84,19%	89,12%	66,89%			91,94%
MPF34-6	70,74%	50,31%	89,21%	-26,61%	17,79%	63,92%	
MPF34-7	69,48%	50,31%	86,87%	-23,12%	18,21%	62,01%	
MPF34-8	77,73%	44,55%	86,62%	-72,02%	3,72%	73,28%	
MPF34-9	75,97%	63,54%	98,75%	-14,63%	22,32%	61,32%	
MPF34-10	77,48%	44,63%	98,37%	-69,90%	-13,58%	68,07%	
MPF34-11	77,91%	42,66%	98,05%	-77,48%	-16,53%	69,30%	
MPF34-12	79,43%	42,92%	98,31%	-85,10%	-17,32%	71,80%	
MPF34-13	80,52%	41,15%	98,35%	-97,77%	-22,16%	73,55%	
MPF34-14	82,50%	38,71%	98,28%	-121,27%	-30,60%	76,45%	
MPF34-15	84,07%	37,87%	98,36%	-138,83%	-35,00%	78,81%	
MPF34-16	87,28%	66,09%	99,73%	-74,30%	0,39%	75,56%	
MPF34-17	88,57%	66,55%	99,67%	-85,67%	-1,35%	78,04%	
MPF34-18	89,79%	66,62%	99,80%	-103,01%	-8,08%	79,48%	
MPF34-19	91,16%	68,07%	99,80%	-115,85%	-8,64%	82,05%	
MPF34-20	94,05%	68,52%	99,77%	-186,61%	-27,13%	87,00%	
MPF34-21	95,14%	65,36%	99,81%	-268,54%	-53,76%	88,86%	

4.1.2.1.2 Rechazo de H_2PO_4^-

Se ha analizado el rechazo de H_2PO_4^- de la membrana MPF-34.

La figura 4.4 muestra el rechazo de H_2PO_4^- en todos los ensayos realizados con la membrana MPF-34.

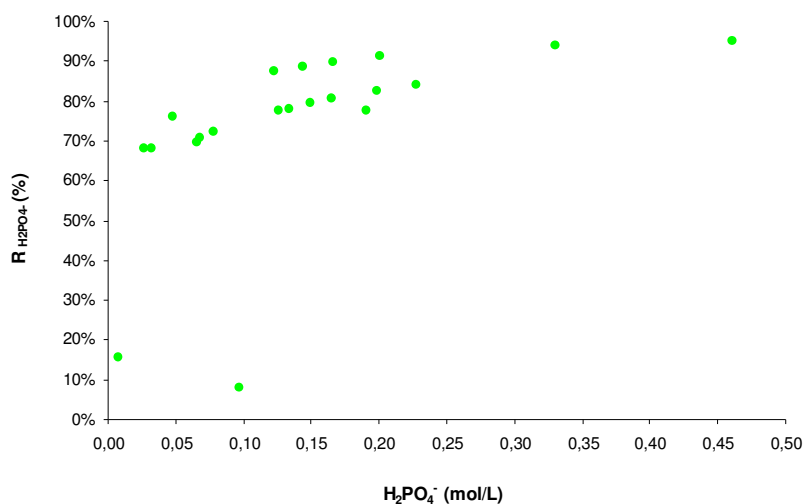


Figura 4.4: Rechazo observado del H_2PO_4^- en la membrana MPF-34 en función de su concentración en las muestras alimentadas

El estudio se ha basado en establecer correspondencias entre el rechazo observado de este ión y la composición de las muestras tratadas que permita posteriormente predecir su comportamiento (rechazo).

Para ello, se realizó un análisis de correlación a través de ecuaciones linealizadas. Las formas de las ecuaciones de ajuste se muestran a continuación:

<i>Ecuación potencial</i>	→	$[\text{Rechazo de } \text{H}_2\text{PO}_4^-] = \text{constante} \cdot [\text{variable}_i]^{\alpha_1} \cdot \dots$
<i>igualmente,</i>		$[\ln \text{Rechazo de } \text{H}_2\text{PO}_4^-] = \text{constante} + \alpha_1 \cdot [\ln \text{variable}_i] + \dots$

<i>Ecuación logarítmica</i>	→	$[\text{Rechazo de } \text{H}_2\text{PO}_4^-] = \text{constante} + \alpha_1 \cdot [\ln \text{variable}_i] + \dots$
-----------------------------	---	--

El anexo 2 contiene las tablas completas del análisis de las diferentes variables estudiadas y su influencia en el rechazo observado. Los resultados más relevantes se muestran a continuación en las figuras 4.5 a 4.10.

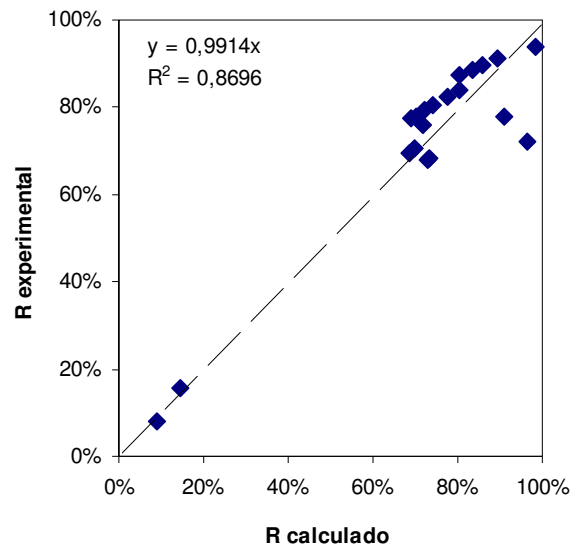


Figura 4.5: Rechazo observado versus rechazo calculado de H_2PO_4^- considerando las siguientes variables: $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{Al}^{3+}]$ y $[\text{H}^+]$. Ajuste lineal de tipo potencial para la membrana MPF-34

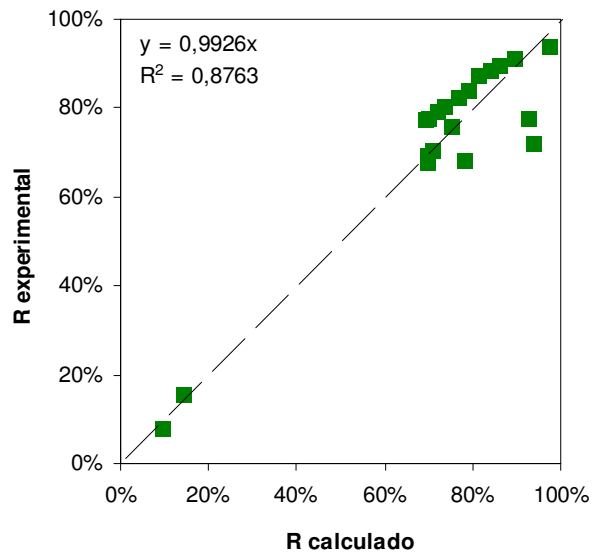


Figura 4.6: Rechazo observado versus rechazo calculado de H_2PO_4^- considerando las siguientes variables: $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ y $[\text{Al}^{3+}]$. Ajuste lineal de tipo potencial para la membrana MPF-34

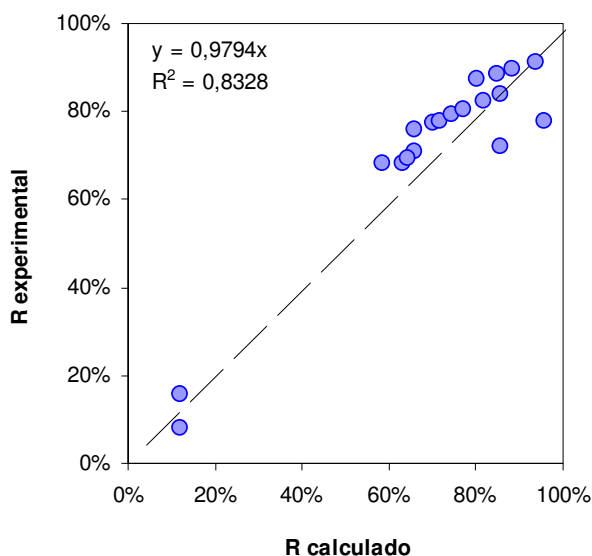


Figura 4.7: Rechazo observado versus rechazo calculado de $H_2PO_4^-$ considerando la siguiente variable: $[Al^{3+}]$. Ajuste lineal de tipo potencial para la membrana MPF-34

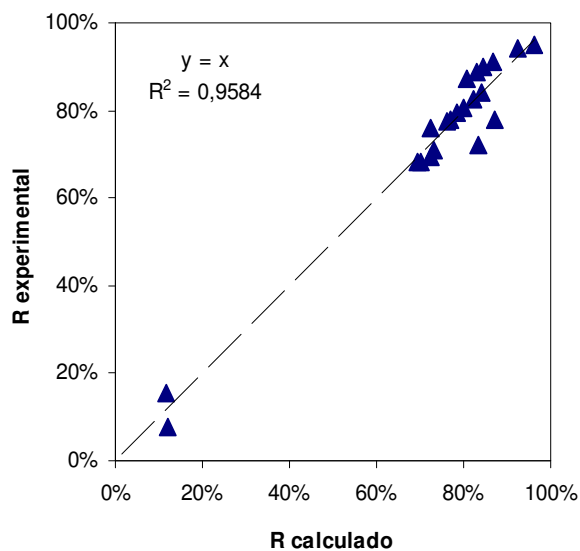


Figura 4.8: Rechazo observado versus rechazo calculado de $H_2PO_4^-$ considerando las siguientes variables: $[H_2PO_4]$, $[Al^{3+}]$ y $[H^+]$. Ajuste lineal de tipo logarítmico para la membrana MPF-34

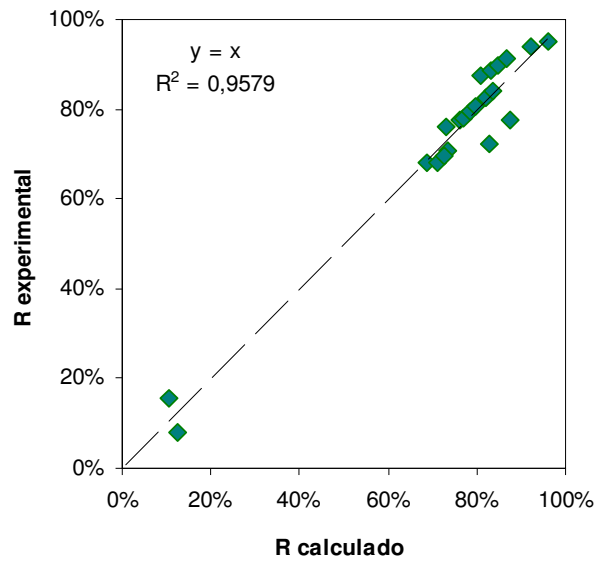


Figura 4.9: Rechazo observado versus rechazo calculado de H_2PO_4^- considerando las siguientes variables: $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ y $[\text{Al}^{3+}]$. Ajuste lineal de tipo logarítmico para la membrana MPF-34

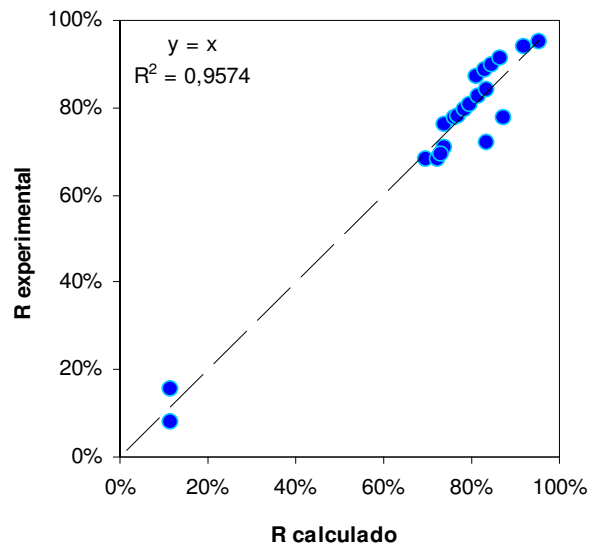


Figura 4.10: Rechazo observado versus rechazo calculado de H_2PO_4^- considerando la siguiente variable: $[\text{Al}^{3+}]$. Ajuste lineal de tipo logarítmico para la membrana MPF-34

En resumen, se observa que los mejores resultados que describen el rechazo de $H_2PO_4^-$ en la membrana MPF-34 corresponden a las siguientes ecuaciones:

$$R_{H_2PO_4^-} = 0,9585 + 0,0089 \cdot \ln (H_2PO_4^-) - 0,0075 \cdot \ln (H^+) + 0,1191 \cdot \ln (3 \cdot Al^{3+}) \quad R^2=0,9584$$

$$R_{H_2PO_4^-} = 0,9770 + 0,0075 \cdot \ln (H_2PO_4^-) + 0,1188 \cdot \ln (3 \cdot Al^{3+}) \quad R^2=0,9579$$

$$R_{H_2PO_4^-} = 0,9650 + 0,1214 \cdot \ln (3 \cdot Al^{3+}) \quad R^2=0,9574$$

4.1.2.1.3 Rechazo de H_3PO_4

El estudio del rechazo de ácido fosfórico también ha sido realizado por análisis de correlación a través de ecuaciones linealizadas.

La figura 4.11 muestra el rechazo de ácido fosfórico de todas las muestras tratadas con la membrana MPF-34.

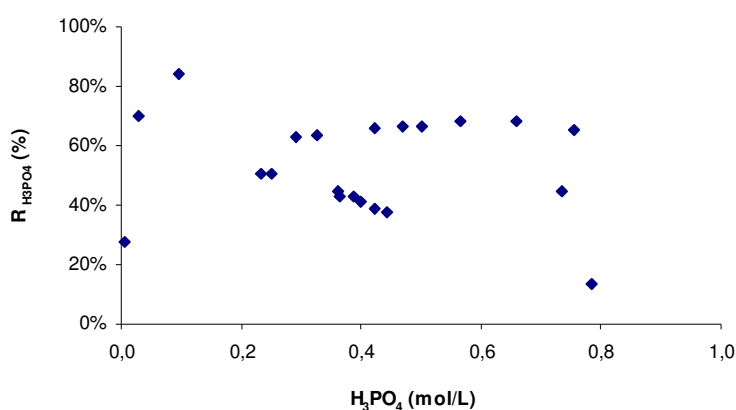


Figura 4.11: Rechazo observado del H_3PO_4 en la membrana MPF-34 en función de su concentración en el alimento

Se ha analizado el ajuste a ecuaciones potenciales y logarítmicas. En el anexo 3 pueden consultarse las tablas de resultados y las regresiones más significativas. Los mejores resultados pueden observarse en las figuras 4.12 a 4.17.

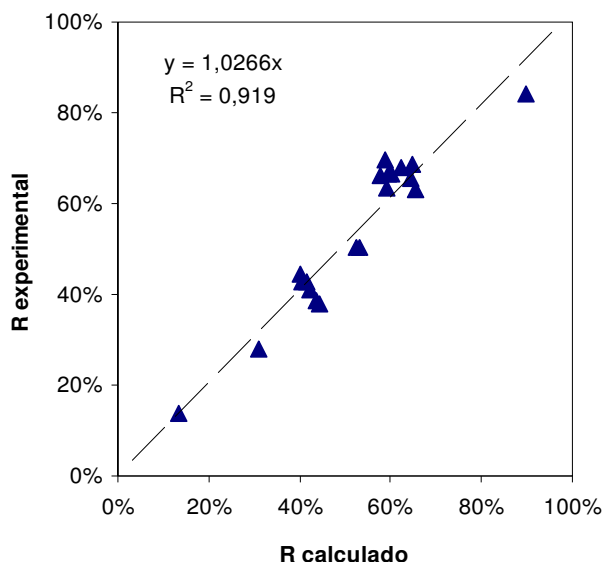


Figura 4.12: Rechazo observado versus rechazo calculado de H_3PO_4 considerando las siguientes variables: $[H_2PO_4^-]$, $[H_3PO_4]$, $[Al^{3+}]$, $[H^+]$ y $[P_{total}]$. Ajuste lineal de tipo potencial para la membrana MPF-34

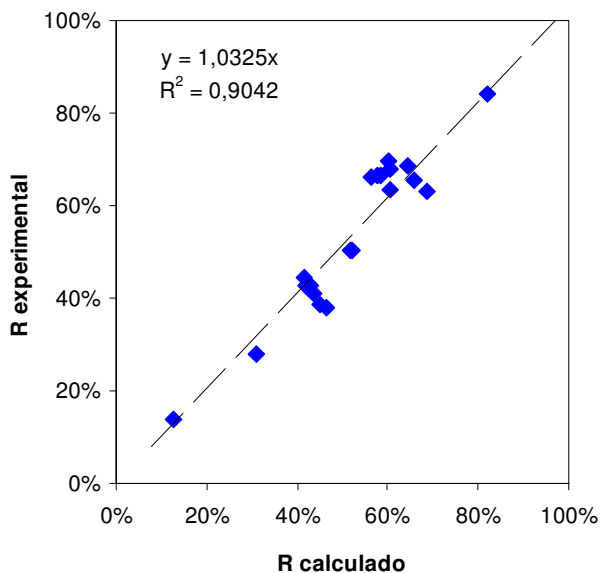


Figura 4.13: Rechazo observado versus rechazo calculado de H_3PO_4 considerando las siguientes variables: $[H_2PO_4^-]$, $[H_3PO_4]$, $[H^+]$ y $[P_{total}]$. Ajuste lineal de tipo potencial para la membrana MPF-34

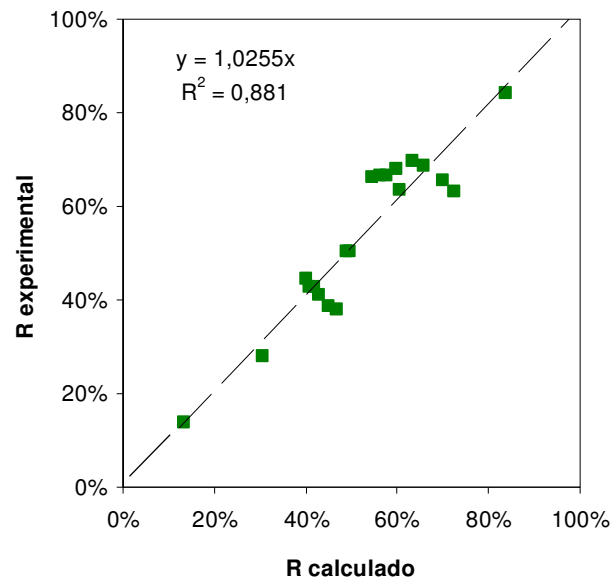


Figura 4.14: Rechazo observado versus rechazo calculado de H_3PO_4 considerando las siguientes variables: $[H_2PO_4^-]$, $[H_3PO_4]$ y $[H^+]$. Ajuste lineal de tipo potencial para la membrana MPF-34

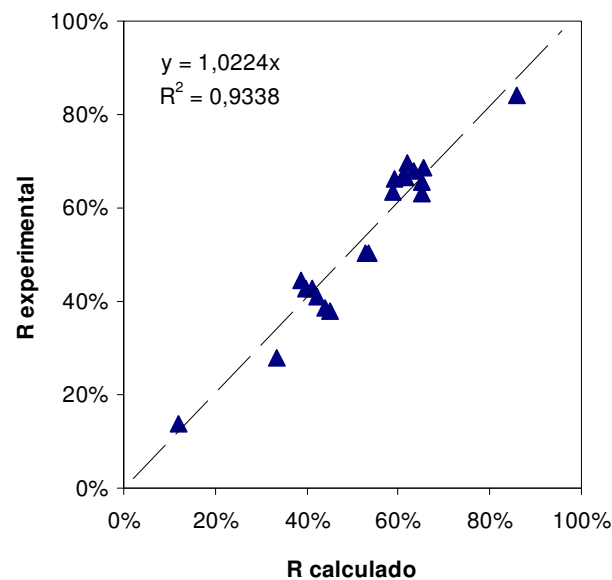


Figura 4.15: Rechazo observado versus rechazo calculado de H_3PO_4 considerando las siguientes variables: $[H_2PO_4^-]$, $[H_3PO_4]$, $[Al^{3+}]$, $[H^+]$ y $[P_{total}]$. Ajuste lineal de tipo logarítmico para la membrana MPF-34

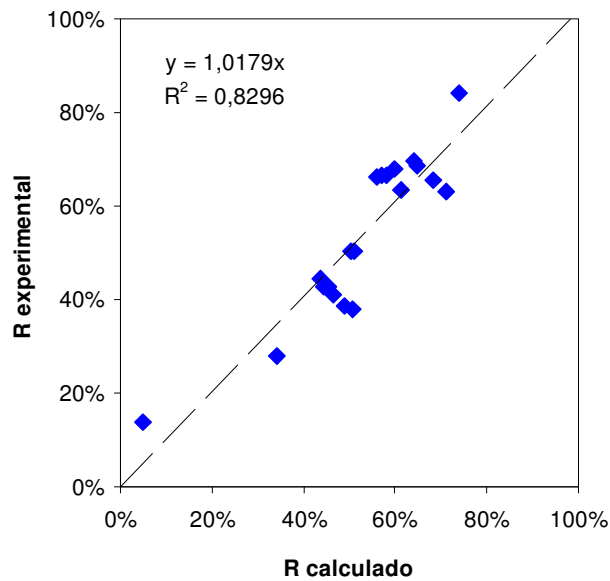


Figura 4.16: Rechazo observado versus rechazo calculado de H_3PO_4 considerando las siguientes variables: $[H_2PO_4^-]$, $[H_3PO_4]$, $[H^+]$ y $[P_{total}]$. Ajuste lineal de tipo logarítmico para la membrana MPF-34

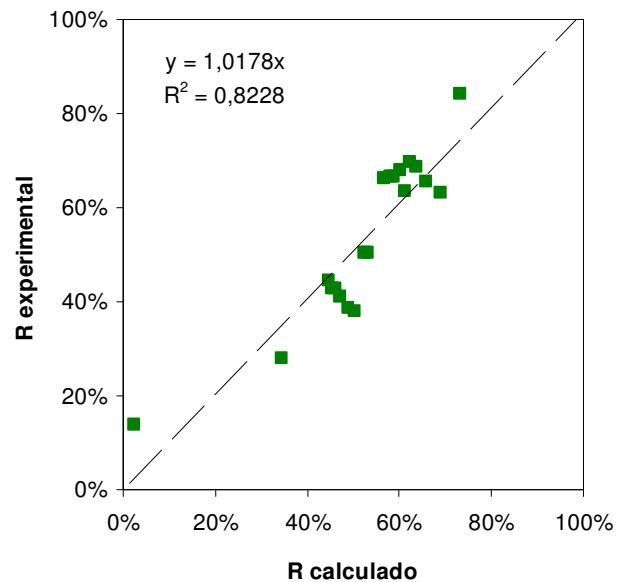


Figura 4.17: Rechazo observado versus rechazo calculado de H_3PO_4 considerando las siguientes variables: $[H_2PO_4^-]$, $[H_3PO_4]$ y $[H^+]$. Ajuste lineal de tipo logarítmico para la membrana MPF-34

En resumen, se ha mostrado que los mejores ajustes corresponden a las siguientes ecuaciones potenciales:

$$R_{H_3PO_4} = 18171,45 \cdot (H_2PO_4^-)^{\alpha_1} \cdot (H_3PO_4)^{\alpha_2} \cdot (3 \cdot Al^{3+})^{\alpha_3} \cdot (H^+)^{\alpha_4} \cdot (P_{total})^{\alpha_5} \quad R^2=0,9190$$

Donde:

$\alpha_1 =$	2,56863
$\alpha_2 =$	-0,93388
$\alpha_3 =$	0,23618
$\alpha_4 =$	2,48781
$\alpha_5 =$	-2,41390

$$R_{H_3PO_4} = 16481,85 \cdot (H_2PO_4^-)^{\alpha_1} \cdot (H_3PO_4)^{\alpha_2} \cdot (H^+)^{\alpha_4} \cdot (P_{total})^{\alpha_5} \quad R^2=0,9042$$

Donde:

$\alpha_1 =$	2,60865
$\alpha_2 =$	-2,08584
$\alpha_4 =$	2,71509
$\alpha_5 =$	-1,11680

$$R_{H_3PO_4} = 8995,14 \cdot (H_2PO_4^-)^{\alpha_1} \cdot (H_3PO_4)^{\alpha_2} \cdot (H^+)^{\alpha_4} \quad R^2=0,8810$$

Donde:

$\alpha_1 =$	2,35124
$\alpha_2 =$	-2,89443
$\alpha_4 =$	2,70802

Pero, también ha dado un resultado similar la correlación dada por la ecuación logarítmica:

$$R_{H_3PO_4} = 4,244 + 0,7618 \cdot \ln(H_2PO_4^-) + 0,0303 \cdot \ln(H_3PO_4) + 0,301 \cdot \ln(3 \cdot Al^{3+}) - 1,224 \cdot \ln(H^+) \quad R^2=0,9338$$

4.1.2.1.4 Rechazo de Al^{3+}

En la figura 4.18 se muestra la gráfica del rechazo de aluminio en función de su concentración en todas las muestras tratadas.

Puede observarse que el rechazo es muy alto en la mayoría de los ensayos (98-99%), sin embargo hay algunas muestras en las que el rechazo cae hasta el 86%.

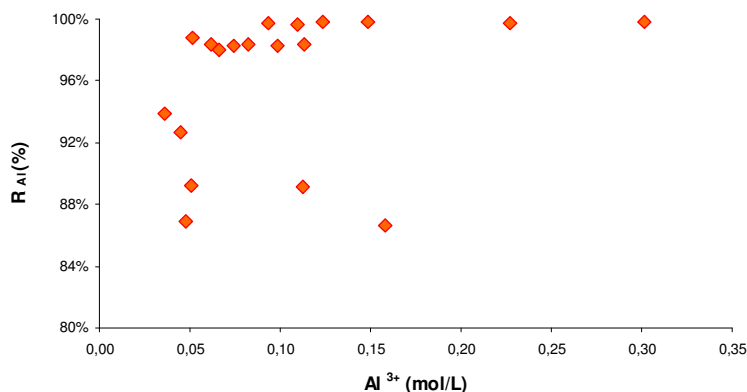


Figura 4.18: Rechazo observado del aluminio en la membrana MPF-34 en función de su concentración en las muestras tratadas

Debido a esta variabilidad de resultados el rechazo del aluminio se ha estudiado desde el punto de vista del factor de permeabilidad de la membrana.

La densidad de flujo de solvente (agua) a través de la membrana se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$J_v = L_w (\Delta P - \Delta \pi) \quad 4.1$$

Además, la densidad de flujo de un soluto a través de la membrana de nanofiltración se expresa de la siguiente manera:

$$J_i = L_i (C_{m,i} - C_{p,i}) \quad 4.2$$

La concentración de aluminio en el permeado será entonces:

$$C_{Al_p} = \frac{J_{Al}}{J_v} = \frac{L_{Al} (C_{Al_r} - C_{Al_p})}{L_w (\Delta P - \Delta \pi)} \quad 4.3$$

El rechazo de aluminio está dado por:

$$R_{Al} = 1 - \frac{C_{Al_p}}{C_{Al_r}} \quad 4.4$$

Finalmente, trabajando estas expresiones se tiene:

$$\frac{C_{Al_p}}{C_{Al_r} - C_{Al_p}} = \frac{L_{Al}}{L_w} \frac{1}{(\Delta P - \Delta \pi)} = 1 - R_{Al} \quad 4.5$$

Reordenando,

$$\frac{L_{Al}}{L_w} = (1 - R_{Al})(\Delta P - \Delta \pi) \quad 4.6$$

La primera dificultad está en determinar la presión osmótica de las soluciones a ambos lados de la membrana, para ello se ha recurrido a la ecuación de Van't Hoff y al modelo de Pitzer.

Para el cálculo de la presión osmótica puede utilizarse una expresión como la siguiente [66]:

$$\pi = 7,722 \sum i C_i T \quad 4.7$$

Siendo i el factor de Van't Hoff (igual a 1 para especies no ionizadas), C_i es la concentración expresada en mol/m³, T es la temperatura en K y π es la presión osmótica en Pa.

Por otro lado, las ecuaciones del modelo de Pitzer resuelven el valor del coeficiente osmótico (ϕ) mediante la aplicación de la siguiente ecuación [67]:

$$(\phi - 1) = \left(\frac{2}{\sum_i m_i} \right) \left[\frac{-A^\phi I^{3/2}}{(1 + 1,2I^{1/2})} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) + \sum_n m_n^3 \mu_n \right] \quad 4.8$$

Donde:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad 4.9$$

$$B_{ca}^\phi = \beta^0 + \beta^1 e^{(-\alpha_1 I^{0,5})} + \beta^2 e^{(-\alpha_2 I^{0,5})} \quad 4.10$$

$$Z = \sum m_i |z_i| \quad 4.11$$

Siendo I la fuerza iónica de la solución en mol/kg, z_i la carga del componente i , m_i la molalidad del componente i en mol/kg. Los subíndices c , a y n representan cationes, aniones y especies neutras, respectivamente.

Luego β^0 , β^1 , β^2 , μ_n , α^1 , α^2 y C_{ca} son parámetros del modelo y A^0 es el parámetro de Debye-Hückel (0,391 a 25°C).

Así, la presión osmótica está dada por la siguiente expresión [68,69]:

$$\pi = \frac{RTM_s\phi}{1000v_s} \sum im_i \quad 4.12$$

Donde M_s peso molecular del solvente en g/mol, R es la constante universal de los gases ideales en J/mol·K, v_s es el volumen molar del solvente en m³/mol y π es la presión osmótica en J/cm³.

La resolución de estas expresiones para la presión osmótica se detalla en el anexo 4. En la gráfica 4.19 se presenta gráficamente la diferencia de presión osmótica obtenida.

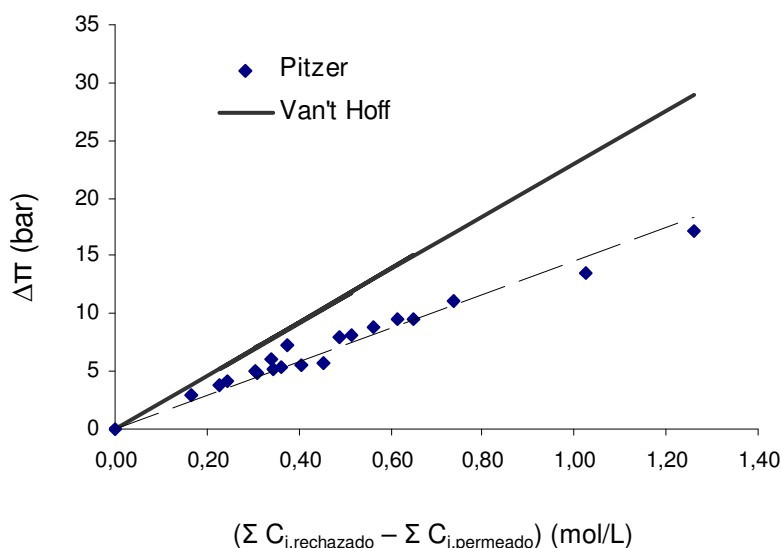


Figura 4.19: Comparación de la presión osmótica en función de la diferencia de concentraciones mediante Van't Hoff y Pitzer

Este resultado es acorde con las predicciones dadas por la bibliografía [68] en la que se observa que a mayores concentraciones Van't Hoff sobreestima el valor de la presión osmótica.

Las figuras 4.20 a 4.23 muestran los resultados obtenidos para el cociente de permeabilidades según la ecuación 4.6.

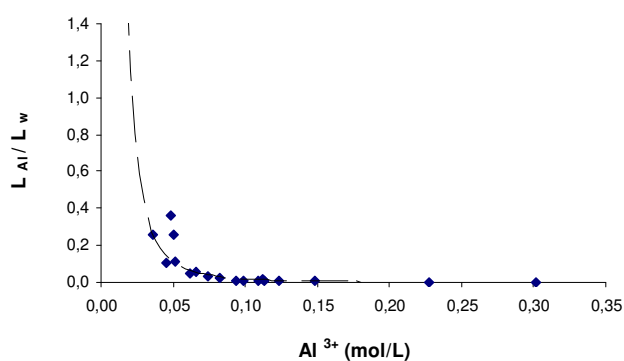


Figura 4.20: Cociente de permeabilidades en función de la concentración de Al^{3+} según la predicción de Van't Hoff

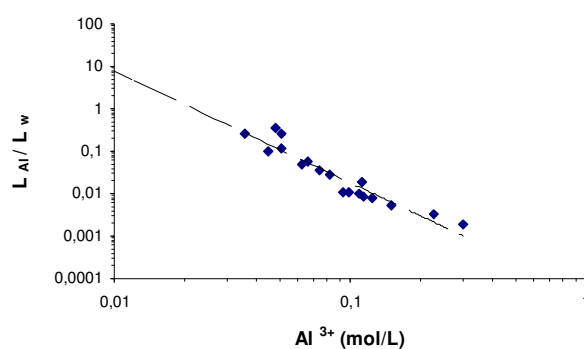


Figura 4.21: Cociente de permeabilidades en función de la concentración de Al^{3+} en forma logarítmica según predicción de Van't Hoff

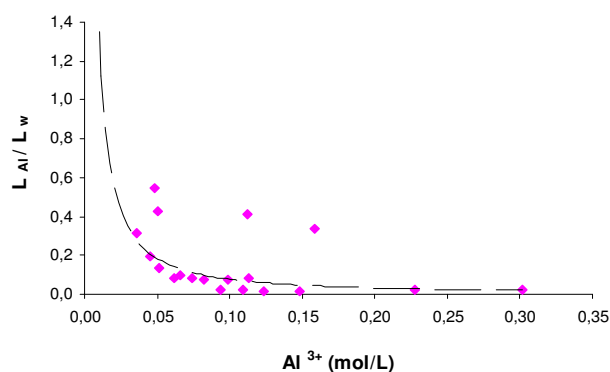


Figura 4.22: Cociente de permeabilidades en función de la concentración de Al^{3+} según la predicción del modelo de Pitzer

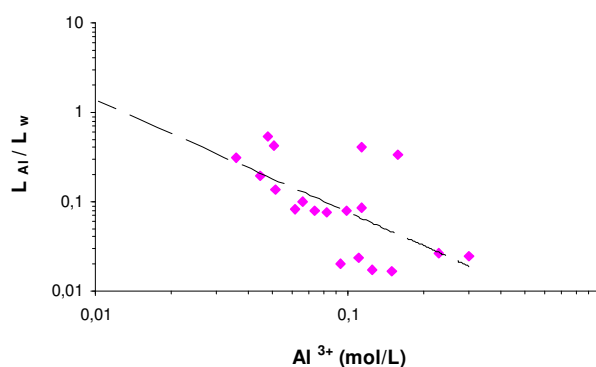


Figura 4.23: Cociente de permeabilidades en función de la concentración de Al^{3+} en forma logarítmica según predicción de Pitzer

Se observa en la figura 4.23 una dispersión de puntos utilizando la predicción del coeficiente osmótico por el modelo de Pitzer. Esto se debe principalmente a que los coeficientes del modelo no han podido ser determinados con exactitud para todas las especies que se encuentran en las disoluciones aquí estudiadas, sino que se ha recurrido a aproximaciones para encontrar estos coeficientes (ver anexo 4 para mayores detalles).

Si se estudia el rechazo de aluminio utilizando la presión osmótica de la solución calculada con la ecuación de Van't Hoff, entonces, la variación de la permeabilidad de la membrana con la composición de aluminio será:

$$L_{Al} / L_w = 4,286 \cdot 10^{-5} \cdot (Al^{3+})^{-2,628} \qquad R^2 = 0,9032$$

Reordenando la ecuación 4.6 se tiene la expresión del rechazo de aluminio:

$$R_{Al} = 1 - (L_{Al} / L_w) (1 / (\Delta P - \Delta \pi)) \quad 4.13$$

Finalmente, se ha realizado la gráfica del rechazo observado versus el rechazo calculado a partir del cálculo de coeficientes de permeabilidad, obteniéndose la figura 4.24.

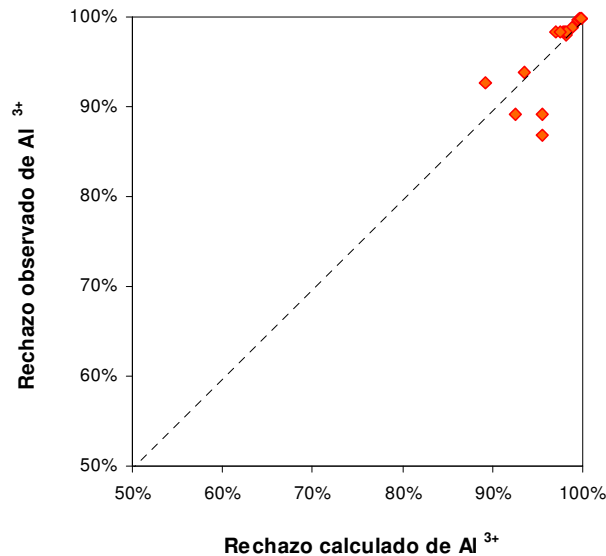


Figura 4.24: Rechazo observado experimentalmente versus rechazo calculado de Al³⁺ mediante la ecuación 4.13

4.1.2.1.5 Estudio de polarización de la membrana MPF-34

Dada la expresión de polarización por concentración para una membrana mediante el modelo de la película se quiere conocer la influencia que tiene este fenómeno en el estudio que se está realizando.

$$\frac{1 - R_o}{R_o} = \frac{1 - R_i}{R_i} \cdot e^{\frac{J_p}{k}} \quad 4.14$$

El valor de k puede obtenerse mediante la siguiente expresión:

$$Sh = \frac{k \cdot d_H}{D_i} = a \left(\frac{d \cdot u}{v} \right)^b \left(\frac{v}{D} \right)^c = a Re^b Sc^c \quad 4.15$$

Si las condiciones de operación (alimento, membrana, configuración de canal) se mantienen constantes se puede asumir que k es función de la velocidad superficial.

Reordenando la ecuación anterior:

$$k = (aSc^c \frac{d^{b-1}}{v^b} D)u^\alpha = \frac{u^\alpha}{b} \quad 4.16$$

Sustituyendo esta última expresión en la obtenida en el modelo de película se tiene:

$$\ln\left(\frac{1 - R_o}{R_o}\right) = \ln\left(\frac{1 - R_i}{R_i}\right) + b \left(\frac{J_p}{u^\alpha}\right) \quad 4.17$$

Se ha operado la celda Sepa CFII a diferentes velocidades superficiales con alimentos sintéticos similares a las muestras industriales.

En la tabla 4.10 se muestran las condiciones experimentales de los ensayos realizados. En la tabla 4.11 pueden observarse los rechazos reales obtenidos.

Tabla 4.10: Estudio de polarización. Condiciones experimentales del ensayo con membrana de nanofiltración MPF-34 en la celda Sepa CFII para membranas planas.

Parámetros	Unidades	Condiciones
Tipo de membrana	-	MPF-34 (0,3 kD)
Superficie de membrana	cm ²	140
Volumen de Alimento	L	2
Composición del Alimento	mol/L	0,4M H ₃ PO ₄ ; 0,1M H ₂ SO ₄ ; 0,05M Al
Temperatura	°C	25 ± 2
Presión de operación	bar	16
Velocidad superficial	m/s	0,33 – 0,52 – 1,04 – 1,56 – 2,08
Densidad de flujo de permeado	L/(h·m ²)	10

Con el rechazo observado, las velocidades lineales y la producción de permeado es posible realizar una representación gráfica de la que se obtendrá el rechazo real.

Se ha utilizado el valor de α igual a 0,875 de la correlación de Deissler desarrollada para flujo turbulento (Sutzkower, 2000).

El anexo 5 proporciona las tablas con los cálculos y las gráficas a partir de las que se elaboraron la tabla 4.11 y la gráfica 4.25.

Tabla 4.11: Estudio de polarización. Rechazos reales y observados de la membrana de nanofiltración MPF-34 en la celda Sepa CFII para membranas planas.

Especie	$R_{observado}$					R_{real}
	$u= 0,33 \text{ m/s}$	$u= 0,52 \text{ m/s}$	$u= 1,04 \text{ m/s}$	$u= 1,56 \text{ m/s}$	$u= 2,08 \text{ m/s}$	
P	64,08%	64,73%	64,72%	65,20%	65,68%	65,73%
S	33,04%	36,31%	35,15%	36,11%	37,13%	37,54%
Al	97,91%	98,75%	98,64%	99,30%	99,02%	99,30%

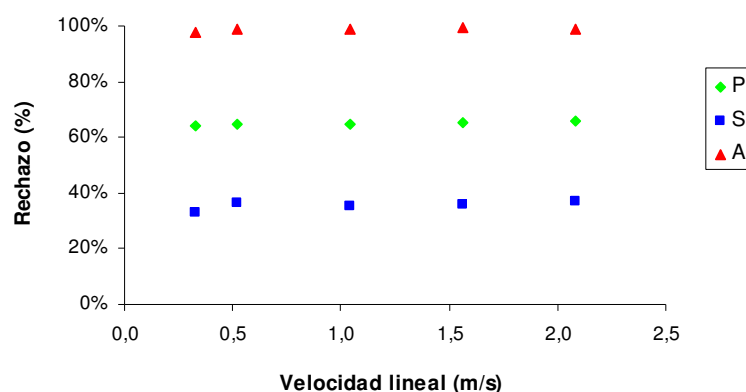


Figura 4.25: Rechazo observado experimentalmente de Al, P y S versus velocidad lineal durante los ensayos de polarización

4.1.2.2 MPF-36 (Koch)

Inicialmente se determinó la permeabilidad al agua pura, L_w , de la membrana MPF-36 siendo de $0,007 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, un valor similar al suministrado por el fabricante en su hoja técnica ($0,0066 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$).

Posteriormente, se analizó el rechazo de la membrana MPF-36 alimentando disoluciones con diversa concentración de aluminio. La tabla 4.12 incluye las condiciones de operación.

Se realizaron ensayos con alimento conteniendo diferente composición de aluminio. Las muestras tratadas contenían 0,025M, 0,05M, 0,075M y 0,1M de Al aproximadamente.

Tabla 4.12: Condiciones experimentales del ensayo con membrana de nanofiltración MPF-36 en la celda Sepa CFII para membranas planas.

<i>Parámetros</i>	<i>Unidades</i>	<i>Condiciones</i>
Tamaño	dalton	1000
Superficie de membrana	cm ²	140
Volumen de Alimento	L	2
Composición del Alimento	mol/L	0,4M H ₃ PO ₄ ; 0,1M H ₂ SO ₄ ; 0,02M-0,10M de Al
Temperatura	°C	25 ± 2
Presión de operación	bar	20
Velocidad superficial	m/s	0,40
Densidad de flujo de permeado	L/(h·m ²)	90

En la tabla 4.13 se muestra la composición del concentrado y del permeado de cada ensayo, además se incluyen los rechazos correspondientes. En el anexo 1 pueden consultarse los programas para el cálculo de la composición iónica.

Tabla 4.13: Composición iónica de concentrado y permeado y rechazos observados de los ensayos con membrana de nanofiltración polimérica MPF-36

CONCENTRADO						
	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	Al ³⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
Nº	mol/l					
MPF36-1	0,0703	0,2751	0,0180	0,0532	0,0148	0,0110
MPF36-2	0,0902	0,3005	0,0425	0,0557	0,0310	0,0311
MPF36-3	0,1019	0,3062	0,0647	0,0538	0,0412	0,0525
MPF36-4	0,1093	0,3054	0,0854	0,0538	0,0509	0,0750

PERMEADO						
	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	Al ³⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
Nº	mol/l					
MPF36-1	0,0524	0,2502	0,0088	0,0599	0,0159	0,0090
MPF36-2	0,0552	0,2770	0,0201	0,0719	0,0347	0,0212
MPF36-3	0,0535	0,2613	0,0292	0,0751	0,0465	0,0313
MPF36-4	0,0526	0,2705	0,0352	0,0826	0,0581	0,0388

R (%)						
	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	Al ³⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
Nº						
MPF36-1	25,43%	9,06%	50,99%	-12,63%	-7,65%	18,48%
MPF36-2	38,78%	7,81%	52,69%	-29,02%	-12,00%	31,95%
MPF36-3	47,50%	14,66%	54,93%	-39,53%	-12,87%	40,40%
MPF36-4	51,88%	11,41%	58,75%	-53,51%	-14,20%	48,27%

Las figura 4.26 muestra la variación de la densidad de flujo de permeado con la concentración global del alimento.

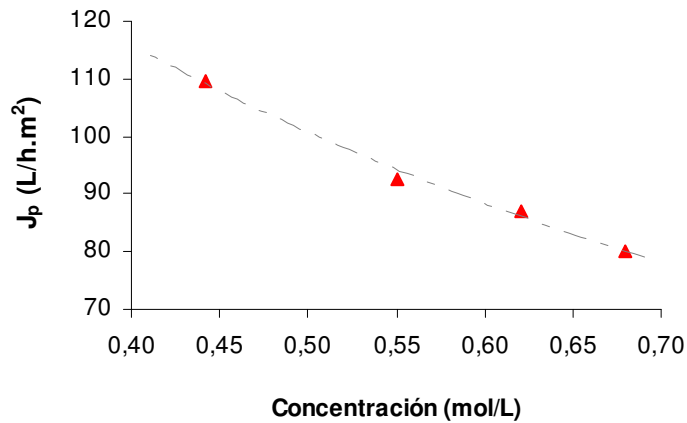


Figura 4.26: Variación de la densidad de flujo de permeado de la membrana MPF-36 con la concentración global del alimento

A continuación se presentan las figuras 4.27 a 4.29 con los rechazos observados de H_2PO_4^- , H_3PO_4 y Al^{3+} en función de su concentración en el alimento.

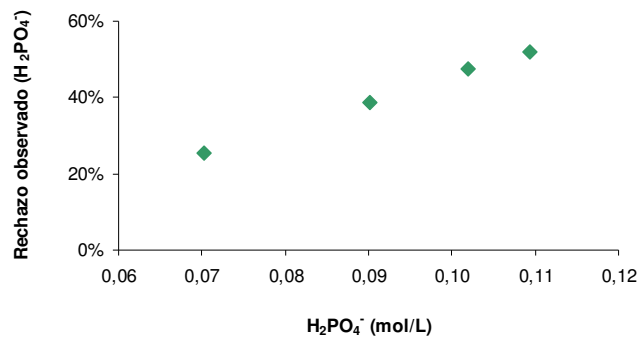


Figura 4.27: Rechazo observado de di-hidrogeno-fosfato versus su concentración en el alimento para la membrana MPF-36

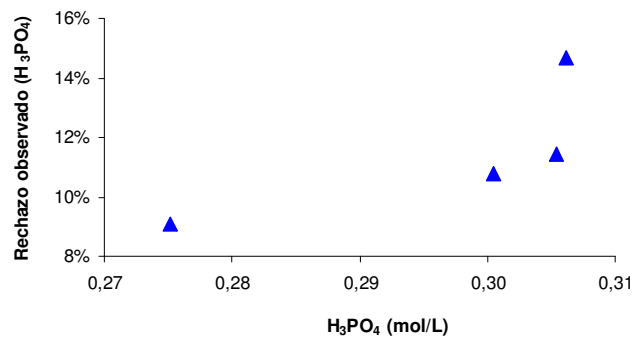


Figura 4.28: Rechazo observado de ácido fosfórico versus su concentración en el alimento para la membrana MPF-36

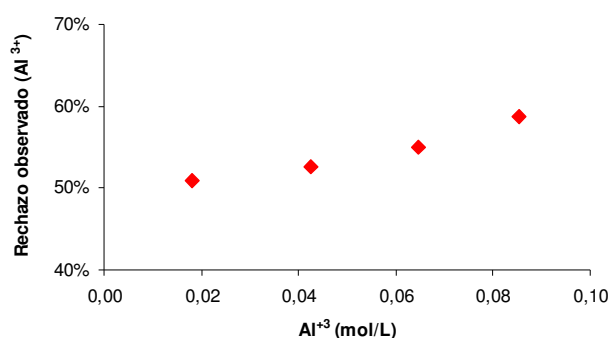


Figura 4.29: Rechazo observado de aluminio versus su concentración en el alimento para la membrana MPF-36

Como se observa en la figura 4.29 que el rechazo de Al^{3+} es muy bajo para los objetivos del estudio.

4.1.2.3 DK (Osmonics)

La tabla 4.14 se indican las condiciones de operación para los ensayos con la membrana DS-5-DK (DK) de Osmonics.

Tabla 4.14: Condiciones experimentales del ensayo con membrana de nanofiltración DK en la celda Sepa CFII para membranas planas.

<i>Parámetros</i>	<i>Unidades</i>	<i>Condiciones</i>
Tamaño	dalton	150-300
Superficie de membrana	cm ²	140
Volumen de Alimento	L	2
Composición del Alimento	mol/L	0,4M H ₃ PO ₄ ; 0,1M H ₂ SO ₄ ; 0,04M-0,17M de Al
Temperatura	°C	25 ± 2
Presión de operación	bar	20
Velocidad superficial	m/s	0,40
Densidad de flujo de permeado	L/(h·m ²)	7

Se realizaron ensayos con alimentos conteniendo diferente concentración de aluminio.

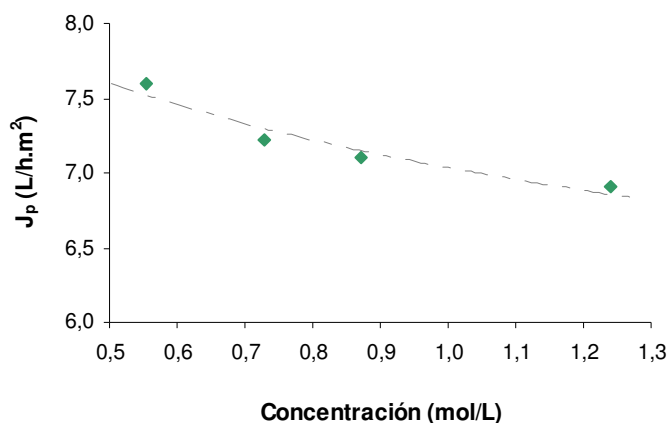
Tabla 4.15: Composición iónica de concentrado y permeado y rechazos observados de los ensayos con membrana de nanofiltración polimérica DK

CONCENTRADO						
Nº	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	Al ³⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
mol/l						
DK-1	0,0929	0,3023	0,0444	0,0530	0,0297	0,0318
DK-2	0,1128	0,3518	0,0818	0,0595	0,0532	0,0696
DK-3	0,1418	0,4084	0,1090	0,0592	0,0604	0,0922
DK-4	0,1939	0,5673	0,1713	0,0682	0,0882	0,1503

PERMEADO						
Nº	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	Al ³⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
mol/l						
DK-1	0,0314	0,2077	0,00024	0,0778	0,0268	0,0102
DK-2	0,0270	0,2361	0,00036	0,1111	0,0525	0,0163
DK-3	0,0285	0,2775	0,00066	0,1282	0,0644	0,0186
DK-4	0,0302	0,3806	0,00105	0,1799	0,1029	0,0250

R (%)						
Nº	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	Al ³⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
DK-1	66,21%	31,29%	99,46%	-46,63%	9,96%	68,07%
DK-2	76,02%	32,90%	99,56%	-86,64%	1,47%	76,51%
DK-3	79,88%	32,04%	99,39%	-116,40%	-6,55%	79,79%
DK-4	84,42%	32,91%	99,39%	-163,77%	-16,67%	83,39%

En la tabla 4.15 se muestra la composición del concentrado y del permeado de cada ensayo, el contenido iónico (ver cálculos en anexo 1) y los rechazos correspondientes. La figura 4.30 muestra la variación de la densidad de flujo de permeado con la concentración global del alimento.

**Figura 4.30:** Variación de la densidad de flujo de permeado de la membrana DK versus la concentración global del alimento

A continuación se presentan las figuras 4.31 a 4.33 con los rechazos observados de H_2PO_4^- , H_3PO_4 y Al^{3+} en función de su concentración en el alimento.

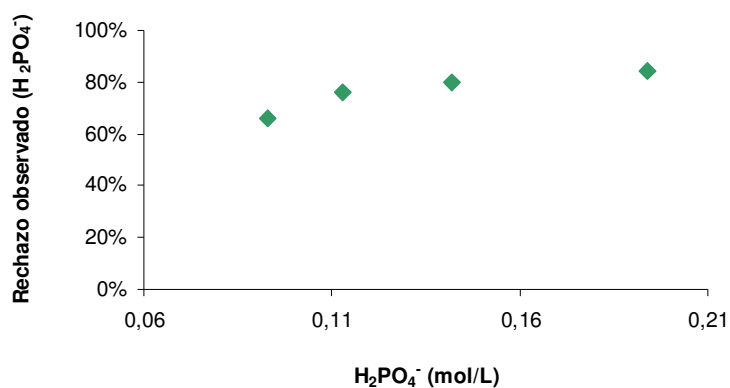


Figura 4.31: Rechazo observado de di-hidrogeno-fosfato versus su concentración en el alimento de la membrana DK

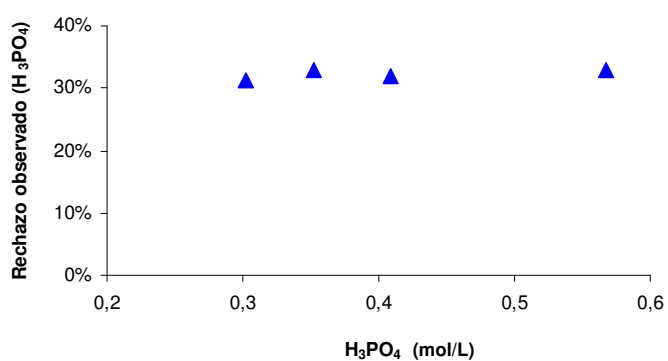


Figura 4.32: Rechazo observado de ácido fosfórico versus su concentración en el alimento de la membrana DK

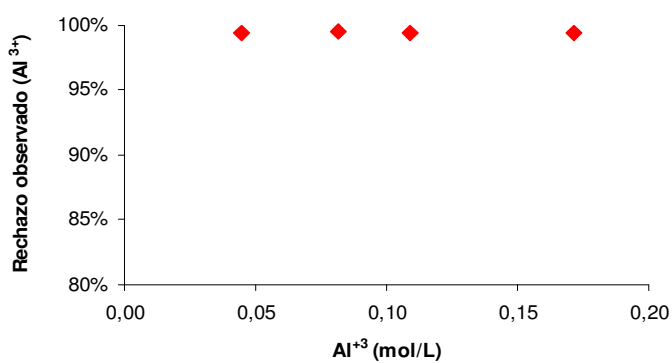


Figura 4.33: Rechazo observado de aluminio versus su concentración en el alimento de la membrana DK

4.1.2.4 DL (Osmonics)

La tabla 4.16 se indican las condiciones de operación para los ensayos con la membrana DS-5-DL (DL) de Osmonics.

Se realizaron ensayos con alimento conteniendo diferente composición de aluminio.

En la tabla 4.17 se muestra la composición del concentrado y del permeado de cada ensayo, el contenido iónico (ver cálculos en anexo 1) y los rechazos observados correspondientes. Las figura 4.34 muestra la variación de la densidad de flujo de permeado con la concentración global del alimento.

Tabla 4.16: Condiciones experimentales del ensayo con membrana de nanofiltración DL en la celda Sepa CFII para membranas planas.

<i>Parámetros</i>	<i>Unidades</i>	<i>Condiciones</i>
Tamaño	dalton	150-300
Superficie de membrana	cm ²	140
Volumen de Alimento	L	2
Composición del Alimento	mol/L	0,4M H ₃ PO ₄ ; 0,1M H ₂ SO ₄ ; 0,08M-0,17M de Al
Temperatura	°C	25 ± 2
Presión de operación	bar	20
Velocidad superficial	m/s	0,40
Densidad de flujo de permeado	L/(h·m ²)	10

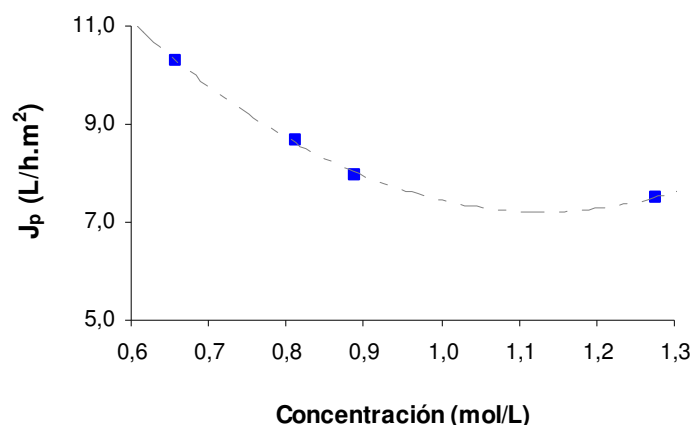


Figura 4.34: Variación de la densidad de flujo de permeado de la membrana DL versus la concentración global del alimento

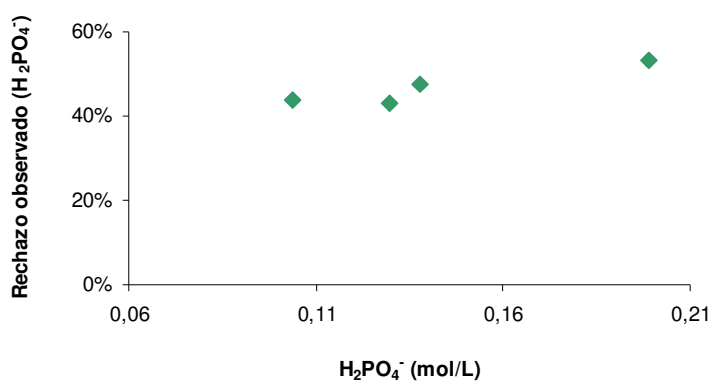
Tabla 4.17: Composición iónica de concentrado y permeado y rechazos observados de los ensayos con membrana de nanofiltración polimérica DL

CONCENTRADO						
Nº	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	Al ³⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
mol/l						
DL-1	0,1297	0,4314	0,0789	0,0628	0,0496	0,0602
DL-2	0,1036	0,3087	0,0755	0,0556	0,0486	0,0651
DL-3	0,1380	0,4203	0,1093	0,0628	0,0650	0,0941
DL-4	0,1990	0,5917	0,1739	0,0696	0,0900	0,1515

PERMEADO						
Nº	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	Al ³⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
mol/l						
DL-1	0,0737	0,3895	0,0370	0,0869	0,0542	0,0350
DL-2	0,0581	0,2715	0,0366	0,0750	0,0513	0,0377
DL-3	0,0724	0,3765	0,0504	0,0903	0,0698	0,0498
DL-4	0,0931	0,5305	0,0830	0,1121	0,1084	0,0799

R (%)						
Nº	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	Al ³⁺	H ⁺	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
DL-1	43,18%	9,71%	53,14%	-38,44%	-9,20%	41,84%
DL-2	43,89%	12,05%	51,57%	-34,83%	-5,51%	42,11%
DL-3	47,53%	10,40%	53,86%	-43,81%	-7,30%	47,09%
DL-4	53,23%	10,34%	52,27%	-61,08%	-20,39%	47,23%

A continuación se presentan las figuras 4.35 a 4.37 con los rechazos observados de H₂PO₄⁻, H₃PO₄ y Al³⁺ en función de su concentración en el alimento.

**Figura 4.35:** Rechazo observado de di-hidrogeno-fosfato versus su concentración en el alimento de la membrana DL

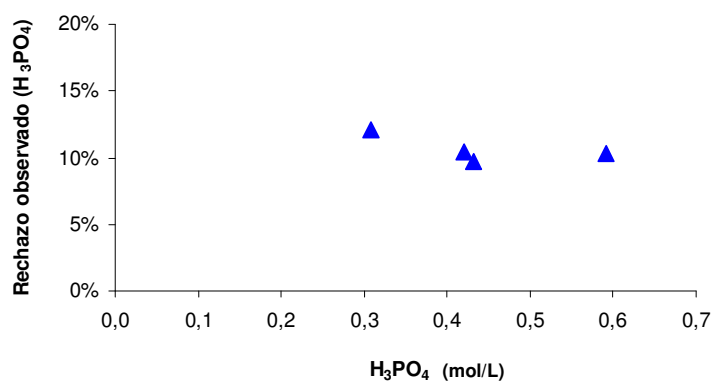


Figura 4.36: Rechazo observado de ácido fosfórico versus su concentración en el alimento de la membrana DL

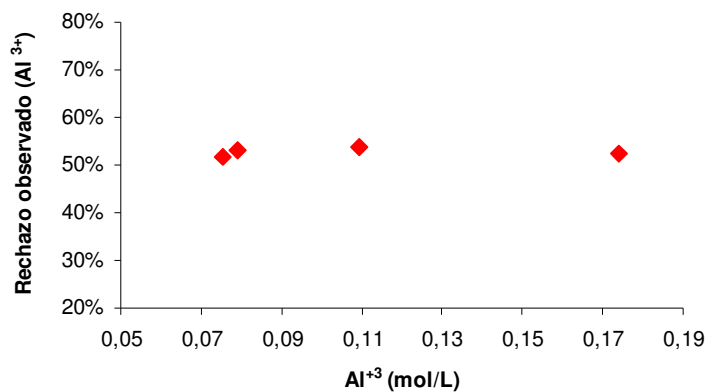


Figura 4.37: Rechazo observado de aluminio versus su concentración en el alimento de la membrana DL

Como se muestra en la figura 4.37 que el rechazo de Al³⁺ dado por la membrana DL es demasiado bajo para los objetivos de este estudio.

4.1.2.5 Comparación de resultados

A continuación se analiza gráficamente el rechazo de todas las membranas poliméricas. Las gráficas 4.38 y 4.39 muestran los rechazos observados de aluminio y ácido fosfórico en función de sus concentraciones en el alimento.

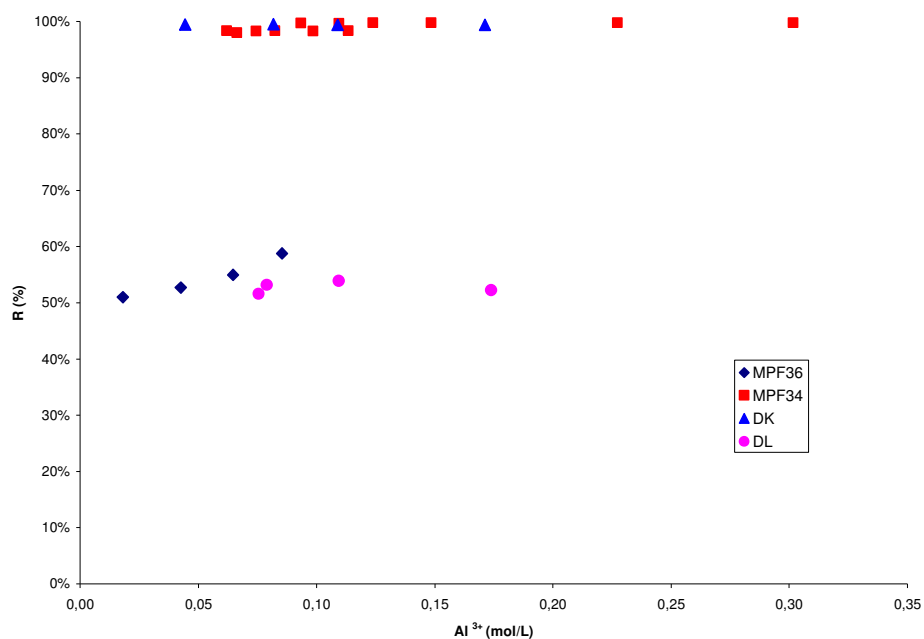


Figura 4.38: Rechazos observados de aluminio versus su concentración en el alimento de todas las membranas poliméricas ensayadas

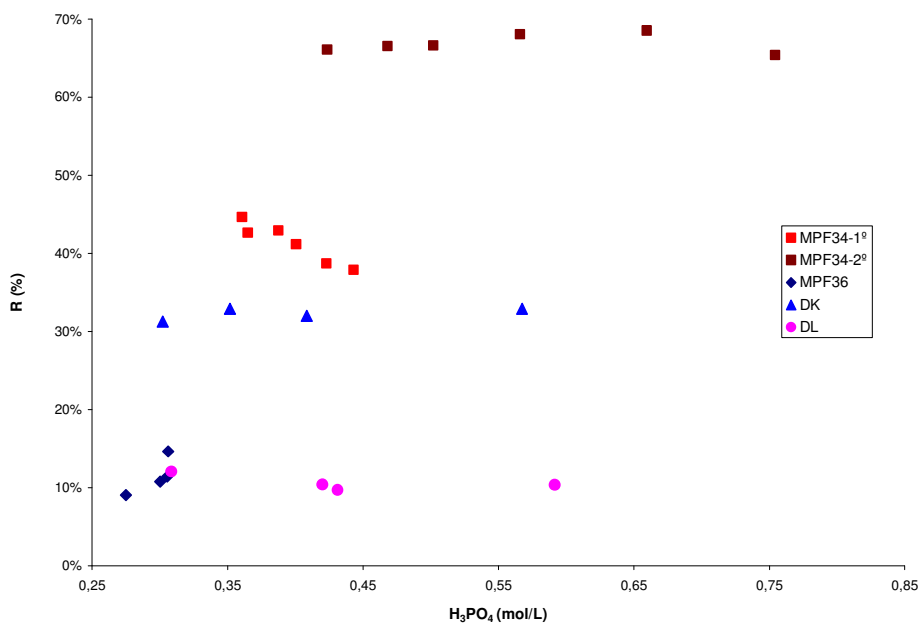


Figura 4.39: Rechazos observados de ácido fosfórico versus su concentración en el alimento de todas las membranas poliméricas ensayadas

De todas las membranas ensayadas, las que presentan el mayor rechazo de aluminio son: la membrana MPF-34 de Koch y la membrana DK de Osmonics. Las membranas MPF-36 y DL muestran un rechazo bajo del catión.

Por otro lado, la membrana MPF-34 rechaza más el H_3PO_4 (en la primera serie con sintéticos y en la segunda serie con muestra industrial). Sin embargo, la membrana DK muestra un menor rechazo del ácido. También las membranas DL y MPF-36 han demostrado que ofrecen el bajo rechazo del ácido fosfórico.

4.1.3 Estudio de concentración

Para hallar cómo varía la concentración de un soluto en el concentrado y en el permeado con la variación de volumen, se analiza lo que ocurre cuando un volumen V_0 de solución se carga en el depósito de alimentación y se opera el sistema extrayendo continuamente el permeado hasta que queda un volumen de alimento (retenido) igual a V_f .

Se pueden aplicar las ecuaciones 4.18 y 4.19 para determinar la concentración final en el permeado, tal y como se explicó en el capítulo 2.

$$C_{Pf} = \frac{V_0 \cdot C_{R_0} - V_f \cdot C_{R_f}}{V_0 - V_f} \quad 4.18$$

$$C_{R_f} = C_{R_0} \cdot \left(\frac{V_f}{V_0} \right)^{-R} \quad 4.19$$

Experimentalmente se ha analizado la capacidad de recuperación y concentración del ácido fosfórico utilizando la membrana de nanofiltración MPF-34 y posteriormente el permeado de la NF con la membrana de ósmosis inversa SE (Osmonics).

Operando el módulo como se muestra en la figura 4.40 con la celda para membranas planas Sepa CFII se alimenta una solución sintética similar a la industrial. Se recircula el rechazo al recipiente de alimentación mientras que el permeado se extrae continuamente.

Las tablas 4.18 y 4.19 muestran las condiciones de operación para los ensayos de nanofiltración y ósmosis inversa respectivamente. La diferencia entre las presiones iniciales y finales se debe a la regulación realizada para mantener un caudal de permeado constante.

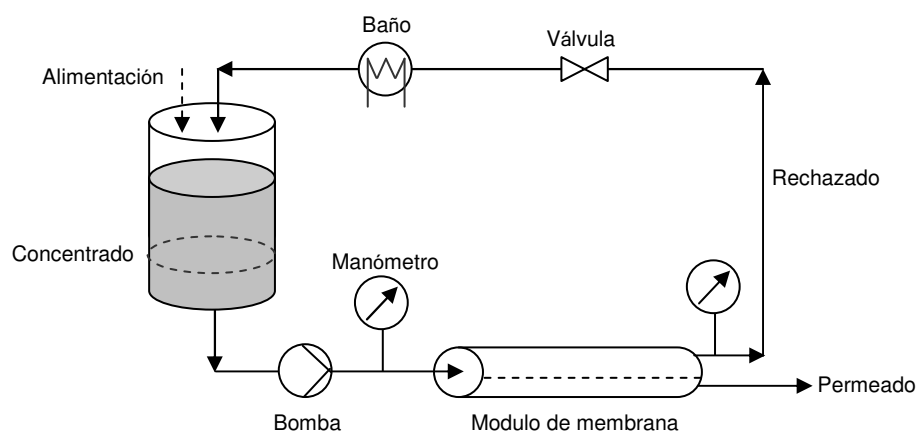


Figura 4.40: Diagrama de flujo de la operación de concentración

Tabla 4.18: Condiciones experimentales, iniciales y finales, del ensayo de concentración con membrana de nanofiltración MPF34 en la celda Sepa CFII

<i>Parámetros</i>	<i>Unidades</i>	<i>Condiciones experimentales</i>	
		<i>Inicial</i>	<i>Final</i>
Volumen de concentrado	L	3,60	0,60
Presión	bar	15	34
pH	-	1,16	0,90
Temperatura	°C	25 ± 2	25 ± 2
Superficie de membrana	cm ²		140
Densidad de flujo de permeado	L/(h·m ²)		7
Duración	h		37

Tabla 4.19: Condiciones experimentales, iniciales y finales, del ensayo de concentración con membrana de ósmosis inversa SE en la celda Sepa CFII

<i>Parámetros</i>	<i>Unidades</i>	<i>Condiciones experimentales</i>	
		<i>Inicial</i>	<i>Final</i>
Volumen de concentrado	L	2,80	0,90
Presión	bar	20	38
pH	-	0,97	0,70
Temperatura	°C	25 ± 2	25 ± 2
Superficie de membrana	cm ²		140
Densidad de flujo de permeado	L/(h·m ²)		10
Duración	h		16

Para el estudio con membrana de nanofiltración MPF-34 se ha calculado la concentración final de las especies en el permeado y el concentrado aplicando las ecuaciones 4.18 y 4.19. Para ello se necesitan las concentraciones en el alimento y los rechazos de la membrana. Se ha utilizado el rechazo observado en el ensayo de concentración para corroborar el resultado teórico. Los rechazos se muestran en la tabla 4.20.

En la tabla 4.21 se observan los resultados obtenidos teórico y experimental del ensayo de concentración con membranas de nanofiltración.

Igualmente en las tablas 4.22 y 4.23 se muestran los resultados para el ensayo de concentración con la membrana de ósmosis inversa.

Tabla 4.20: Estudio de concentración. Rechazos observados de Al, P y S en la membrana de nanofiltración MPF34 en la celda Sepa CFII. Valores promedio de muestras de permeado y concentrado tomadas cada 60 minutos.

<i>Especie</i>	<i>R observado</i>
Al	99,7%
P	74,0%
S	57,8%

Tabla 4.21: Estudio de concentración. Concentraciones finales de Al, P y S en permeado y concentrado, experimentales y calculadas, del ensayo con la membrana de nanofiltración MPF34 en la celda Sepa CFII. Volumen final de concentrado = 0,6L; volumen final de permeado = 3L.

<i>Especie</i>	<i>Experimental</i>		<i>De ec. 4.18 y 4.19</i>	
	<i>C_{Rf} (mol/L)</i>	<i>C_{Pf} (mol/L)</i>	<i>C_{Rf} (mol/L)</i>	<i>C_{Pf} (mol/L)</i>
Al	0,482	0,001	0,503	0,001
P	1,687	0,207	1,914	0,226
S	0,370	0,082	0,386	0,087

Tabla 4.22: Estudio de concentración. Rechazos observados de Al, P y S en la membrana de ósmosis inversa SE en la celda Sepa CFII. Valores promedio de muestras de permeado y concentrado tomadas cada 60 minutos.

<i>Especie</i>	<i>R observado</i>
Al	99,13%
P	98,82%
S	98,31%

Tabla 4.23: Estudio de concentración. Concentraciones finales de Al, P y S en permeado y concentrado, experimentales y calculadas, del ensayo con la membrana de ósmosis inversa SE en la celda Sepa CFII. Volumen final de concentrado = 0,9L; volumen final de permeado = 1,9L.

<i>Especie</i>	<i>Experimental</i>		<i>De ec. 4.18 y 4.19</i>	
	<i>C_{Rf} (mol/L)</i>	<i>C_{Pf} (mol/L)</i>	<i>C_{Rf} (mol/L)</i>	<i>C_{Pf} (mol/L)</i>
Al	0,002	8,9E-06	0,002	9,0E-06
P	0,518	3,9E-03	0,574	3,7E-03
S	0,211	2,2E-03	0,234	2,1E-03

En el anexo 6 se encuentran las tablas con la composición de permeado y concentrado de los ensayos, además de los cálculos para los dos procesos de concentración.

4.1.4 Estudio de estabilidad química de las membranas DK y SE

El daño producido en una membrana por la exposición de ésta a medios ácidos se observa generalmente en un aumento en la densidad de flujo de permeado y la disminución del rechazo de los iones metálicos [70]. Muchas membranas no sufren degradación en estudios cortos, sin embargo muestran una pérdida de su selectividad luego de largos períodos de filtración [71].

Inicialmente, algunos estudios afirmaban que las membranas de nanofiltración podían usarse en condiciones de extrema acidez sin daños para la membrana y el equipo [72], sin embargo, ensayos realizados en varias membranas comerciales inmersas en medios ácidos (5% HNO₃, 12% H₂SO₄ y 20% H₂SO₄ a 20 y 80°C) durante 4 meses mostraron alguna inestabilidad [73].

Mediante un sencillo ensayo de inmersión en una solución de ácido fosfórico se ha intentado conocer la estabilidad de las membranas DK y SE, de nanofiltración y ósmosis inversa respectivamente.

Una vez transcurrido el tiempo de exposición al medio ácido, las membranas se sumergieron en agua desionizada durante 48 horas. Posteriormente se instalaron en la celda de flujo tangencial (Sepa CFII) para medir la permeabilidad al agua y el rechazo de aluminio. Las condiciones de operación para éste último ensayo se muestran en la tabla 4.24.

Tabla 4.24: Condiciones experimentales del ensayo de estabilidad química de las membranas DK y SE en la celda Sepa CFII antes y después de la exposición a medio ácido.

<i>Parámetros</i>	<i>Unidades</i>	<i>Condiciones</i>	
Tipo de membrana	-	Nanofiltración (DK)	Ósmosis Inversa (SE)
Superficie de membrana	cm ²	140	140
Volumen de Alimento	L	1	1
Composición del Alimento	mol/L	0,4M H ₃ PO ₄ ; 0,1M H ₂ SO ₄ ; 0,05M Al	0,04M H ₃ PO ₄ ; 0,01M H ₂ SO ₄ ; 0,005M Al
Temperatura	°C	25 ± 2	25 ± 2
Presión de operación	bar	8	20
Densidad de flujo de permeado	L/(h·m ²)	18	18

La figura 4.41 muestra la densidad de flujo de permeado en la membrana de nanofiltración DK antes y después de su inmersión en una solución de H₃PO₄ a pH 1 durante 7 semanas.

En la figura 4.42 se observa la variación del rechazo de aluminio experimental de dicha membrana como consecuencia del ensayo de estabilidad.

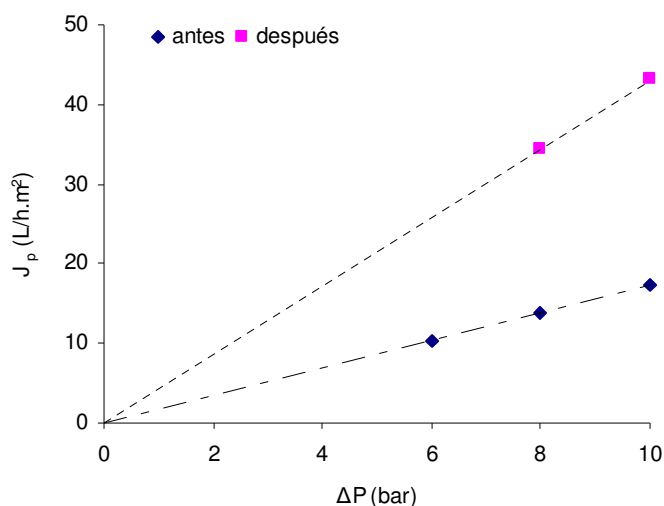


Figura 4.41: Variación de la densidad de flujo de permeado con la caída de presión en la membrana de nanofiltración DK (Osmonics) debida a la inmersión en una solución de H₃PO₄ a pH 1 después de 7 semanas.

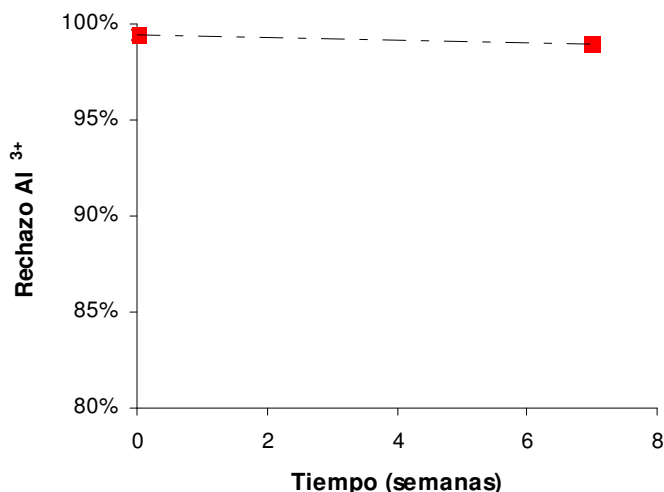


Figura 4.42: Variación del rechazo de aluminio de la membrana de nanofiltración DK (Osmonics) debida a la inmersión en una solución de H_3PO_4 a pH 1 después de 7 semanas.

Igualmente, para la membrana de ósmosis inversa inmersa en una solución de ácido fosfórico a pH 1 durante 7 semanas, se obtuvieron los resultados que se reflejan en la figura 4.43 que muestra el flujo de permeado en función de la presión transmembranal. La figura 4.44 muestra la variación del rechazo de aluminio. Las condiciones de operación para este ensayo se muestran en la tabla 4.24.

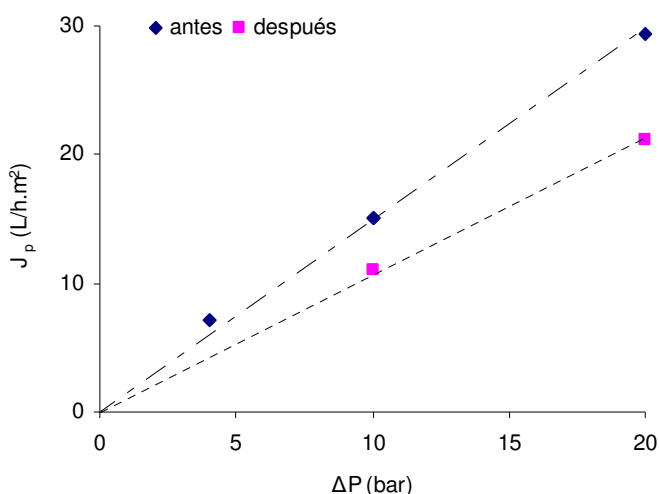


Figura 4.43: Variación de la densidad de flujo de permeado con la caída de presión en la membrana de ósmosis inversa SE (Osmonics) debida a la inmersión en una solución de H_3PO_4 a pH 1 después de 7 semanas.

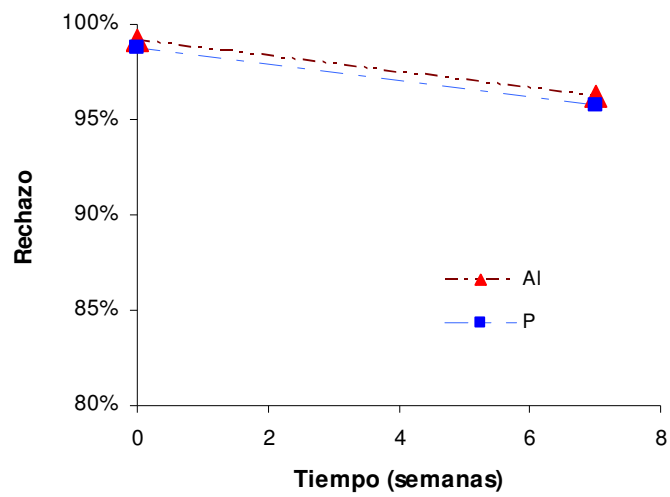


Figura 4.44: Variación del rechazo de aluminio y fósforo de la membrana de ósmosis inversa SE (Osmonics) debida a la inmersión en una solución de H_3PO_4 a pH 1 durante 7 semanas.

4.2 Electrodiálisis

La eficiencia faradaica relaciona la masa real transferida con la masa que teóricamente se debería haber transferido al producto de acuerdo con la ley de Faraday.

Considerando los moles teóricamente transportados, C_t :

$$C_t = \frac{I.t}{F.z} \quad 4.20$$

y los moles reales, C_r :

$$C_r = (C_f.V_f - C_o.V_o) \quad 4.21$$

Se define la eficiencia faradaica, η , como:

$$\eta = \frac{C_r}{C_t} \quad 4.22$$

donde: I es la intensidad de corriente (A), t es el tiempo (s), F es la constante de Faraday (96.487 C/mol), z es la valencia del ion a transportar, C_o y C_f son la concentración iónica inicial y final en el producto respectivamente (mol/L), V_o y V_f son el volumen inicial y final en el tanque del producto respectivamente (L).

La tabla 4.25 muestra los resultados obtenidos para las diferentes configuraciones de celda, disposición de membranas y tipos de membranas utilizadas. Se puede observar la variación de la composición de los compartimentos de alimento y producto con el tiempo.

Las concentraciones iónicas se han calculado mediante el análisis de composición realizado en el anexo 1 y cuyos programas incluye.

Las gráficas 4.45 a 4.49 muestran la evolución de la concentración de H_2PO_4^- en el compartimento del producto en función de la configuración de celda utilizada, de la densidad de corriente aplicada y de las membranas colocadas. La figura 4.50 muestra la evolución de la concentración de Al^{3+} en el compartimento del alimento para los mismos ensayos.

Por otro lado, en la figura 4.51 puede observarse el rendimiento faradaico para el transporte de los ácidos al producto.

Finalmente, en las figuras 4.52 y 4.53 se muestra la variación de la concentración de H_2PO_4^- en el compartimento producto en función de la electricidad suministrada.

Tabla 4.25: Electrodialisis: Variación de la composición del compartimento de Alimento y de Producto en el tiempo para diversas membranas, densidades de corriente y configuraciones de celda. Rendimiento faradaico del H_3PO_4 y H_2SO_4 .

Ensayo	Configuración		Densidad de corriente	Tiempo	Alimento				Producto			Rendimiento faradaico (η)	
	Membranas		A/cm ²	min	H ₂ PO ₄ ⁻ (mol/L)	HSO ₄ ⁻ (mol/L)	SO ₄ ²⁻ (mol/L)	Al ³⁺ (mol/L)	H ₃ PO ₄ (mol/L)	H ₂ SO ₄ (mol/L)	Al ³⁺ (mol/L)	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄
ED1	A-A-C CM1+AM1		0,01	0	0,105	0,070	0,080	0,088		0,101			
				120	0,112	0,072	0,085	0,094	0,004	0,116	0,000	11,43%	45,88%
				240	0,109	0,064	0,079	0,088	0,008	0,124	0,000	10,84%	35,27%
				360	0,116	0,063	0,081	0,092	0,013	0,140	0,000	11,29%	40,31%
ED2	A-A-C CM1+AM1		0,01	0	0,372	0,257	0,329	0,382		0,109			
				120	0,382	0,244	0,325	0,380	0,009	0,118	0,000	25,02%	43,64%
				240	0,408	0,243	0,339	0,399	0,020	0,137	0,000	26,74%	41,92%
				360	0,400	0,223	0,321	0,380	0,030	0,152	0,000	27,13%	43,40%
ED3	A-A-C CMS+ACM		0,01	0	0,104	0,072	0,081	0,088		0,102			
				120	0,104	0,073	0,082	0,089	0,002	0,120	0,000	5,97%	48,16%
				240	0,101	0,075	0,083	0,089	0,004	0,125	0,000	5,99%	35,47%
				360	0,100	0,077	0,083	0,089	0,007	0,140	0,000	6,12%	38,93%
ED4	A-A-C CMS+ACM		0,01	0	0,403	0,287	0,367	0,425		0,099			
				120	0,375	0,260	0,334	0,387	0,003	0,107	0,000	8,81%	24,04%
				240	0,374	0,248	0,326	0,379	0,006	0,115	0,000	8,38%	23,53%
				360	0,406	0,276	0,363	0,421	0,010	0,128	0,000	8,63%	28,56%

Tabla 4.25: Electrodialisis: Variación de la composición del compartimento de Alimento y de Producto en el tiempo para diversas membranas, densidades de corriente y configuraciones de celda. Rendimiento faradaico del H₃PO₄ y H₂SO₄ (cont.)

Ensayo	Configuración Membranas	Densidad de corriente A/cm ²	Tiempo min	Alimento				Producto			Rendimiento faradaico (η)		
				H ₂ PO ₄ ⁻ (mol/L)	HSO ₄ ⁻ (mol/L)	SO ₄ ²⁻ (mol/L)	Al ³⁺ (mol/L)	H ₃ PO ₄ (mol/L)	H ₂ SO ₄ (mol/L)	Al ³⁺ (mol/L)	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	
ED5	<i>C-A-C</i> <i>CMS+ACM</i>	0,005	0	0,094	0,043	0,058	0,067		0,099				
			120	0,098	0,041	0,057	0,068	0,001	0,105	0,000	5,47%	18,06%	
			240	0,103	0,039	0,057	0,069	0,002	0,112	0,000	5,93%	19,35%	
			360	0,106	0,035	0,054	0,068	0,003	0,114	0,000	5,94%	15,13%	
ED6	<i>C-A-C</i> <i>CMS+ACM</i>	0,01	0	0,102	0,072	0,080	0,087		0,104				
			120	0,109	0,063	0,077	0,087	0,003	0,112	0,000	6,74%	23,78%	
			240	0,118	0,056	0,075	0,088	0,005	0,119	0,000	6,92%	22,74%	
			360	0,127	0,049	0,073	0,089	0,009	0,145	0,000	8,01%	38,75%	
ED7	<i>C-A-C</i> <i>CMS+ACM</i>	0,02	0	0,102	0,071	0,077	0,084		0,105				
			120	0,111	0,057	0,070	0,082	0,006	0,119	0,000	7,42%	47,27%	
			240	0,128	0,046	0,067	0,085	0,012	0,138	0,000	8,24%	49,50%	
			360	0,140	0,035	0,060	0,084	0,020	0,154	0,000	8,73%	49,35%	
ED8	<i>C-A-C</i> <i>CMS+ACM</i>	0,03	0	0,094	0,044	0,058	0,067		0,122				
			120	0,109	0,031	0,051	0,067	0,010	0,135	0,000	9,36%	40,05%	
			240	0,127	0,021	0,044	0,068	0,023	0,139	0,000	10,27%	32,09%	
			360	0,146	0,014	0,038	0,070	0,038	0,158	0,000	11,40%	35,41%	
ED9	<i>C-A-C</i> <i>CMS+ACM</i>	0,01	0	0,367	0,259	0,315	0,370		0,102				
			120	0,368	0,248	0,309	0,364	0,004	0,110	0,000	9,51%	25,61%	
			240	0,372	0,238	0,304	0,360	0,008	0,119	0,000	10,06%	26,24%	
			360	0,374	0,238	0,305	0,362	0,011	0,127	0,000	9,66%	25,12%	
ED10	<i>C-A-C</i> <i>CMS+ACM</i>	0,02	0	0,372	0,272	0,328	0,383		0,101				
			120	0,350	0,240	0,295	0,347	0,008	0,114	0,000	10,90%	40,08%	
			240	0,360	0,222	0,288	0,342	0,015	0,131	0,000	10,36%	45,05%	
			360	0,369	0,213	0,286	0,343	0,023	0,147	0,000	10,14%	45,92%	

Tabla 4.25: Electrodiálisis: Variación de la composición del compartimento de Alimento y de Producto en el tiempo para diversas membranas, densidades de corriente y configuraciones de celda. Rendimiento faradaico del H₃PO₄ y H₂SO₄ (cont.)

Ensayo	Configuración	Densidad de corriente A/cm ²	Tiempo min	Alimento				Producto			Rendimiento faradaico (η)		
				H ₂ PO ₄ ⁻ (mol/L)	HSO ₄ ⁻ (mol/L)	SO ₄ ²⁻ (mol/L)	Al ³⁺ (mol/L)	H ₃ PO ₄ (mol/L)	H ₂ SO ₄ (mol/L)	Al ³⁺ (mol/L)	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	
ED11	C-A-C CM1+AM1	0,01	0	0,093	0,043	0,057	0,066		0,098				
			120	0,099	0,035	0,053	0,065	0,003	0,108	0,000	9,13%	30,51%	
			240	0,106	0,029	0,049	0,064	0,007	0,117	0,000	8,99%	29,32%	
			360	0,117	0,025	0,046	0,066	0,010	0,128	0,000	9,06%	30,60%	
ED12	C-A-C CM1+AM1	0,02	0	0,098	0,046	0,060	0,070		0,105				
			120	0,105	0,036	0,053	0,067	0,007	0,124	0,000	9,40%	58,16%	
			240	0,113	0,028	0,045	0,063	0,015	0,146	0,000	9,84%	61,05%	
			360	0,118	0,020	0,036	0,058	0,022	0,157	0,000	9,98%	51,45%	
ED13	C-A-C CM1+AM1	0,03	0	0,100	0,048	0,063	0,073		0,113				
			120	0,105	0,031	0,048	0,063	0,011	0,138	0,000	9,96%	76,29%	
			240	0,114	0,021	0,036	0,057	0,025	0,160	0,000	11,00%	71,91%	
			360	0,118	0,013	0,026	0,051	0,041	0,178	0,000	12,13%	65,57%	

Ensayo	Configuración	Densidad de corriente A/cm ²	Tiempo min	Alimento				Producto			Rendimiento faradaico (η)		
				H ₂ PO ₄ ⁻ (mol/L)	HSO ₄ ⁻ (mol/L)	SO ₄ ²⁻ (mol/L)	Al ³⁺ (mol/L)	H ₃ PO ₄ (mol/L)	H ₂ SO ₄ (mol/L)	Al ³⁺ (mol/L)	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	
ED14	C-A CMS+AM1	0,01	0	0,063					0,108				
			120	0,062				0,010	0,112		27,47%		
			240	0,060				0,021	0,110		27,54%		
			360	0,059				0,030	0,109		26,95%		
ED15	C-A CMS+AM1	0,01	0	0,079	0,072	0,066	0,068		0,082				
			120	0,086	0,062	0,063	0,068	0,003	0,094	0,000	8,23%	34,42%	
			240	0,093	0,053	0,060	0,068	0,006	0,105	0,000	8,54%	34,40%	
			360	0,096	0,042	0,054	0,064	0,010	0,116	0,000	8,56%	33,94%	
ED16	C-A CMS+AM1	0,01	0	0,104	0,065	0,076	0,084		0,087				
			120	0,108	0,057	0,071	0,082	0,003	0,096	0,000	8,04%	28,24%	
			240	0,114	0,049	0,068	0,081	0,007	0,112	0,000	9,03%	39,03%	
			360	0,122	0,043	0,066	0,082	0,010	0,123	0,000	9,16%	37,09%	

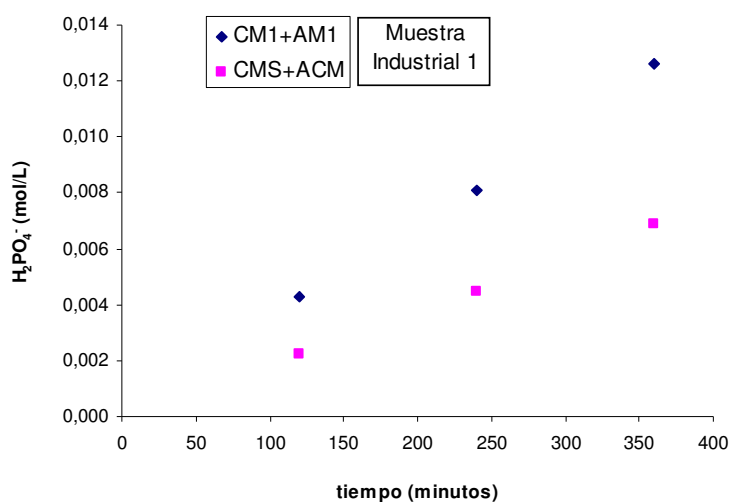


Figura 4.45: Comparación de la evolución de la concentración de $H_2PO_4^-$ en función del tiempo en el compartimento del producto para diversos conjuntos de membrana. Muestra industrial 1 durante el ensayo con densidad de corriente de 1A. Configuración de celda A-A-C. (Exp. ED1 y ED3)

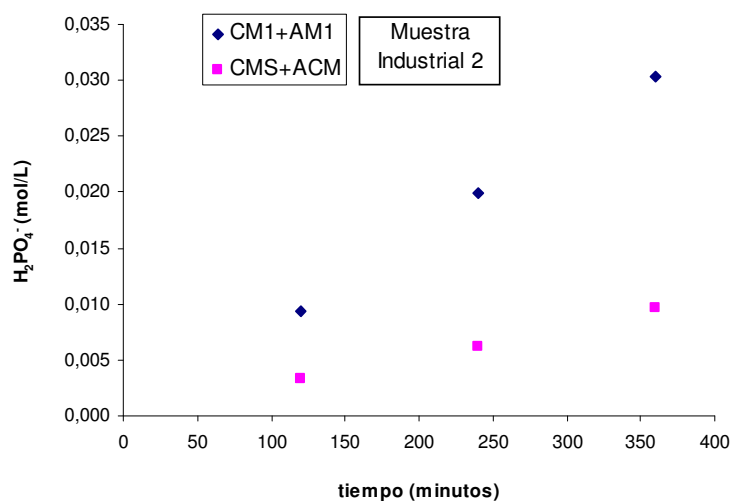


Figura 4.46: Comparación de la evolución de la concentración de $H_2PO_4^-$ en función del tiempo en el compartimento del producto para diversos conjuntos de membrana. Muestra industrial 2 durante el ensayo con densidad de corriente de 1A. Configuración de celda A-A-C. (Exp. ED2 y ED4)

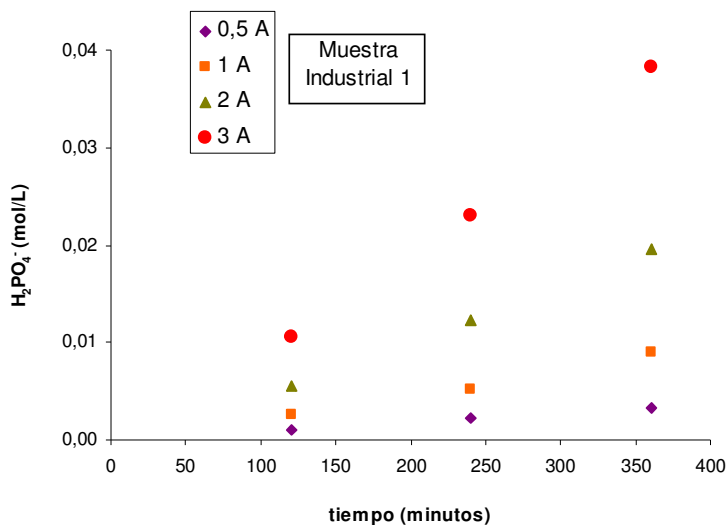


Figura 4.47: Evolución de la concentración de H_2PO_4^- en función del tiempo en el compartimento del producto. Influencia de la densidad de corriente. Muestra industrial 1. Configuración de celda C-A-C y membranas ACM+CMS. (Exp. ED5, ED6, ED7 y ED8)

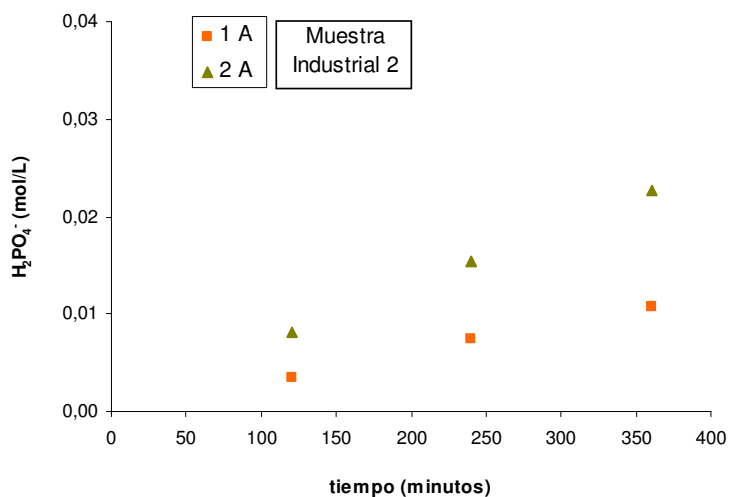


Figura 4.48: Evolución de la concentración de H_2PO_4^- en función del tiempo en el compartimento del producto. Influencia de la densidad de corriente. Muestra industrial 2. Configuración de celda C-A-C y membranas ACM+CMS. (Exp. ED9 y ED10)

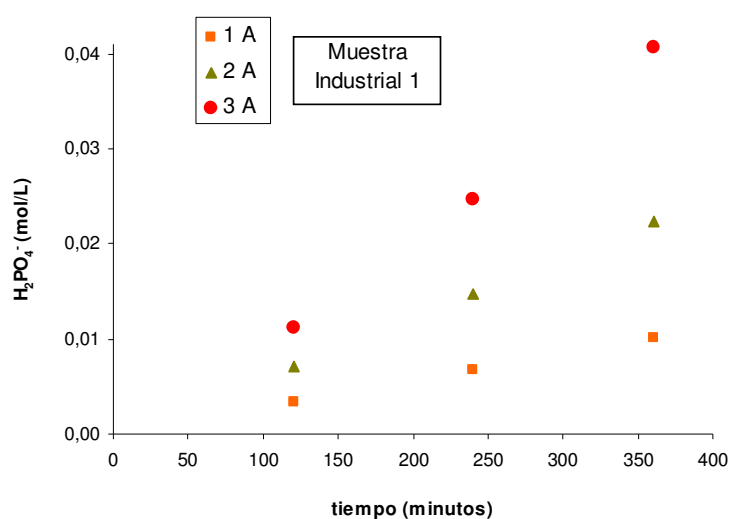


Figura 4.49: Evolución de la concentración de $H_2PO_4^-$ en función del tiempo en el compartimento del producto. Influencia de la densidad de corriente. Muestra industrial 1. Configuración de celda C-A-C y membranas AM1+CM1. (Exp. ED11, ED12 y ED13)

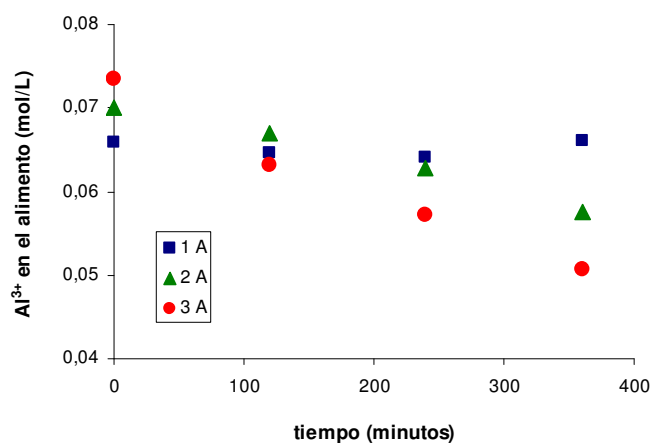


Figura 4.50: Evolución de la concentración de Al^{3+} en función del tiempo en el compartimento del alimento. Influencia de la densidad de corriente. Muestra industrial 1. Configuración de celda C-A-C y membrana CM1. (Exp. ED11, ED12 y ED13)

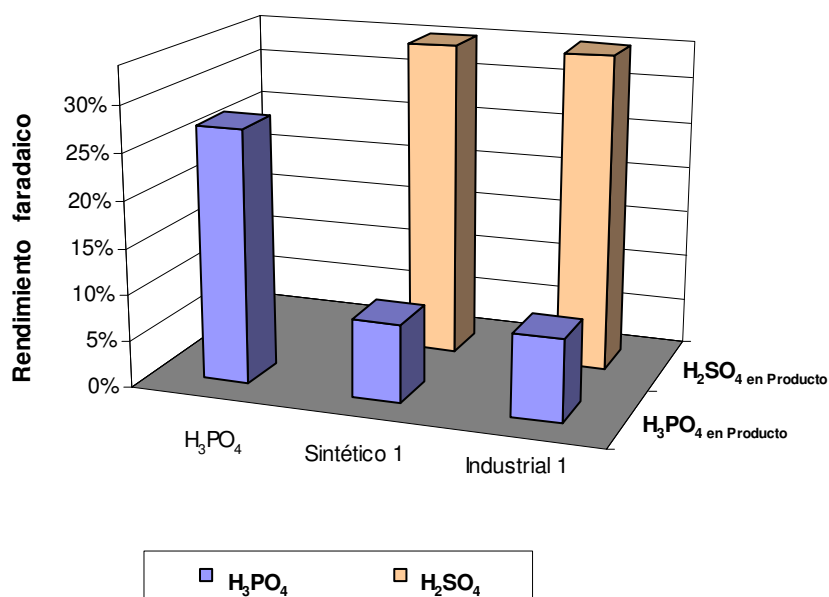


Figura 4.51: Rendimiento faradaico de los ácidos en el producto para diversas muestras sintéticas e industrial. Configuración de celda C-A y membranas AM1+CMS. H_3PO_4 (ED14), Sintético 1 (ED15) e Industrial 1 (ED16)

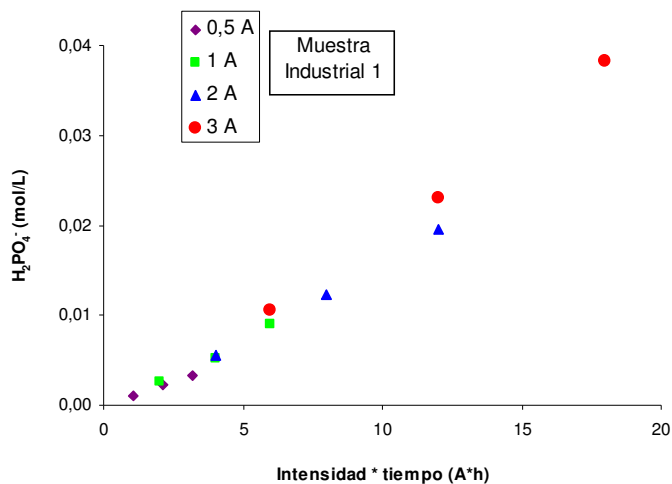


Figura 4.52: Evolución de la concentración de $H_2PO_4^-$ en el compartimento del producto en función de la electricidad suministrada. Muestra industrial 1. Configuración de celda C-A-C y membranas ACM+CMS. (Exp. ED5, ED6, ED7 y ED8)

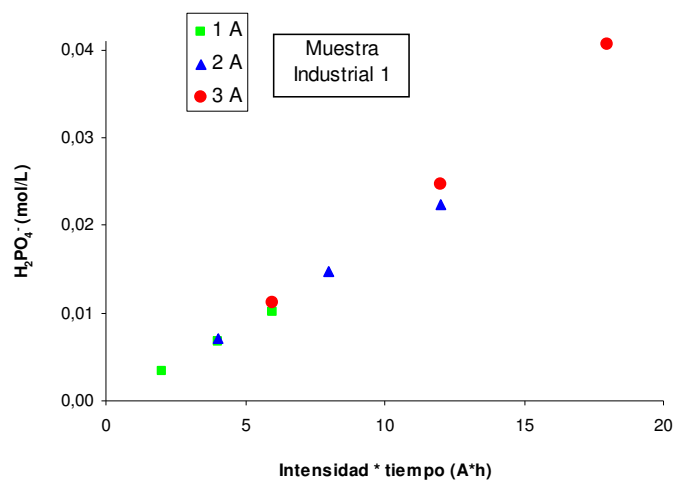


Figura 4.53: Evolución de la concentración de H_2PO_4^- en el compartimento del producto en función de la electricidad suministrada. Muestra industrial 1. Configuración de celda C-A-C y membranas AM1+CM1. (Exp. ED11, ED12 y ED13)

4.3 Ultrafiltración Asistida por Polímeros

Se prepararon dos soluciones de 2 litros cada una con cada muestra a tratar, de distinta composición de ácidos, aluminio y PVA.

La tabla 4.26 muestra las condiciones experimentales de los ensayos y la composición de las muestras.

Tabla 4.26 Condiciones experimentales del ensayo de UFAP con PVA en la celda TAMl para membranas cerámicas.

<i>Parámetros</i>	<i>Unidades</i>	<i>Condiciones</i>	
Tipo de membrana	-	Cerámica (3000 dalton)	
Superficie de membrana	m ²	0,0094	
Volumen de Alimento	L	2	
Composición del Alimento	mol/L	0,05M P	0,1M P
		0,03M S	0,05M S
		0,01M Al	0,02M Al
		2,5 g/L de PVA	5 g/L de PVA
pH		2,13	2,05
Temperatura	°C	25 ± 2	
Presión de operación	bar	4	
Densidad de flujo de permeado	L/(h·m ²)	20	

El polímero se adiciona en una proporción 1:6 respecto a la concentración de aluminio en el alimento para asegurar la total complejación del aluminio. La tabla 4.27 muestra, a continuación, los resultados obtenidos.

Los ensayos UFAP-1 y UFAP-5 corresponden a la composición de las disoluciones alimentadas antes de agregar el polímero.

Tabla 4.27: Composición de P, S y Al en concentrado y permeado, TOC, rechazos observados de las diversas especies para los ensayos de UF asistida por polímeros. Muestras tomadas cada 30 min. utilizando polímero PVA. Presión de operación 4 bar.

Tiempo		Concentrado				Permeado				Rechazo			
Muestra	min.	P (mol/L)	S (mol/L)	Al (mol/L)	TOC (mg/L)	P (mol/L)	S (mol/L)	Al (mol/L)	TOC (mg/L)	P	S	Al	TOC
UFAP-1	0	0,047	0,031	0,0096	18,7								
UFAP-2	30	0,042	0,028	0,0086	1786,0	0,039	0,027	0,0073	33,1	7,95%	5,65%	15,11%	98,15%
UFAP-3	60	0,043	0,029	0,0087	1813,5	0,042	0,029	0,0076	32,0	2,77%	0,48%	11,96%	98,24%
UFAP-4	90	0,043	0,029	0,0088	1860,0	0,042	0,029	0,0075	33,4	3,53%	0,11%	14,91%	98,21%
<i>Promedio</i>										4,75%	2,08%	13,99%	98,20%

Tiempo		Concentrado				Permeado				Rechazo			
Muestra	min.	P (mol/L)	S (mol/L)	Al (mol/L)	TOC (mg/L)	P (mol/L)	S (mol/L)	Al (mol/L)	TOC (mg/L)	P	S	Al	TOC
UFAP-5	0	0,073	0,060	0,0201	10,6								
UFAP-6	30	0,061	0,050	0,0169	3077,0	0,058	0,050	0,0140	43,1	4,47%	0,14%	17,27%	98,60%
UFAP-7	60	0,061	0,050	0,0169	3068,5	0,054	0,046	0,0127	36,4	11,78%	8,15%	24,53%	98,81%
UFAP-8	90	0,062	0,051	0,0169	3156,0	0,059	0,051	0,0142	34,9	4,45%	0,01%	15,85%	98,89%
<i>Promedio</i>										6,90%	2,77%	19,21%	98,77%

Se observa que el rechazo de TOC (polímero) es elevado, mientras que el rechazo de aluminio permanece bajo en todos los casos (figura 4.54).

Se incluye la figura 4.55 donde se muestra la variación de la densidad de flujo de permeado usando como alimento agua pura, antes y después del ensayo con PVA, y alimentando la disolución con polímero en función de la presión transmembranal aplicada.

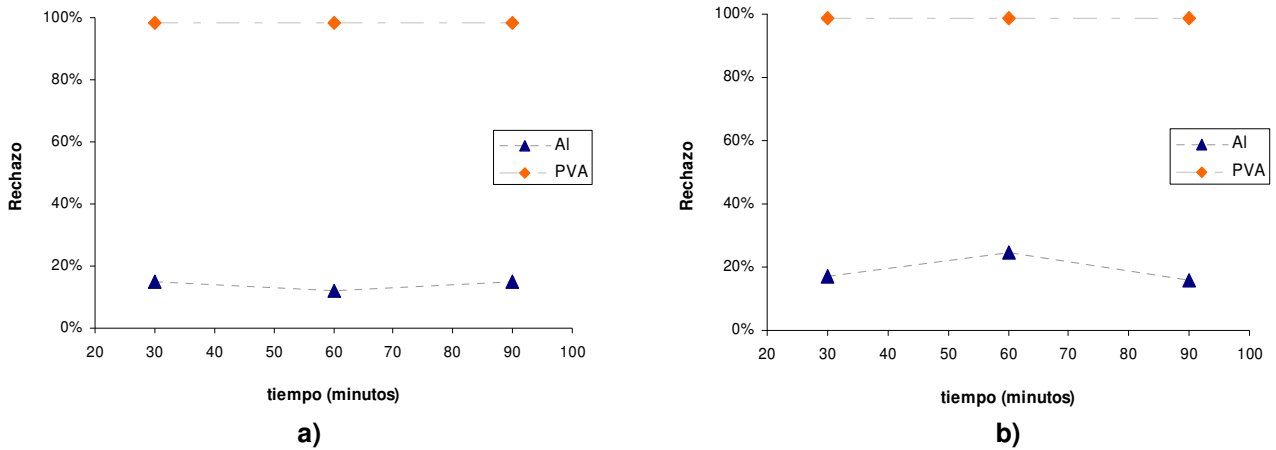


Figura 4.54: Rechazo de aluminio y PVA de la membrana TAMI de 3 kD en el tiempo para los ensayos realizados: a) UFAP-2, UFAP-3 y UFAP-4, a) UFAP-6, UFAP-7 y UFAP-8.

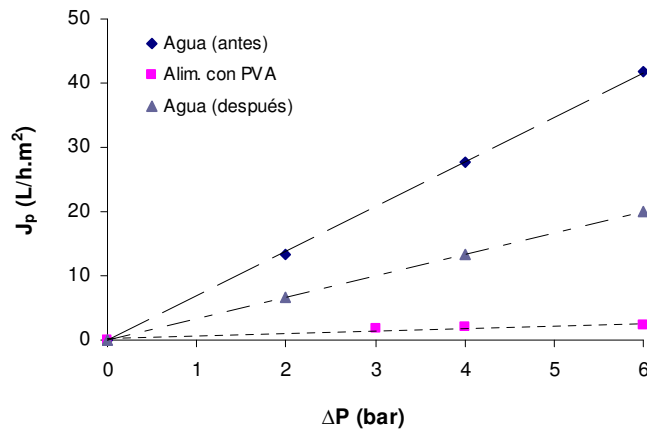


Figura 4.55: Densidad de flujo de permeado de la membrana TAMI de 3 kD con agua Milli-Q antes y después del primer ensayo y para la solución alimentada conteniendo PVA en función de la presión transmembranal.

4.4 Sistema de Tratamiento: viabilidad técnica y económica

En virtud de los resultados obtenidos se propone a continuación un tratamiento de las aguas de lavado con la finalidad de recuperar y reutilizar el ácido fosfórico en los baños de abrillantado de piezas de aluminio:

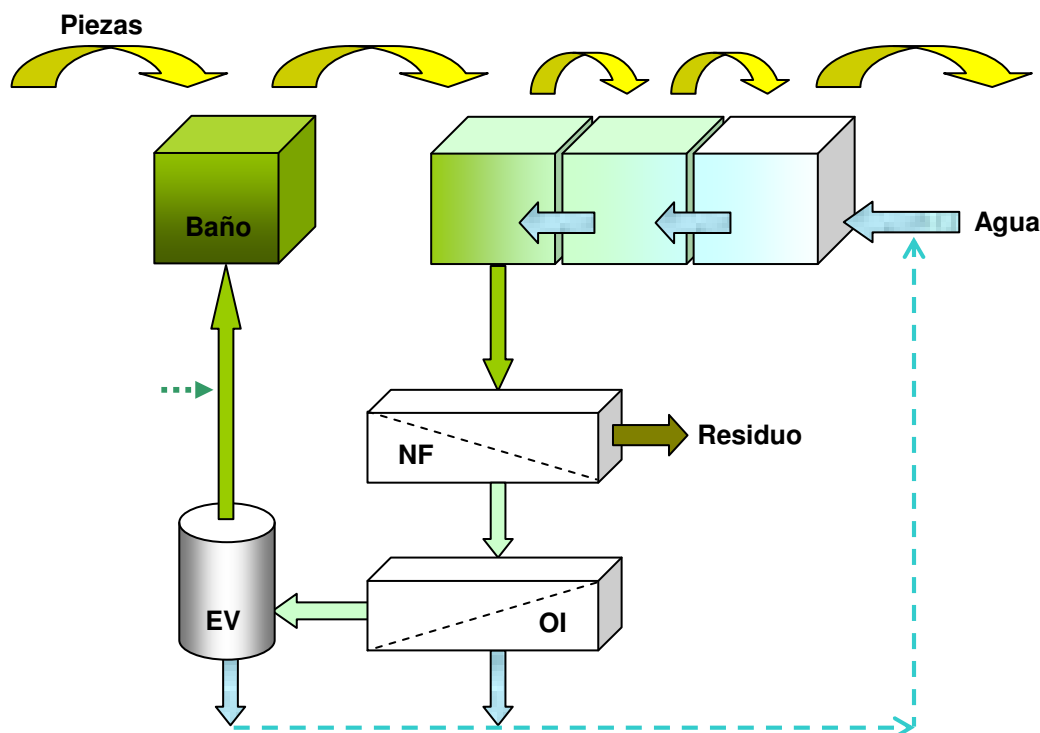


Figura 4.54: Diagrama del tratamiento propuesto para la recuperación de las aguas de lavado en el proceso de anodizado de aluminio

El tratamiento consta de una etapa de nanofiltración (NF) en la que se rechaza el aluminio. La fracción que atraviesa la membrana, que contiene principalmente ácido fosfórico, es tratada en una unidad de ósmosis inversa (OI) para realizar una pre-concentración. La etapa final es de evaporación (EV). El permeado de la OI, ligeramente ácido, puede unirse al agua del evaporador para ser reutilizado en el lavado.

La salida del evaporador contiene el ácido fosfórico y la parte de ácido sulfúrico que también se ha concentrado. Éstos se encuentran en una proporción que no es la propia del baño por lo que se deberá adicionar ácido fosfórico nuevo para llevarlo a la concentración deseada.

Para el módulo de NF se ha escogido la membrana DK de Osmonics ya que permite un elevado rechazo de aluminio y una mayor recuperación de ácido fosfórico. Para la OI se ha seleccionado la membrana SE de la misma casa. La evaporación final permitirá obtener un ácido fosfórico concentrado al 70% en volumen.

Para realizar los balances de materia más realistas se ha usado como modelo una empresa de tratamiento de superficies ubicada en Cataluña. Se han valorado los costes y ahorros que intervienen a la hora de implementar esta alternativa de mejora. Por motivos de confidencialidad será denominada Empresa X.

Posteriormente, y de forma aproximada, se estima el período de retorno de las inversiones con motivo de la implantación del tratamiento de recuperación de ácido fosfórico. Se ha tomado como modelo la metodología empleada en el Manual de Ecogestión Nº6 "*Prevenció de la contaminació al sector de tractament de superfícies*" (2002) del Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya.

Empresa X

Descripción general

- ✓ Empresa mediana dedicada al anodizado de aluminio mediante líneas automáticas en bastidores.
- ✓ Turnos de trabajo: 3
- ✓ Horas de trabajo anuales: 5.400 h (24 h/día x 5 día/semana x 45 semana/año)
- ✓ Aguas residuales del abrillantado: vertido aproximado de 36 m³/d, aguas con pH altamente ácido y presencia de metales pesados (aluminio). Otros compuestos presentes: sulfatos y nitratos.

Gestión actual

Tratamiento físico-químico consistente en neutralización con aguas de desecho alcalinas, floculación con polielectrolito, sedimentación, concentración de lodos y secado de los mismos en filtro prensa.

Balance de materia para el tratamiento de recuperación:

Se propone un sistema que trate el volumen de agua de lavado generado diariamente por las líneas de anodizado.

La figura 4.55 muestra el diagrama de flujos con el balance de materia calculado.

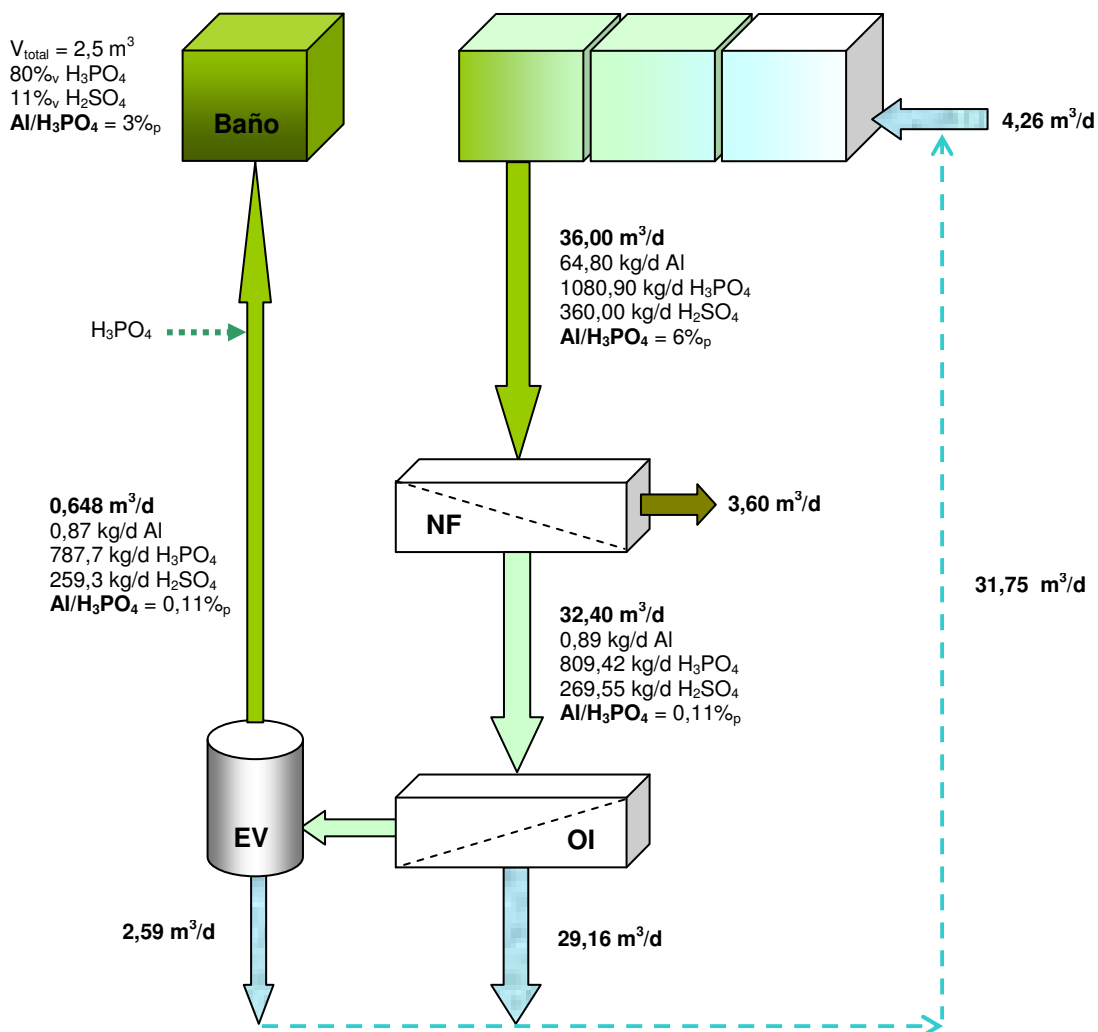


Figura 4.55: Balance de materia del tratamiento para la recuperación del ácido fosfórico en las aguas de lavado en el proceso de anodizado de aluminio

Justificación económica del tratamiento

Gastos:

Módulos de NF y OI:	140.000 € ⁽¹⁾
Evaporador:	122.000 € ⁽²⁾
Gestión de contaminantes:	24.300 €/año ⁽³⁾
Mantenimiento:	5.410 €/año
Operación (NF/OI):	30.600 €/año
Operación (EV):	7.200 €/año

Ingresos

- + Ahorro de materia prima y agua: 125.451,8 €/año
- + Ahorro de gestión de las aguas residuales derivadas del abrillantado: 72.000 €/año

Inversión Total:	262.000 €
Total de Costos Operativos:	67.500 €/año
Ahorro total por recuperación:	197.500 €/año
Período de retorno de la inversión:	2 años

La tabla 4.28 muestra los cálculos realizados.

Tabla 4.28: Cálculos para la justificación económica del tratamiento propuesto

	Gasto y ahorro (€/año)	Cálculo
Operación plantas NF/OI	- 30.600,00	15.300 m ³ /año x 2 €/m ³ ⁽¹⁾
Operación planta Evaporación	- 7.200,00	720 m ³ /año x 10 €/m ³ ⁽²⁾
Gestión de contaminantes	- 24.300,00	810 m ³ /año x 30 €/m ³ ⁽³⁾
Mantenimiento de las plantas	- 5.410,80	1 operario x 360 h/año x 15,03 €/h ⁽⁴⁾
Ahorro en ácido fosfórico	+ 115.203,40	177.236 kg/año x 0,65 €/kg ⁽³⁾
Ahorro en ácido sulfúrico	+ 5.250,00	58.333 kg/año x 0,09 €/kg ⁽³⁾
Ahorro en agua de lavado	+ 4.998,40	7.140,55 m ³ /año x 0,7 €/m ³ ⁽⁴⁾
Ahorro en gestión de contaminantes	+ 72.000,00	7.200 m ³ /año x 10 €/m ³ ⁽⁴⁾
Total:	+ 129.941,00	

⁽¹⁾ fuente: Desarrollos Ecológicos e Industriales S.A.

⁽²⁾ fuente: Condorchem Ibérica S.L.

⁽³⁾ fuente: Empresa X

⁽⁴⁾ fuente: Manual d'Ecogestió N^o6, Departament de Medi Ambient, Generalitat de Catalunya

CAPÍTULO 5: OBSERVACIONES FINALES Y CONCLUSIONES

El objetivo principal de este trabajo de investigación científica ha sido la purificación y concentración del ácido fosfórico proveniente del agua de lavado del proceso de anodizado del aluminio.

Se ha estudiado la separación del aluminio, principal contaminante de las aguas de lavado.

Para ello se analizó la viabilidad de tres técnicas de membrana: la nanofiltración, la electrodiálisis y la ultrafiltración asistida por polímeros.

A continuación se darán unas observaciones finales y conclusiones de cada tecnología.

Nanofiltración

- Se ha encontrado que las membranas de nanofiltración DK de Osmonics y la MPF-34 de Koch permiten una adecuada separación entre el Al^{3+} y los ácidos fosfórico y sulfúrico de las aguas de lavado. Los rechazos promedio (del ensayo de concentración) de Al^{3+} y H_3PO_4 para la membrana MPF-34 son de 99,7% y de 66,9% respectivamente y para la membrana DK de 99,5% y de 32,3% respectivamente.
- Se han desarrollado expresiones para poder estimar adecuadamente los rechazos de Al^{3+} , H_3PO_4 y H_2PO_4^- en función de la composición del alimento con la membrana MPF-34. Se ha visto que estos valores son los intrínsecos de la membrana. Estas expresiones se obtuvieron mediante un estudio fenomenológico debido a que la complejidad del problema no permite hacerlo desde el punto de vista mecanístico.
- Se ha encontrado que la estabilidad de la membrana DK en el medio ácido del alimento es suficiente para asegurar un funcionamiento adecuado a nivel industrial.
- Un tratamiento utilizando la membrana DK permite una recuperación del 73% del ácido fosfórico. En el ácido fosfórico recuperado la relación $\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4$ es de 0,11% en peso mientras que en la disolución alimento inicial era de 6%.
- Se ha realizado un primer estudio para determinar la viabilidad económica e industrial del proceso de recuperación de ácido fosfórico. Se ha visto que trabajando por cargas, con las membranas estudiadas, en modo concentración del rechazo, seguido de un proceso de concentración del ácido recuperado en el permeado mediante OI y evaporación, se recupera el 73% del ácido y se minimiza el residuo. Una recuperación adicional es la del agua proveniente del permeado de la OI y del condensado del evaporador que podrán reutilizarse como agua de proceso.

- Se ha visto que las membranas tanto poliméricas como cerámicas con un PMC de 1000 Da o más no permiten una recuperación adecuada del ácido fosfórico, debido a que el máximo rechazo de Al alcanzado ha sido del 58%.

Electrodiálisis

- Se observa un aumento lineal de la concentración de H_2PO_4^- en el diluido o producto para todas las densidades de corriente estudiadas, indicando que el rendimiento es constante si el volumen se mantiene constante. Se confirma que la transferencia es mayor a mayores intensidades aplicadas.
- Se ha podido comprobar que existe una competencia en la transferencia de aniones, por observación de los rendimientos faradaicos, caracterizada por las altas concentraciones de iones HSO_4^- y SO_4^{2-} presentes en las soluciones alimentadas.
- La membrana Neosepta® AM1 presenta mejores rendimientos faradaicos para la transferencia del ión H_2PO_4^- que la Neosepta® ACM.
- El pH de las muestras industriales (y disoluciones sintéticas) proporciona una baja concentración de iones H_2PO_4^- en el compartimento diluido para ser transportados hacia el compartimento concentrado. Éste fenómeno limita la eficacia del proceso de electrodiálisis.
- Para las condiciones estudiadas y debido a la naturaleza de las disoluciones tratadas la electrodiálisis no permite una recuperación adecuada del ácido fosfórico.

Ultrafiltración Asistida por Polímeros

- Se ha visto que la UFAP no permite separar el Al debido a que no es posible formar complejos Al-Polímero en medios ácidos como el del alimento. La adición de especies que permitan variar el pH de las disoluciones complicaría la recuperación del ácido debido a la presencia de impurezas adicionales.

Recomendaciones

- Aplicar el estudio realizado a las nuevas membranas de NF con PMC más ajustados y elevadas resistencias a los medios ácidos. Posiblemente con estas nuevas membranas se pueda aumentar algo más el grado de recuperación industrial del ácido fosfórico.
- Iniciar un estudio para poder extender los modelos mecanísticos de permeación en las membranas de NF, que hoy en día están restringidos a soluciones muy simples, a sistemas reales como los alimentos tratados en este trabajo. Esto permitiría la deducción de expresiones para determinar los rechazos en condiciones más variadas que las del presente estudio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Introducción

- [1] King, F., Aluminum and Its Alloys, 1st ed., Ellis Horwood, Chichester, UK, 1987.
- [2] Guías para la Prevención de Contaminación: la Industria de Acabados Metálicos, Environmental Protection Agency (EPA), EUA ORD, Octubre 1998.
- [3] Manual de minimización, tratamiento y disposición; Comisión Ambiental Metropolitana, México DF, 1998.
- [4] CEPIS-OPS web site, La Minimización de Residuos en la Industria del acabado de metales, Capítulo 2, <http://www.cepis.ops-oms.org/eswww/fulltext/epa/minimeta/minica02.html>, 1998.
- [5] IHOBE web site, Libro Blanco para la Minimización de Residuos y Emisiones, http://www.ihobe.es/pags/AP/Ap_publicaciones/index.asp?cod=279, 1997.
- [6] Pajujen P., Technical Paper 129: Chemical Recovery Systems for Aluminium Finishers, Workshop on Cleaner Production in the Metal Finishing Industry, Taipei, Taiwan, 1999.
- [7] Fremeaux. P. Procédé Siphos II. SITS 89. XII Salon des traitements et finitions des surfaces. Francia, 1989.
- [8] Brown, C., Recovery of phosphoric acid by Ion Exchange and Evaporation. Light Metals Finishing II, Session G, 1998.
- [9] Dow Technical Paper. DOWEX Ion Exchange Resins: Powerful Chemical Processing Tools. Junio 2002.
- [10] EPA web site, RETEC® Model SCP-6 Separated Cell Purification System (Sept 2001) Verification Report, http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/06_vr_retec_scp6.pdf, 2006.
- [11] Osmonics, Inc., Water Recovery from an Aluminium Can manufacturing Process Using Spiral-Wound Membrane Elements. Technical Paper. 2001.

Capítulo 1

- [12] Seader, J. D., E. Henley, Separation Process Principles, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [13] Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [14] Centre for Waste Disposal Technologies and Recycling web site, <http://www.wasser-zek.de/wasserengl/Membrane-Technology.pdf>, 2003.
- [15] Lonsdale, H.K. The Growth of Membrane Technology, Journal of Membrane Science 10 (1982) pp.81-181
- [16] Petersen, R. J., Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science 83 (1993), pp. 81-150.
- [17] Paulson, D., Jondahl, K., Application of Membrane Technology for the Recovery and Reuse of Water, Osmonics Technical Paper, 2001.
- [18] Centre for Waste Disposal Technologies and Recycling web site, www.wasser-zek.de, Membrane Technology Paper (Desalogics 2003).
- [19] Paulson, D., Membranes, the Finest Filtration, by Introduction to Crossflow Membrane Technology. Filtration News, 1995.

Capítulo 2

- [20] AWWA, Tratamiento del agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones. Capítulo 5 y 9. Primera edición. J. Mallevalle et al. Eds., McGraw-Hill, 1998.
- [21] Schaep, J. y Vandecasteele, C., Evaluating the charge of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 188 (2001), pp. 129-136.
- [22] Tsuru, T., Nakao S, Kimura S., Calculation of ion rejection by extended Nernst-Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 24 (4) (1991), pp. 511-517.
- [23] Wang, X. et al., Electrolyte transport through nanofiltration membranes by the space-charge model and the comparison with Teorell-Meyer-Sievers model, *Journal of Membrane Science* 103 (1995), pp. 117-133.
- [24] Bowen, W. R., H. Mukhtar, Characterization and prediction of separation performance of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 112 (1996), pp. 263-274 .
- [25] Hagemeyer, G., R. Gimbel, Modelling the salt rejections of nanofiltration membranes for ternary mixtures and for single salts at different pH values, *Desalination* 117 (1998), pp. 247-256.
- [26] Peeters, J. M. M. et al., Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions, *Journal of Membrane Science* 145 (1998), pp. 199-209.
- [27] Mohamad, A. W., M. S. Takriff, Predicting flux and rejection of multicomponent salts mixtures in nanofiltration membranes, *Desalination* 157 (2003), pp. 105-111.
- [28] Krishna, R., A unified theory of separation processes based on irreversible thermodynamics, *Chemical Engineering Commun.* 59 (1987), pp.33-64.
- [29] Nunes S. P., K.-V. Peinemann (Eds.), *Membrane Technology in Chemical Industry*, Wiley-Vch, 2001.
- [30] Seader, J. D., E. Henley, *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, New York, 1998, p. 758.
- [31] Sutzkover I. et al., Simple technique for measuring the concentration polarization level in a reverse osmosis system. *Desalination* 131 (1) (2000), pp. 117-127
- [32] Pusch, W., Measurements techniques of transport through membranes, *Desalination* 59 (1986), pp. 105-198.
- [33] Dresner, L., Some remarks on the integration of extended Nernst-Planck equations in the hyperfiltration of multicomponent solutions, *Desalination* 10 (1972), pp. 27-46.
- [34] Spiegler, K. S. y O. Kedem, Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis) criteria for efficient membranes, *Desalination* 1 (1966), pp. 311-326.
- [35] Bontha, J. R., P. N. Pintauro, Water orientation and ion solvation effects during multicomponent salt partitioning in a nafion cation exchange membrane, *Chemical Engineering Science* 49 (1994), pp. 3835-3851.
- [36] Yaroshchuk, A., Non steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion, *Separation and Purification Technology* 22-23 (2001), pp. 143-158
- [37] Bowen W. R., J. Weltfood, Predictive modelling of nanofiltration: membrane specification and process optimisation, *Desalination* 147 (2002), pp. 197-203.
- [38] Lightfoot, E.N., *Transport phenomena of living systems*, John Wiley & Sons, New York, 1974.

- [39] Schäfer, A. I., Fane, A.G., Waite, T.D., Eds., Nanofiltration, Principles and Applications, Elsevier Ltd., Oxford, 2005.
- [40] Osmonics web site, Nanofiltration - 126 Acid Waste, <http://www.osmonics.com/products/Page233.htm>, 1996.
- [41] González, M. P. et al., Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration, *Desalination* 147 (2002), pp. 315-320.
- [42] Ochoa Gómez, J. R., Tecnologías de electromembrana. Principios y aplicaciones. XXIV Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. Libro de resúmenes, p. 68, Barcelona, 2002.
- [43] Ochoa Gómez, J. R.; Electrosíntesis y Electrodiálisis: Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias; Mc Graw-Hill, Madrid, 1996.
- [44] AWWA, Tratamiento del agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones. Capítulo 12. Primera edición. J. Mallevialle et al. Eds., McGraw-Hill, 1998.
- [45] Scott, K; Handbook of Industrial Membranes; Ed. Elsevier, Oxford, 1995.
- [46] Watson, J.; Separation Methods for Waste and Environmental Applications; Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
- [47] AWWA, Tratamiento del agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones. Capítulo 10. Primera edición. J. Mallevialle et al. Eds., McGraw-Hill, 1998.
- [48] Llorens, J., Sabaté, J., Pujolà, M., Viability of the use of polymer-assisted ultrafiltration for continuous water softening, *Separation Science Technology*, 38 (2) (2003), pp. 295-322.
- [49] Brandrup, J. y E. Immergu Eds., Polymer Handbook, 3^o Ed., John Wiley & Sons. New York, 1999.
- [50] Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals: Properties, Production, Uses. Wavelength Publ. Ltd, London, England, 1994.
- [51] Rumeau, M. et al, Separation by coupling ultrafiltration and complexation of metallic species with industrial water soluble polymers, *Journal of Membrane Science* 73 (1992), pp. 313-322.
- [52] Asman, G., Sanli, O., Ultrafiltration of Fe(III) solutions in the presence of poly(vinyl alcohol) using modified poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid) membranes. *Applied Polym. Science* 64 (6) (1997), pp. 1115-1121.
- [53] Sanli, O., Asman, G., Removal of Fe(III) ions from diluted aqueous solution by alginic acid-enhanced ultrafiltration, *Applied Polym. Science* 77 (5) (2000), pp. 1096-1101.
- [54] Mynin, V., Terpugov, G., Purification of waste water from heavy metals by using ceramic membranes and natural polyelectrolytes, *Desalination* 119 (1998), pp. 361-362.
- [55] Cañizares, P., Pérez, A., Camarillo, R., Recovery of heavy metals by means of ultrafiltration with water-soluble polymers: calculation of design parameters, *Desalination* 144 (2002), pp. 279-285.
- [56] Tabatabai, J. F., Scamehorn, S. D., Christian, A., Economic feasibility study of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration for water softening, *Journal of Membrane Science* 30 (1995), pp. 100-193.
- [57] Levenstein, R., Hasson, D., Semiat, R., Utilization of the Donnan effect for improving electrolyte separation with nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 116 (1996), pp. 77-92.

- [58] Nguyen, Q. T., Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration, *Journal of Membrane Science* 165 (2000), pp.159-167.
- [59] Ruey-Shin Juang, Chwei-Huann Chiou. Feasibility of the use of polymer-assisted membrane filtration for brackish water softening. *Journal of Membrane Science* 187 (1–2) (2001), pp. 119–127.
- [60] James Sasaki, K. et al., Polyelectrolyte Ultrafiltration of Multivalent Ions. Removal of Cu^{2+} by Sodium Poly(styrenesulfonate), *Langmuir* 5 (2) (1989), pp. 363-370.
- [61] Korus, I., Bodzek, M., Loska, K., Removal of zinc and nickel ions from aqueous solutions by means of the hybrid complexation–ultrafiltration process, *Separation and Purification Technology* 17 (1999), pp. 111-116.
- [62] Baticle, P. et al., Treatment of nickel containing industrial effluents with a hybrid process comprising of polymer complexation–ultrafiltration–electrolysis, *Separation and Purification Technology* 18 (2000), pp. 195-207.
- [63] Schmuhl, R. Krieg, H., Keizer, K., Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cr}(\text{VI})$ ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies, *Water Research* 27 (2001), pp.1-8.

Capítulo 3

- [64] TAMI Industries, Notice d'utilisation des membranes ceramiques tubulaires Tami Industries CÉRAM INSIDE®, 1998.
- [65] Tokuyama Corporation. Neosepta® Ion-Exchange Membranes. Boletín Comercial. 1999.

Capítulo 4

- [66] Applegate, L., Membrane Separation Processes, *Chemical Engineering* 91 (12) (1984), pp. 64-84.
- [67] Pitzer, K. S. Ed., Activity Coefficient in Electrolyte Solutions, 2^o Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991.
- [68] Van Gauwbergen, D., J Baeyens, C Creemers I., Modelling osmotic pressures for aqueous solutions for 2-1 and 2-2 electrolytes, *Desalination* 109 (1997), pp. 57-65.
- [69] Van der Bruggen, B. et al., Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry, *Separation Purification Technology* 22-23 (2001), pp. 519-528.
- [70] Manis A., Soldenhoff, K., Jusuf, E., Lucien, F., Separation of copper from sulphuric acid by nanofiltration, The Fifth International Membrane Science & Technology Conference IMSTEC'03, 10-14.11.2003, Sydney, Australia.
- [71] Tanninen J., Mänttari, M., Nyström, M., Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions, *Desalination* 189 (2006), pp. 92-96.
- [72] Nyström, M., J. Tanninen y M. Mänttari, Separation of metal sulphates and nitrates from their acids using nanofiltration, *An International Newsletter, Membrane Technology* 117 (2000), pp. 5-9.
- [73] Platt S., Nyström, M., Bottino, A., Capannelli, G., Stability of NF membranes under extreme acidic conditions, *Journal of Membrane Science* 239 (1) (2004), pp. 91-103.

Anexos

- [74] Inczedy, J., Analytical Applications of Complex Equilibria, Ellis Horwood Ltd., John Wiley & Sons, Budapest, 1976.
- [75] Freiser, H, Fernando, Q., Ionic Equilibria in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New York, 1979
- [76] Burgess, J., Ions in solution: Basic Principles of Chemical Interactions, Ellis Horwood Ltd., 1988.
- [77] Zemaitis, Jr. et al., Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics. Theory and Applications. AIChE, New York, 1986.

BIBLIOGRAFÍA ADICIONAL

- Amy, G. L., Collins, M., Kuo, J. y King, P., Comparing Gel Permeation Chromatography and Ultrafiltration for the Molecular Weight Characterization of Aquatic Organic Matter, Journal of American Water Works Association 79 (6) (1987), pp. 43-49
- Baker, R. W., Membrane Technology and Applications, McGraw Hill, New York, 2000.
- Cheryan, M., Ultrafiltration Handbook. Technomic Publishing Co., Lancaster, PA, 1986.
- Donnan, F. G., Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology. Journal of Membrane Science 66 (1995), pp. 45-55.
- Fane, A. G., Ultrafiltration: factors influencing flux and rejection. Progress in Filtration and Separation 4 (1986), pp. 101-179.
- Ferry, J. D., Statistical Evaluation of Sieve Constants in Ultrafiltration, Journal of General Physiology 20 (1936), pp. 95-104.
- Hartinger, L., Handbook of Effluent Treatment and Recycling for the Metal Finishing Industry, 2^o Edition, Finishing Publications Ltd., UK, 1994.
- Noble, R. D., Membrane Separations Technology - Principles and Applications, Elsevier, The Netherlands, 1995.
- Porter, M. C., Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Develop. 11 (3) (1972), pp. 234-248.
- Rautenbach, R. y Albecht, R., Membrane Processes, John Wiley & Sons, Chichester, England, 1989.

ANEXOS

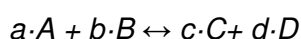
ANEXO 1: Cálculo de la composición iónica. Programación en Matemática v5.2

A1.1 Fuerza iónica y constantes de equilibrio

El efecto combinado de las cargas de los iones de una disolución y sus concentraciones se expresa mediante la fuerza iónica de la disolución, la cual se define según la ecuación A1.1 [74].

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2 \quad \text{A1.1}$$

Dado el equilibrio iónico:



La constante de equilibrio K se puede expresar en función de la fuerza iónica de la disolución de la siguiente forma:

$$\text{Log } K = \text{Log } K_c - \text{Log } Q_\gamma ; \text{ o bien}$$

$$pK = pK_c + \text{Log } Q_\gamma \quad \text{A1.2}$$

donde:
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{A1.3}$$

Q_γ es el factor del coeficiente de actividad que combina los coeficientes de actividad individuales de los iones del equilibrio.

$$\text{Log } Q_\gamma = 0,51 \left(c \cdot z_C^2 + d \cdot z_D^2 - a \cdot z_A^2 - b \cdot z_B^2 \right) \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + I^{\frac{1}{2}}} \quad \text{A1.4}$$

La fuerza iónica que interviene en la expresión se calcula a partir del balance de materia de todos los iones presentes en la disolución, y no únicamente a partir de aquellos que intervienen en el equilibrio.

A1.2 Análisis teórico

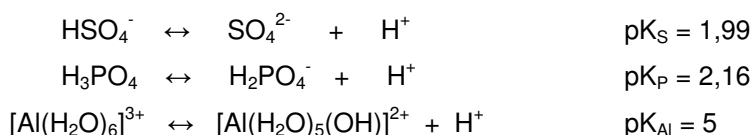
Las especies contenidas en las disoluciones vienen determinadas por el pH y el pK de los equilibrios iónicos.

En la tabla A1.1 se presentan los valores de pK bibliográficos para las especies con las que se prepararon las muestras a tratar.

Tabla A1.1: Valores de pK para las especies estudiadas [75,76,77]

<i>Especie</i>	<i>pK₁</i>	<i>pK₂</i>	<i>pK₃</i>
H ₂ SO ₄	< 0	1,99	
H ₃ PO ₄	2,16	7,21	12,32
Al	5		
H ₂ O	14		

Como las disoluciones tratadas tienen pH comprendidos entre 0,5 y 2, los equilibrios considerados son:



El ácido fosfórico se puede encontrar en una disolución ácida formando diversas especies (H₃PO₄, H₂PO₄⁻, H₆P₂O₈, H₅P₂O₈⁻), las cuales en presencia de aluminio pueden dar lugar a la formación de complejos (Al(H₃PO₄)³⁺, Al(H₂PO₄)²⁺, Al(H₂PO₄)²⁺...)

La química de estas disoluciones es compleja, y no se conocen con exactitud las constantes de formación de estos complejos. Es por esto que este trabajo prescinde de ellos y se basa únicamente en la química iónica más sencilla.

Por otro lado, el ión Al³⁺ (que en solución acuosa se coordinaría con 6 moléculas de agua) presenta hidrólisis ácida, es decir, en solución acuosa se coordina con aniones hidróxido con la consecuente liberación de protones. El valor de pH de las muestras nos indica que el aluminio se encontrará mayoritariamente en forma de catión Al³⁺.

A1.3 Sistemas de ecuaciones

Se ha determinado la composición iónica de las soluciones de permeado y concentrado de las muestras tratadas con todas las tecnologías de membrana.

Para obtener los iones se resolvieron simultáneamente los siguientes sistemas de ecuaciones:

- los balances de materia

$$S_{total} = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] \quad A1.5$$

$$P_{total} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] \quad A1.6$$

$$Al_{total} = [Al^{3+}] + [Al(OH)^{2+}] \quad A1.7$$

- las constantes de equilibrio (tomadas de la bibliografía)

$$K_S = \frac{[SO_4^{2-}][H^+]}{[HSO_4^-]} \quad A1.8$$

$$K_P = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} \quad A1.9$$

$$K_{Al} = \frac{[Al(OH)^{2+}][H^+]}{[Al^{3+}]} \quad A1.10$$

$$K_w = [OH^-][H^+] \quad A1.11$$

- la condición de electroneutralidad

$$[H^+] - [HSO_4^-] - 2 \cdot [SO_4^{2-}] - [OH^-] = 0 \quad A1.12$$

$$[H^+] - [H_2PO_4^-] - [OH^-] = 0 \quad A1.13$$

$$[H^+] + 3 \cdot [Al^{3+}] + 2 \cdot [Al(OH)^{2+}] - [HSO_4^-] - 2 \cdot [SO_4^{2-}] - [OH^-] = 0 \quad A1.14$$

$$[H^+] + 3 \cdot [Al^{3+}] + 2 \cdot [Al(OH)^{2+}] - [H_2PO_4^-] - [NO_3^-] - [OH^-] = 0 \quad A1.15$$

- la fuerza iónica de la solución

$$I = \frac{1}{2} \cdot (4 \cdot [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [H^+] + [OH^-]) \quad A1.16$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot ([H_2PO_4^-] + [H^+] + [OH^-]) \quad A1.17$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot (9 \cdot [Al^{3+}] + 4 \cdot [Al(OH)^{2+}] + 4 \cdot [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [H^+] + [OH^-]) \quad A1.18$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot (9 \cdot [Al^{3+}] + 4 \cdot [Al(OH)^{2+}] + [H_2PO_4^-] + [NO_3^-] + [H^+] + [OH^-]) \quad A1.19$$

- las constantes de equilibrio corregidas por la fuerza iónica de la solución

$$pK_{SC} = -\log\left(\frac{[SO_4^{2-}][H^+]}{[HSO_4^-]}\right) = pK_S - \frac{2I^{\frac{1}{2}}}{1+I^{\frac{1}{2}}} \quad A1.20$$

$$pK_{PC} = -\log\left(\frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]}\right) = pK_P - \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1+I^{\frac{1}{2}}} \quad A1.21$$

$$pK_{AIC} = -\log\left(\frac{[Al(OH)^{2+}][H^+]}{[Al^{3+}]}\right) = pK_{Al} + \frac{2,04I^{\frac{1}{2}}}{1+I^{\frac{1}{2}}} \quad A1.22$$

Se realizó un programa en Mathematica® v.5.2 que resuelve cada sistema de ecuaciones de acuerdo a la composición de la disolución tratada.

En la figura A1.1 se reproduce el diagrama de flujo general para la resolución de los sistemas de ecuaciones mediante este programa.

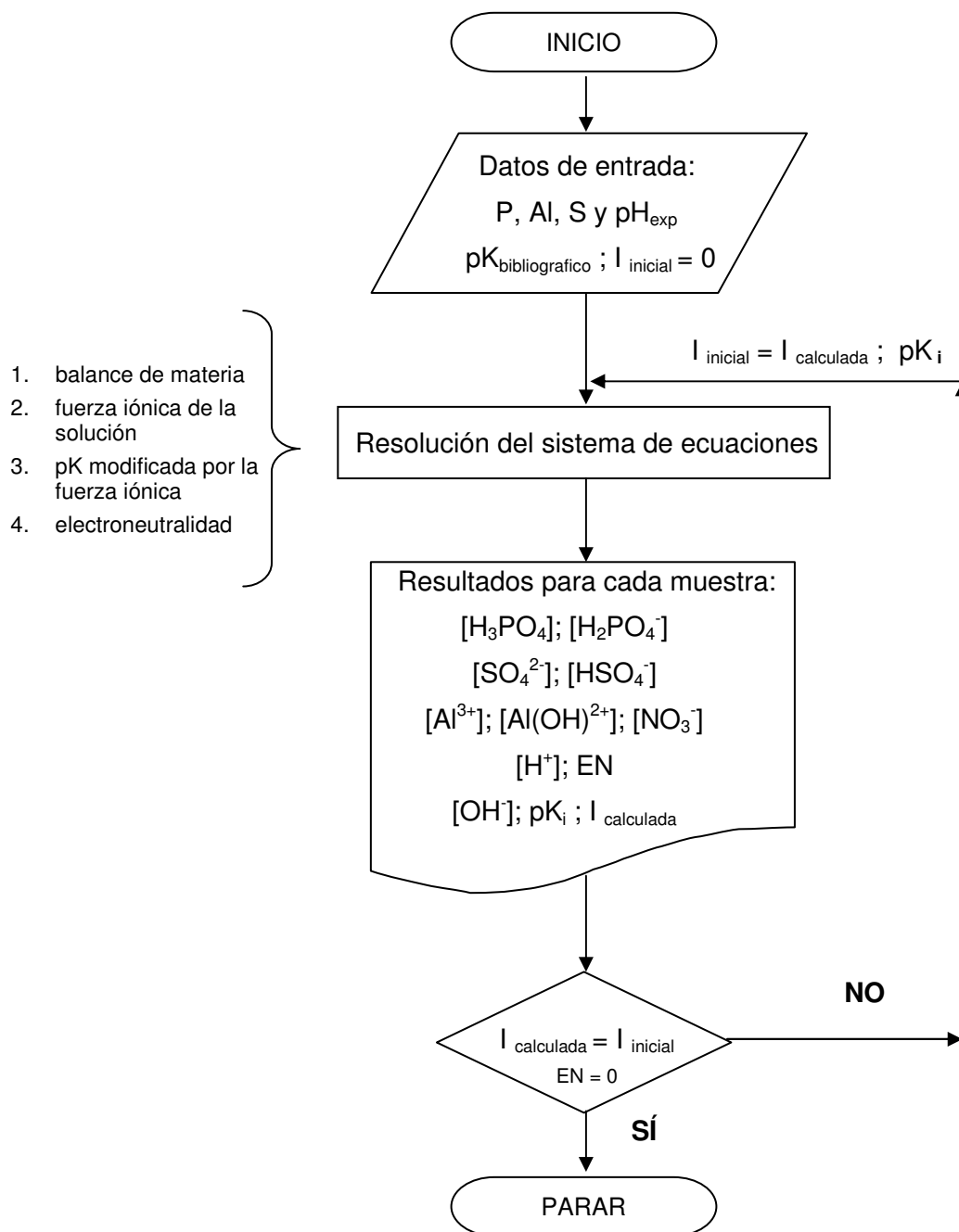


Figura A1.1: Diagrama de flujo del programa para la determinación de especies iónicas en las disoluciones de concentrado y permeado

A continuación se presentan los programas resueltos siguiendo la clasificación de las muestras alimentadas a cada membrana y tecnología.


```

"Maestra MFF34-1 rechazado"
Clear[p, pH, pW, W, pP, Pp, FI, pPpi, pi, hpi, hi, xpi, zI, EN];
p = 0.014;
pH = 2.131;
pW = 14; W = 10^(-14);
pP = 2.16; Pp = 10^(-2.16);
FI = 0;
Do[
  pPpi = pP -  $\frac{pP^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ;
  pi = xpi /. Solve[pPpi == -Log[10,  $\frac{(P - xpi) * 10^(-pH)}{xpi}$ ], {xpi}][[1]];
  hpi = p - pi;
  hi = 10^(-pH);
  zI = 0.5 (hpi + hi +  $\frac{pW}{hi}$ );
  EN = hi - hpi -  $\frac{pW}{hi}$ ;
  FI = zI;
  Print["KZPO4 = ", hpi, " KZPO4 = ", pi, " H = ", hi, " zI = ", zI, " pP i = ", pPpi, " EN = ", EN];
, {6}]

KZPO4 = 0.00476637 KZPO4 = 0.00723363 H = 0.00739605 zI = 0.00709121 pP i = 2.16 EN = 0.00629678
KZPO4 = 0.00739141 KZPO4 = 0.00660855 H = 0.00739605 zI = 0.00733372 pP i = 2.08238 EN = 4.6437*10^-4
KZPO4 = 0.00740394 KZPO4 = 0.00659606 H = 0.00739605 zI = 0.0074 pP i = 2.08082 EN = -7.88891*10^-4
KZPO4 = 0.00740419 KZPO4 = 0.00659581 H = 0.00739605 zI = 0.00740012 pP i = 2.08079 EN = -8.13701*10^-4
KZPO4 = 0.00740419 KZPO4 = 0.00659581 H = 0.00739605 zI = 0.00740012 pP i = 2.08079 EN = -8.14192*10^-4
KZPO4 = 0.00740419 KZPO4 = 0.00659581 H = 0.00739605 zI = 0.00740012 pP i = 2.08079 EN = -8.14202*10^-4

```

```

"Maestra MFF34-1 permeado"
Clear[p, pH, pW, W, pP, Pp, FI, pPpi, pi, hpi, hi, xpi, zI, EN];
p = 0.011;
pH = 2.205;
pW = 14; W = 10^(-14);
pP = 2.16; Pp = 10^(-2.16);
FI = 0;
Do[
  pPpi = pP -  $\frac{pP^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ;
  pi = xpi /. Solve[pPpi == -Log[10,  $\frac{(P - xpi) * 10^(-pH)}{xpi}$ ], {xpi}][[1]];
  hpi = p - pi;
  hi = 10^(-pH);
  zI = 0.5 (hpi + hi +  $\frac{pW}{hi}$ );
  EN = hi - hpi -  $\frac{pW}{hi}$ ;
  FI = zI;
  Print["KZPO4 = ", hpi, " KZPO4 = ", pi, " H = ", hi, " zI = ", zI, " pP i = ", pPpi, " EN = ", EN];
, {6}]

KZPO4 = 0.00579469 KZPO4 = 0.00521531 H = 0.00623735 zI = 0.00601102 pP i = 2.16 EN = 0.006452658
KZPO4 = 0.00623611 KZPO4 = 0.00476389 H = 0.00623735 zI = 0.00623673 pP i = 2.08605 EN = 1.23706*10^-4
KZPO4 = 0.00624382 KZPO4 = 0.00475618 H = 0.00623735 zI = 0.00624059 pP i = 2.08681 EN = -6.47556*10^-4
KZPO4 = 0.00624396 KZPO4 = 0.00475604 H = 0.00623735 zI = 0.00624065 pP i = 2.08679 EN = -6.60591*10^-4
KZPO4 = 0.00624396 KZPO4 = 0.00475604 H = 0.00623735 zI = 0.00624065 pP i = 2.08679 EN = -6.60811*10^-4
KZPO4 = 0.00624396 KZPO4 = 0.00475604 H = 0.00623735 zI = 0.00624065 pP i = 2.08679 EN = -6.60815*10^-4

```



```

"Maestra MWF34-2 rechazado"
Clear[p, pH, pRw, Rw, pPp, Pp, FI, pPpi, pi, hpi, hi, xpi, zI, EN];
p = 0.88;
pH = 1.01445;
pRw = 14; Rw = 10^(-14);
pPp = 2.16; Pp = 10^(-2.16);
FI = 0;

Do[
  pPpi = pPp -  $\frac{Pp^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ;
  pi = xpi /. Solve[pPpi == -Log[10,  $\frac{(P - xpi) + 10^(-pH)}{xpi}$ ], {xpi}][[1]];
  hpi = p - pi;
  hi = 10^(-pH);
  zI = 0.5 (hpi + hi +  $\frac{Rw}{hi}$ );
  EN = hi - hpi -  $\frac{Rw}{hi}$ ;
  FI = zI;
  Print["H2PO4- = ", hpi, " H3PO4 = ", pi, " H+ = ", hi, " zI = ", zI, " pPp i = ", pPp, " pPpi = ", pPpi, " EN = ", EN];
  . (6)]

H2PO4- = 0.0587396 H3PO4 = 0.82126 H+ = 0.0967275 zI = 0.0777335 pPp i = 2.16 EN = 0.0379679
H2PO4- = 0.0525929 H3PO4 = 0.787007 H+ = 0.0967275 zI = 0.0948602 pPp i = 1.94198 EN = 0.00373456
H2PO4- = 0.0563877 H3PO4 = 0.783612 H+ = 0.0967275 zI = 0.0965576 pPp i = 1.92453 EN = 0.000339797
H2PO4- = 0.0967044 H3PO4 = 0.783296 H+ = 0.0967275 zI = 0.096716 pPp i = 1.92293 EN = 0.0000231057
H2PO4- = 0.0967338 H3PO4 = 0.783266 H+ = 0.0967275 zI = 0.0967306 pPp i = 1.92278 EN = -6.27437*10^-4
H2PO4- = 0.0967365 H3PO4 = 0.783263 H+ = 0.0967275 zI = 0.096732 pPp i = 1.92277 EN = -8.59861*10^-4

```

```

"Maestra MWF34-2 permeado"
Clear[p, pH, pRw, Rw, pPp, Pp, FI, pPpi, pi, hpi, hi, xpi, zI, EN];
p = 0.765;
pH = 1.0501;
pRw = 14; Rw = 10^(-14);
pPp = 2.16; Pp = 10^(-2.16);
FI = 0;

Do[
  pPpi = pPp -  $\frac{Pp^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ;
  pi = xpi /. Solve[pPpi == -Log[10,  $\frac{(P - xpi) + 10^(-pH)}{xpi}$ ], {xpi}][[1]];
  hpi = p - pi;
  hi = 10^(-pH);
  zI = 0.5 (hpi + hi +  $\frac{Rw}{hi}$ );
  EN = hi - hpi -  $\frac{Rw}{hi}$ ;
  FI = zI;
  Print["H2PO4- = ", hpi, " H3PO4 = ", pi, " H+ = ", hi, " zI = ", zI, " pPp i = ", pPp, " pPpi = ", pPpi, " EN = ", EN];
  . (6)]

H2PO4- = 0.0551171 H3PO4 = 0.708883 H+ = 0.0891046 zI = 0.0721109 pPp i = 2.16 EN = 0.0339874
H2PO4- = 0.0858525 H3PO4 = 0.679147 H+ = 0.0891046 zI = 0.0874785 pPp i = 1.94831 EN = 0.00325207
H2PO4- = 0.0888034 H3PO4 = 0.676197 H+ = 0.0891046 zI = 0.088954 pPp i = 1.93174 EN = 0.000301151
H2PO4- = 0.0890706 H3PO4 = 0.675529 H+ = 0.0891046 zI = 0.0890876 pPp i = 1.93027 EN = 0.0000339341
H2PO4- = 0.0890947 H3PO4 = 0.675905 H+ = 0.0891046 zI = 0.0890996 pPp i = 1.93013 EN = 9.86239*10^-8
H2PO4- = 0.0890969 H3PO4 = 0.675503 H+ = 0.0891046 zI = 0.0891007 pPp i = 1.93012 EN = 7.69495*10^-8

```

```

"Matriz M274-3 reducida"
Clear[p, al, pR, pW, W, pQ, Q, pK1, K1, FI, pQ1, pK11, pt, lpt, ht, qpt, al31, ml31, al21, ml21, ml, cf, W];
p = 0.061;
al = 0.036;
pR = 1.001;
pW = 14; W = 10^(-14);
pQ = 2.16; Q = 10^(-2.16);
pK1 = 5; K1 = 10^(-5);
FI = 0;
Do[
  pQ1 = pQ -  $\frac{pW^2}{1 - pW^2}$ ;
  pt = qpt /. Solve[pQ1 = -Log[10,  $\frac{(p - pR) \cdot 10^*( - pR)}{qpt}$ ], {qpt}][[1]];
  lpt = p - pt;
  pK11 = pK1 -  $\frac{2.04 pW^2}{1 - pW^2}$ ;
  al31 = ml31 /. Solve[pK11 = -Log[10,  $\frac{(al - ml31) \cdot 10^*( - pR)}{ml31}$ ], {ml31}][[1]];
  al21 = al - al31;
  ht = 10^*( - pR);
  cf = 0.5 (lpt + ht -  $\frac{W}{ht}$  - 3*2*al31 - 2*2*al21 - ml);
  ml = ht + 3*al31 - 2*al21 - lpt -  $\frac{W}{ht}$ ;
  ml = ht + 3*al31 - 2*al21 - lpt -  $\frac{W}{ht}$  - ml;
  FI = cf;
  Print["M274 = ", lpt, " H274 = ", pt, " W = ", ht, " Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21,
  " ml = ", ml];
  Print[" cf = ", cf, " pQ 1 = ", pQ1, " pK11 = ", pK11, " W = ", W];
, {k}]

M274 = 1.000949 M274 = 0.040061 W = 0.000004 Al3 = 1.000977 Al 2 = 0.00017091 ml = 0.0014
cf = 0.229131 pQ 1 = 2.14 pK11 = 5 W = 0.
M274 = 0.002039 M274 = 0.000960 W = 0.000004 Al3 = 1.000978 Al 2 = 0.00014494 ml = 0.000247
cf = 0.224377 pQ 1 = 1.8343 pK11 = 4.8044 W = 0.
M274 = 0.001020 M274 = 0.000979 W = 0.000004 Al3 = 1.000974 Al 2 = 0.00013996 ml = 0.000088
cf = 0.220149 pQ 1 = 1.8205 pK11 = 4.8048 W = 0.
M274 = 0.001020 M274 = 0.000979 W = 0.000004 Al3 = 1.000974 Al 2 = 0.00014404 ml = 0.000129
cf = 0.227743 pQ 1 = 1.8343 pK11 = 4.8048 W = 0.
M274 = 0.001077 M274 = 0.000922 W = 0.000004 Al3 = 1.000978 Al 2 = 0.00014402 ml = 0.000204
cf = 0.220018 pQ 1 = 1.8344 pK11 = 4.8097 W = 0.
M274 = 0.001020 M274 = 0.000979 W = 0.000004 Al3 = 1.000974 Al 2 = 0.00014403 ml = 0.000129
cf = 0.2201 pQ 1 = 1.8343 pK11 = 4.8090 W = 0.

```

```

"Matriz M274-3 permeada"
Clear[p, al, pR, pW, W, pQ, Q, pK1, K1, FI, pQ1, pK11, pt, lpt, ht, qpt, al31, ml31, al21, ml, cf, W];
p = 0.019;
al = 0.0029;
pR = 2.1;
pW = 14; W = 10^(-14);
pQ = 2.16; Q = 10^(-2.16);
pK1 = 5; K1 = 10^(-5);
FI = 0;
Do[
  pQ1 = pQ -  $\frac{pW^2}{1 - pW^2}$ ;
  pt = qpt /. Solve[pQ1 = -Log[10,  $\frac{(p - pR) \cdot 10^*( - pR)}{qpt}$ ], {qpt}][[1]];
  lpt = p - pt;
  pK11 = pK1 -  $\frac{2.04 pW^2}{1 - pW^2}$ ;
  al31 = ml31 /. Solve[pK11 = -Log[10,  $\frac{(al - ml31) \cdot 10^*( - pR)}{ml31}$ ], {ml31}][[1]];
  al21 = al - al31;
  ht = 10^*( - pR);
  cf = 0.5 (lpt + ht -  $\frac{W}{ht}$  - 3*2*al31 - 2*2*al21 - ml);
  ml = ht + 3*al31 - 2*al21 - lpt -  $\frac{W}{ht}$ ;
  ml = ht + 3*al31 - 2*al21 - lpt -  $\frac{W}{ht}$  - ml;
  FI = cf;
  Print["M274 = ", lpt, " H274 = ", pt, " W = ", ht, " Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21,
  " ml = ", ml];
  Print[" cf = ", cf, " pQ 1 = ", pQ1, " pK11 = ", pK11, " W = ", W];
, {k}]

M274 = 0.0009401 M274 = 0.0010599 W = 0.000004 Al3 = 0.0019729 Al 2 = 2.7402 * 10^(-6) ml = 0.0040971
cf = 0.021138 pQ 1 = 2.14 pK11 = 5 W = 0.
M274 = 0.001020 M274 = 0.000979 W = 0.000004 Al3 = 0.0019499 Al 2 = 3.0164 * 10^(-6) ml = 0.0040171
cf = 0.021022 pQ 1 = 2.0207 pK11 = 4.74107 W = 0.
M274 = 0.0010499 M274 = 0.0009500 W = 0.000004 Al3 = 0.0019499 Al 2 = 4.0882 * 10^(-6) ml = 0.0040202
cf = 0.021378 pQ 1 = 2.0209 pK11 = 4.73743 W = 0.
M274 = 0.0010204 M274 = 0.0009795 W = 0.000004 Al3 = 0.0019499 Al 2 = 3.0162 * 10^(-6) ml = 0.0040174
cf = 0.021138 pQ 1 = 2.0207 pK11 = 4.74108 W = 0.
M274 = 0.0010201 M274 = 0.0009798 W = 0.000004 Al3 = 0.0019499 Al 2 = 3.0163 * 10^(-6) ml = 0.0040201
cf = 0.021129 pQ 1 = 2.0202 pK11 = 4.74116 W = 0.
M274 = 0.0010201 M274 = 0.0009798 W = 0.000004 Al3 = 0.0019499 Al 2 = 3.0162 * 10^(-6) ml = 0.0040174
cf = 0.021129 pQ 1 = 2.0209 pK11 = 4.7411 W = 0.

```

```

"Matriz MVT34-4 rechaach"
Clear[p, al, p0, p0w, Hw, p0p, p0al, H0l, FT, p0pt, p0a1, pt, lpt, hl, rpt, al3h, ml3h, al2h, no3, z1, H0];
p = 0.317;
al = 0.045;
p0 = 0.72;
p0w = 14; Hw = 10^(-14);
p0p = 2.16; H0 = 10^(-2.16);
p0al = 5; H0l = 10^(-5);
FT = 0;
Do[
  p0pt = p0p *  $\frac{p^{al}}{1 + p^{al}}$ ;
  pt = rpt /. Solve[p0pt = -Log[10,  $\frac{(p - p0l) + 10^*( - p0)}{p0}$ ], {rpt}] [[1]];
  lpt = p - pt;
  p0a1 = p0al *  $\frac{2.04 p^{al}}{1 + p^{al}}$ ;
  al3h = ml3h /. Solve[p0a1 = -Log[10,  $\frac{(al - ml3h) + 10^*( - p0)}{ml3h}$ ], {ml3h}] [[1]];
  al2h = al - al3h;
  hl = 10^*( - p0);
  z1 = 0.5 (lpt + hl *  $\frac{Hw}{hl}$  + 3^2 al3h + 2^2 al2h + no3);
  no3 = hl + 3 al3h + 2 al2h - lpt *  $\frac{Hw}{hl}$ ;
  H0 = hl + 3 al3h + 2 al2h - lpt *  $\frac{Hw}{hl}$  + no3;
  FT = z1;
  Print["MVT34 = ", lpt, " HVT34 = ", pt, " H = ", hl, " Al3 = ", al3h, " Al 2 = ", al2h,
    " no3 = ", no3];
  Print[" z1 = ", z1, " p0p = ", p0p, " p0al = ", p0al, " H0 = ", H0];
, {6}]

MVT34 = 0.3111063 HVT34 = 0.038394 H = 0.190846 Al3 = 0.0449941 Al 2 = 2.26131 * 10^-2 no3 = 0.124427
z1 = 0.460393 p0p = 2.16 p0al = 5 H0 = 0.
MVT34 = 0.3287568 HVT34 = 0.290248 H = 0.190846 Al3 = 0.0449941 Al 2 = 0.0000187682 no3 = 0.128794
z1 = 0.460393 p0p = 1.78872 p0al = 4.17817 H0 = 0.
MVT34 = 0.3289898 HVT34 = 0.290152 H = 0.190846 Al3 = 0.0449941 Al 2 = 0.0000189098 no3 = 0.128682
z1 = 0.460393 p0p = 1.78177 p0al = 4.17114 H0 = 0.
MVT34 = 0.3287567 HVT34 = 0.290248 H = 0.190846 Al3 = 0.0449941 Al 2 = 0.0000187682 no3 = 0.128794
z1 = 0.4603942 p0p = 1.78872 p0al = 4.17817 H0 = 0.
MVT34 = 0.3287561 HVT34 = 0.290247 H = 0.190846 Al3 = 0.0449941 Al 2 = 0.0000187682 no3 = 0.128797
z1 = 0.460393 p0p = 1.78878 p0al = 4.17819 H0 = 0.
MVT34 = 0.3287529 HVT34 = 0.290248 H = 0.190846 Al3 = 0.0449941 Al 2 = 0.0000187678 no3 = 0.128794
z1 = 0.460399 p0p = 1.78878 p0al = 4.1781 H0 = 0.

```

```

"Matriz MVT34-4 pemeach"
Clear[p, al, p0, p0w, Hw, p0p, p0al, H0l, FT, p0pt, p0a1, pt, lpt, hl, rpt, al3h, ml3h, al2h, no3, z1, H0];
p = 0.114;
al = 0.0033;
p0 = 0.75;
p0w = 14; Hw = 10^(-14);
p0p = 2.16; H0 = 10^(-2.16);
p0al = 5; H0l = 10^(-5);
FT = 0;
Do[
  p0pt = p0p *  $\frac{p^{al}}{1 + p^{al}}$ ;
  pt = rpt /. Solve[p0pt = -Log[10,  $\frac{(p - p0l) + 10^*( - p0)}{p0}$ ], {rpt}] [[1]];
  lpt = p - pt;
  p0a1 = p0al *  $\frac{2.04 p^{al}}{1 + p^{al}}$ ;
  al3h = ml3h /. Solve[p0a1 = -Log[10,  $\frac{(al - ml3h) + 10^*( - p0)}{ml3h}$ ], {ml3h}] [[1]];
  al2h = al - al3h;
  hl = 10^*( - p0);
  z1 = 0.5 (lpt + hl *  $\frac{Hw}{hl}$  + 3^2 al3h + 2^2 al2h + no3);
  no3 = hl + 3 al3h + 2 al2h - lpt *  $\frac{Hw}{hl}$ ;
  H0 = hl + 3 al3h + 2 al2h - lpt *  $\frac{Hw}{hl}$  + no3;
  FT = z1;
  Print["MVT34 = ", lpt, " HVT34 = ", pt, " H = ", hl, " Al3 = ", al3h, " Al 2 = ", al2h,
    " no3 = ", no3];
  Print[" z1 = ", z1, " p0p = ", p0p, " p0al = ", p0al, " H0 = ", H0];
, {6}]

MVT34 = 0.00496393 HVT34 = 0.111388 H = 0.177623 Al3 = 0.00029901 Al 2 = 1.93842 * 10^-7 no3 = 0.182284
z1 = 0.197627 p0p = 2.16 p0al = 5 H0 = 0.
MVT34 = 0.0049917 HVT34 = 0.137928 H = 0.177623 Al3 = 0.00029901 Al 2 = 1.87426 * 10^-7 no3 = 0.179032
z1 = 0.197622 p0p = 1.18228 p0al = 4.3722 H0 = 0.
MVT34 = 0.0051189 HVT34 = 0.137468 H = 0.177623 Al3 = 0.00029901 Al 2 = 7.91881 * 10^-7 no3 = 0.179022
z1 = 0.197636 p0p = 1.18114 p0al = 4.36993 H0 = 0.
MVT34 = 0.0049928 HVT34 = 0.137928 H = 0.177623 Al3 = 0.00029901 Al 2 = 1.87461 * 10^-7 no3 = 0.179032
z1 = 0.197624 p0p = 1.18228 p0al = 4.37219 H0 = 0.
MVT34 = 0.0049904 HVT34 = 0.137928 H = 0.177623 Al3 = 0.00029901 Al 2 = 7.87461 * 10^-7 no3 = 0.179032
z1 = 0.197629 p0p = 1.18228 p0al = 4.37221 H0 = 0.
MVT34 = 0.0049914 HVT34 = 0.137928 H = 0.177623 Al3 = 0.00029901 Al 2 = 7.8742 * 10^-7 no3 = 0.179032
z1 = 0.197624 p0p = 1.18228 p0al = 4.3722 H0 = 0.

```

```

"Maszta MY24-5 mchazak"
Clear[p, al, pR, pW, Kw, pQ, pK, pKd, Kd, FT, pQd, pKd1, p, lpt, hi, rpt, al3, ml3, al2, m0, cf, E0]
p = 0.174;
al = 0.113;
pR = 1.62;
pW = 14; Kw = 10^(-14);
pQ = 2.16; pQ = 10^(-2.16);
pKd = 5; Kd = 10^(-5);
FT = 0;
Do[
  pQd = pQ -  $\frac{pQ^2}{1 + pQ^2}$ ;
  p1 = rpt /. Solve[pQd == -Log[10,  $\frac{(p - rpt) + 10^*(p - pQd)}{pQ}$ ], {rpt}][[1]];
  lpt = p - p1;
  pKd1 = pKd -  $\frac{2.04 pQ^2}{1 + pQ^2}$ ;
  al3 = ml3 /. Solve[pKd1 == -Log[10,  $\frac{(al - ml3) + 10^*(p - pQd)}{ml3}$ ], {ml3}][[1]];
  al2 = al - al3;
  hi = 10^(-pR);
  cf = 0.5 (lpt + hi -  $\frac{Kw}{hi}$  + 2^2 al3 + 2^2 al2 + m0);
  m0 = hi + 3 al3 + 2 al2 - lpt -  $\frac{Kw}{hi}$ ;
  E0 = hi + 3 al3 + 2 al2 - lpt -  $\frac{Kw}{hi}$  - m0;
  FT = cf;
  Print["HPO4 = ", lpt, " HPO4 = ", p1, " E = ", hi, " Al3 = ", al3, " Al 2+ = ", al2,
    " m0 = ", m0];
  Print[" cf = ", cf, " pQ = ", pQ, " pKd1 = ", pKd1, " E0 = ", E0];
  {0}
  HPO4 = 0.039431 HPO4 = 0.13051 E = 0.023803 Al3 = 0.112801 Al 2+ = 0.00047064 m0 = 0.223842
  cf = 0.501847 pQ = 2.16 pKd1 = 3 E0 = 0.
  HPO4 = 0.079898 HPO4 = 0.094014 E = 0.023803 Al3 = 0.112801 Al 2+ = 0.00039848 m0 = 0.20399
  cf = 0.720791 pQ = 1.70416 pKd1 = 4.07028 E0 = 0.
  HPO4 = 0.079247 HPO4 = 0.090713 E = 0.023803 Al3 = 0.112801 Al 2+ = 0.00040709 m0 = 0.20396
  cf = 0.700939 pQ = 1.70003 pKd1 = 4.0823 E0 = 0.
  HPO4 = 0.079327 HPO4 = 0.094173 E = 0.023803 Al3 = 0.112801 Al 2+ = 0.00039918 m0 = 0.204004
  cf = 0.700414 pQ = 1.7043 pKd1 = 4.07037 E0 = 0.
  HPO4 = 0.079377 HPO4 = 0.094213 E = 0.023803 Al3 = 0.112801 Al 2+ = 0.00039873 m0 = 0.204011
  cf = 0.700708 pQ = 1.70436 pKd1 = 4.07049 E0 = 0.
  HPO4 = 0.07933 HPO4 = 0.0942 E = 0.023803 Al3 = 0.112801 Al 2+ = 0.00039913 m0 = 0.204004
  cf = 0.700792 pQ = 1.70433 pKd1 = 4.07049 E0 = 0.

```

```

"Maszta MY24-5 pemowak"
Clear[p, al, pR, pW, Kw, pQ, pK, pKd, Kd, FT, pQd, pKd1, p, lpt, hi, rpt, al3, ml3, al2, m0, cf, E0]
p = 0.037;
al = 0.0123;
pR = 2.1;
pW = 14; Kw = 10^(-14);
pQ = 2.16; pQ = 10^(-2.16);
pKd = 5; Kd = 10^(-5);
FT = 0;
Do[
  pQd = pQ -  $\frac{pQ^2}{1 + pQ^2}$ ;
  p1 = rpt /. Solve[pQd == -Log[10,  $\frac{(p - rpt) + 10^*(p - pQd)}{pQ}$ ], {rpt}][[1]];
  lpt = p - p1;
  pKd1 = pKd -  $\frac{2.04 pQ^2}{1 + pQ^2}$ ;
  al3 = ml3 /. Solve[pKd1 == -Log[10,  $\frac{(al - ml3) + 10^*(p - pQd)}{ml3}$ ], {ml3}][[1]];
  al2 = al - al3;
  hi = 10^(-pR);
  cf = 0.5 (lpt + hi -  $\frac{Kw}{hi}$  + 2^2 al3 + 2^2 al2 + m0);
  m0 = hi + 3 al3 + 2 al2 - lpt -  $\frac{Kw}{hi}$ ;
  E0 = hi + 3 al3 + 2 al2 - lpt -  $\frac{Kw}{hi}$  - m0;
  FT = cf;
  Print["HPO4 = ", lpt, " HPO4 = ", p1, " E = ", hi, " Al3 = ", al3, " Al 2+ = ", al2,
    " m0 = ", m0];
  Print[" cf = ", cf, " pQ = ", pQ, " pKd1 = ", pKd1, " E0 = ", E0];
  {0}
  HPO4 = 0.0172241 HPO4 = 0.019759 E = 0.00794323 Al3 = 0.0122945 Al 2+ = 0.0000154633 m0 = 0.0276027
  cf = 0.0018469 pQ = 2.16 pKd1 = 3 E0 = 0.
  HPO4 = 0.0128189 HPO4 = 0.0100021 E = 0.00794323 Al3 = 0.0122942 Al 2+ = 0.0000403298 m0 = 0.0223023
  cf = 0.0019724 pQ = 1.92771 pKd1 = 4.54653 E0 = 0.
  HPO4 = 0.0124638 HPO4 = 0.0103041 E = 0.00794323 Al3 = 0.0122957 Al 2+ = 0.0000443274 m0 = 0.022332
  cf = 0.00183251 pQ = 1.92839 pKd1 = 4.54167 E0 = 0.
  HPO4 = 0.0124156 HPO4 = 0.0103044 E = 0.00794323 Al3 = 0.0122942 Al 2+ = 0.0000403221 m0 = 0.0223029
  cf = 0.0018864 pQ = 1.92779 pKd1 = 4.54666 E0 = 0.
  HPO4 = 0.0124045 HPO4 = 0.0103035 E = 0.00794323 Al3 = 0.0122942 Al 2+ = 0.0000403116 m0 = 0.0223043
  cf = 0.00181213 pQ = 1.92793 pKd1 = 4.54677 E0 = 0.
  HPO4 = 0.0124131 HPO4 = 0.0103049 E = 0.00794323 Al3 = 0.0122942 Al 2+ = 0.000040317 m0 = 0.0223044
  cf = 0.00181211 pQ = 1.9278 pKd1 = 4.54671 E0 = 0.

```

```

"Numeros RE734-6 rebanado"
Class(p, a1, a, p0, p00, R0, p0p, R0, p0a, K0, K0, R0, R0, p0p0, p0a0, p0a0, p0, R0, K0, R0, R0, a0, a0, a0, a0, a0,
    h0, h0, a0, a0, a0, h0, h0);
p = 0.320; a1 = 0.001; a = 0.000; p0 = 1.000;
p00 = 14; R0 = 10^(-14); p0p = 2.10; R0 = 10^(-2.10); p0a0 = 5; K0 = 10^(-5); p0a = 1.00; K0 = 10^(-1.00);
R0 = 0;
h0[
    p0a + p0p -  $\frac{p0^2}{1 + p0^2}$  - p0 + p0a / Subst(p0p0 = -Log[10,  $\frac{10^p \cdot p0a}{p0}$ ], (p0a)[[1]]); h0 + p - p0;
    p0a0 + p0a -  $\frac{2 \cdot 08 \cdot p0^2}{1 + p0^2}$  - a0 + a0a0 / Subst(p0a0 = -Log[10,  $\frac{(a0 + a0a0) \cdot 10^p \cdot p0a}{a0a0}$ ], (a0a0)[[1]]); a0a0 - a1 - a0a0;
    p0a + p0 -  $\frac{2 \cdot p0^2}{1 + p0^2}$  / h0 + a0a0 / Subst(p0a0 = -Log[10,  $\frac{10 \cdot a0a0 \cdot 10^p \cdot p0a}{a0a0}$ ], (a0a0)[[1]]); a1 + a - h0;
    h0 = 10^(-p0); a1 = 0.8 (h0 + h0 +  $\frac{R0}{h0}$  + 3^2 a0a0 + 2^2 a0a0 + 2^2 a1 - h0);
    h0 + h0 + 2 a0a0 + 2 a0a0 - h0 -  $\frac{R0}{h0}$  - 2 a1 - h0; R0 = a1;
Print["R0000 = ", h0, " R0000 = ", p0, " R0 = ", h0];
Print[" A10 = ", a0a0, " A1 2 = ", a0a0];
Print[" R000 = ", h0, " R00 = ", a1];
Print[" a1 = ", a1, " p0p 1 = ", p0p, " p0a0 = ", p0a0, " p0a = ", p0a, " R0 = ", R0];
]; (h)

R0000 = 0.001000 R0000 = 0.001000 R0 = 0.000000
A10 = 0.000000 A1 2 = 0.000000
R000 = 0.000000 R00 = 0.000000
a1 = 0.000000 p0p 1 = 2.10 p0a0 = 5 p0a = 1.00 R0 = 0.000000
R0000 = 0.000000 R0000 = 0.000000 R0 = 0.000000
A10 = 0.000000 A1 2 = 0.000000
R000 = 0.000000 R00 = 0.000000
a1 = 0.000000 p0p 1 = 1.7000 p0a0 = 4.0000 p0a = 1.0000 R0 = 0.000000
R0000 = 0.000000 R0000 = 0.000000 R0 = 0.000000
A10 = 0.000000 A1 2 = 0.000000
R000 = 0.000000 R00 = 0.000000
a1 = 0.000000 p0p 1 = 1.7000 p0a0 = 4.0000 p0a = 1.0000 R0 = 0.000000
R0000 = 0.000000 R0000 = 0.000000 R0 = 0.000000
A10 = 0.000000 A1 2 = 0.000000
R000 = 0.000000 R00 = 0.000000
a1 = 0.000000 p0p 1 = 1.7000 p0a0 = 4.0000 p0a = 1.0000 R0 = 0.000000

```

```

"Numeros RE734-6 penoso"
Class(p, a1, a, p0, p00, R0, p0p, R0, p0a, K0, K0, R0, R0, p0p0, p0a0, p0a0, p0, R0, K0, R0, R0, a0, a0, a0, a0, a0,
    h0, h0, a0, a0, a0, h0, h0);
p = 0.140; a1 = 0.000; a = 0.000; p0 = 1.000;
p00 = 14; R0 = 10^(-14); p0p = 2.10; R0 = 10^(-2.10); p0a0 = 5; K0 = 10^(-5); p0a = 1.00; K0 = 10^(-1.00);
R0 = 0;
h0[
    p0a + p0p -  $\frac{p0^2}{1 + p0^2}$  - p0 + p0a / Subst(p0p0 = -Log[10,  $\frac{10^p \cdot p0a}{p0}$ ], (p0a)[[1]]); h0 + p - p0;
    p0a0 + p0a -  $\frac{2 \cdot 08 \cdot p0^2}{1 + p0^2}$  - a0 + a0a0 / Subst(p0a0 = -Log[10,  $\frac{(a0 + a0a0) \cdot 10^p \cdot p0a}{a0a0}$ ], (a0a0)[[1]]); a0a0 - a1 - a0a0;
    p0a + p0 -  $\frac{2 \cdot p0^2}{1 + p0^2}$  / h0 + a0a0 / Subst(p0a0 = -Log[10,  $\frac{10 \cdot a0a0 \cdot 10^p \cdot p0a}{a0a0}$ ], (a0a0)[[1]]); a1 + a - h0;
    h0 = 10^(-p0); a1 = 0.8 (h0 + h0 +  $\frac{R0}{h0}$  + 3^2 a0a0 + 2^2 a0a0 + 2^2 a1 - h0);
    h0 + h0 + 2 a0a0 + 2 a0a0 - h0 -  $\frac{R0}{h0}$  - 2 a1 - h0; R0 = a1;
Print["R0000 = ", h0, " R0000 = ", p0, " R0 = ", h0];
Print[" A10 = ", a0a0, " A1 2 = ", a0a0];
Print[" R000 = ", h0, " R00 = ", a1];
Print[" a1 = ", a1, " p0p 1 = ", p0p, " p0a0 = ", p0a0, " p0a = ", p0a, " R0 = ", R0];
]; (h)

R0000 = 0.000000 R0000 = 0.000000 R0 = 0.000000
A10 = 0.000000 A1 2 = 0.000000
R000 = 0.000000 R00 = 0.000000
a1 = 0.000000 p0p 1 = 2.10 p0a0 = 5 p0a = 1.00 R0 = 0.000000
R0000 = 0.000000 R0000 = 0.000000 R0 = 0.000000
A10 = 0.000000 A1 2 = 0.000000
R000 = 0.000000 R00 = 0.000000
a1 = 0.000000 p0p 1 = 1.8100 p0a0 = 4.0000 p0a = 1.0000 R0 = 0.000000
R0000 = 0.000000 R0000 = 0.000000 R0 = 0.000000
A10 = 0.000000 A1 2 = 0.000000
R000 = 0.000000 R00 = 0.000000
a1 = 0.000000 p0p 1 = 1.8100 p0a0 = 4.0000 p0a = 1.0000 R0 = 0.000000
R0000 = 0.000000 R0000 = 0.000000 R0 = 0.000000
A10 = 0.000000 A1 2 = 0.000000
R000 = 0.000000 R00 = 0.000000
a1 = 0.000000 p0p 1 = 1.8100 p0a0 = 4.0000 p0a = 1.0000 R0 = 0.000000
R0000 = 0.000000 R0000 = 0.000000 R0 = 0.000000
A10 = 0.000000 A1 2 = 0.000000
R000 = 0.000000 R00 = 0.000000
a1 = 0.000000 p0p 1 = 1.8100 p0a0 = 4.0000 p0a = 1.0000 R0 = 0.000000

```

```

"Maestro M274-7 rebanado"
Clear[p, a1, a, p0, p0e, R0, p0p, p0, p0d, R0, p0, p0, p0p, p0d, p0e, p1, p0, R0, p0, p0d, p0e, a121, a122,
  h0, h0e, a1, a1, R0, h0];
p = 0.299; a1 = 0.248; a = 0.050; p0 = 1.220;
p0e = 14; R0 = 10^(-14); p0p = 2.14; p0 = 10^(-2.14); p0d = 0; R0 = 10^(-5); p0e = 1.99; R0 = 10^(-1.99);
p1 = 0;
Do[
  p0p = p0p -  $\frac{p0^2}{1 + p0^2}$ ; p1 = p0 /. Solve[p0p1 == -Log[10,  $\frac{(p0 - R0) + 10^(-p0)}{p0}$ ], {p0}][[1]]; h0 = p - p1;
  p0d1 = p0d1 -  $\frac{2.04 p0^{0.3}}{1 + p0^{0.3}}$ ; a121 = a121 /. Solve[p0d1 == -Log[10,  $\frac{(a1 - a121) + 10^(-p0)}{a121}$ ], {a121}][[1]]; a122 = a1 - a121;
  p0e = p0e -  $\frac{2 p0^{0.5}}{1 + p0^{0.5}}$ ; h0e = h0e /. Solve[p0e1 == -Log[10,  $\frac{(h0 - h0e) + 10^(-p0)}{h0e}$ ], {h0e}][[1]]; a1 = a - h0e;
  h1 = 10^(-p0); a1 = 0.5 (h0 + h1 +  $\frac{R0}{h1}$  + 3^2 a121 + 2^2 a122 + 2^2 a1 + h0);
  h0 = h0 + 3 a121 + 2 a122 - h0 -  $\frac{R0}{h1}$  - 2 a1 - h0; p1 = a1;
  Print["R0P0 = ", h0, " R0P0 = ", p1, " h0 = ", h0];
  Print["A121 = ", a121, " A122 = ", a122];
  Print["R0P0 = ", h0, " R0P0 = ", a1];
  Print["a1 = ", a1, " p0p 1 = ", p0p1, " p0d1 = ", p0d1, " p0e1 = ", p0e1, " h0 = ", h0];
  {0}

```

```

R0P0 = 0.330918 R0P0 = 0.248112 h0 = 0.389642
A121 = 0.047902 A122 = 0.21493 - 10^0
R0P0 = 0.070582 R0P0 = 0.214348
a1 = 0.27748 p0p 1 = 2.14 p0d1 = 0 p0e1 = 1.99 h0 = 0.287429
R0P0 = 0.048049 R0P0 = 0.238595 h0 = 0.389642
A121 = 0.047887 A122 = 0.00044287
R0P0 = 0.048048 R0P0 = 0.243988
a1 = 0.289248 p0p 1 = 1.794 p0d1 = 4.22741 p0e1 = 1.20212 h0 = 0.2047844
R0P0 = 0.048428 R0P0 = 0.238885 h0 = 0.389642
A121 = 0.047913 A122 = 0.00047027
R0P0 = 0.048324 R0P0 = 0.246709
a1 = 0.303623 p0p 1 = 1.794 p0d1 = 4.21429 p0e1 = 1.22143 h0 = 0.00030788
R0P0 = 0.048048 R0P0 = 0.238494 h0 = 0.389642
A121 = 0.047911 A122 = 0.000480048
R0P0 = 0.048382 R0P0 = 0.248228
a1 = 0.303623 p0p 1 = 1.794 p0d1 = 4.2137 p0e1 = 1.21879 h0 = -7.88023 - 10^0
R0P0 = 0.048771 R0P0 = 0.238423 h0 = 0.389642
A121 = 0.047901 A122 = 0.000480279
R0P0 = 0.048770 R0P0 = 0.248228
a1 = 0.303623 p0p 1 = 1.794 p0d1 = 4.2128 p0e1 = 1.21879 h0 = -8.83275 - 10^0

```

```

"Maestro M274-7 permeado"
Clear[p, a1, a, p0, p0e, R0, p0p, p0, p0d, R0, p0, p0, p0p, p0d, p0e, p1, p0, R0, p0, p0d, p0e, a121, a122,
  h0, h0e, a1, a1, R0, h0];
p = 0.136; a1 = 0.0043; a = 0.005; p0 = 1.32660;
p0e = 14; R0 = 10^(-14); p0p = 2.14; p0 = 10^(-2.14); p0d = 0; R0 = 10^(-5); p0e = 1.99; R0 = 10^(-1.99);
p1 = 0;
Do[
  p0p = p0p -  $\frac{p0^2}{1 + p0^2}$ ; p1 = p0 /. Solve[p0p1 == -Log[10,  $\frac{(p0 - R0) + 10^(-p0)}{p0}$ ], {p0}][[1]]; h0 = p - p1;
  p0d1 = p0d1 -  $\frac{2.04 p0^{0.3}}{1 + p0^{0.3}}$ ; a121 = a121 /. Solve[p0d1 == -Log[10,  $\frac{(a1 - a121) + 10^(-p0)}{a121}$ ], {a121}][[1]]; a122 = a1 - a121;
  p0e = p0e -  $\frac{2 p0^{0.5}}{1 + p0^{0.5}}$ ; h0e = h0e /. Solve[p0e1 == -Log[10,  $\frac{(h0 - h0e) + 10^(-p0)}{h0e}$ ], {h0e}][[1]]; a1 = a - h0e;
  h1 = 10^(-p0); a1 = 0.5 (h0 + h1 +  $\frac{R0}{h1}$  + 3^2 a121 + 2^2 a122 + 2^2 a1 + h0);
  h0 = h0 + 3 a121 + 2 a122 - h0 -  $\frac{R0}{h1}$  - 2 a1 - h0; p1 = a1;
  Print["R0P0 = ", h0, " R0P0 = ", p1, " h0 = ", h0];
  Print["A121 = ", a121, " A122 = ", a122];
  Print["R0P0 = ", h0, " R0P0 = ", a1];
  Print["a1 = ", a1, " p0p 1 = ", p0p1, " p0d1 = ", p0d1, " p0e1 = ", p0e1, " h0 = ", h0];
  {0}

```

```

R0P0 = 0.114742 R0P0 = 0.004308 h0 = 0.078778
A121 = 0.00429918 A122 = 0.04802 - 10^0
R0P0 = 0.048287 R0P0 = 0.047028
a1 = 0.103888 p0p 1 = 2.14 p0d1 = 0 p0e1 = 1.99 h0 = 0.103192
R0P0 = 0.103877 R0P0 = 0.114623 h0 = 0.078778
A121 = 0.00429724 A122 = 2.70796 - 10^0
R0P0 = 0.048309 R0P0 = 0.046691
a1 = 0.127774 p0p 1 = 1.91218 p0d1 = 4.49489 p0e1 = 1.4943 h0 = 0.0182914
R0P0 = 0.103949 R0P0 = 0.114638 h0 = 0.078778
A121 = 0.00429706 A122 = 2.94216 - 10^0
R0P0 = 0.048301 R0P0 = 0.0474619
a1 = 0.12392 p0p 1 = 1.99491 p0d1 = 4.46348 p0e1 = 1.4939 h0 = 0.00117882
R0P0 = 0.103937 R0P0 = 0.114939 h0 = 0.078778
A121 = 0.00429714 A122 = 1.98413 - 10^0
R0P0 = 0.048448 R0P0 = 0.0478888
a1 = 0.12392 p0p 1 = 1.9982 p0d1 = 4.46127 p0e1 = 1.49264 h0 = 0.22977 - 10^0
R0P0 = 0.103942 R0P0 = 0.114939 h0 = 0.078778
A121 = 0.00429704 A122 = 1.97741 - 10^0
R0P0 = 0.048434 R0P0 = 0.0476424
a1 = 0.12392 p0p 1 = 1.9973 p0d1 = 4.46039 p0e1 = 1.49146 h0 = -1.14816 - 10^0
R0P0 = 0.103948 R0P0 = 0.114939 h0 = 0.078778
A121 = 0.00429704 A122 = 1.97511 - 10^0
R0P0 = 0.048432 R0P0 = 0.047609
a1 = 0.12393 p0p 1 = 1.9972 p0d1 = 4.46039 p0e1 = 1.49146 h0 = -7.61328 - 10^0

```



```

"Resolva M274-9 mecânica"
Clear["a1", s, p1, p2, p3, p4, p5, p6, p7, p8, p9, p10, p11, p12, p13, p14, p15, p16, p17, p18, p19, p20, p21, p22, p23, p24, p25, p26, p27, p28, p29, p30, p31, p32, p33, p34, p35, p36, p37, p38, p39, p40, p41, p42, p43, p44, p45, p46, p47, p48, p49, p50, p51, p52, p53, p54, p55, p56, p57, p58, p59, p60, p61, p62, p63, p64, p65, p66, p67, p68, p69, p70, p71, p72, p73, p74, p75, p76, p77, p78, p79, p80, p81, p82, p83, p84, p85, p86, p87, p88, p89, p90, p91, p92, p93, p94, p95, p96, p97, p98, p99, p100];
In[ , Out[ , In[ , Out[ ];
p = 0.375; a1 = 0.0533; s = 0.1673; p1 = 0.31724;
p2 = 14; p3 = 10^(-14); p4 = 2.14; p5 = 10^(-2.14); p6 = 5; p7 = 10^(-5); p8 = 1.99; p9 = 10^(-1.99);
p10 = 0;
Do[
  p11 = p10 -  $\frac{p1^2 s}{1 + p1^2 s}$  / p1 + p2 /. Solve[p11 == -Log[10,  $\frac{(p - p1) + 10^*(p1)}{p1}$ ], {p1}][[1]]; p12 = p - p1;
  p13 = p10 -  $\frac{2.04 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$  / a13 + p13 /. Solve[p13 == -Log[10,  $\frac{(a1 - p13) + 10^*(p1)}{a13}$ ], {p13}][[1]]; a12 = a1 - a13;
  p14 = p10 -  $\frac{2 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$  / h1 + p14 /. Solve[p14 == -Log[10,  $\frac{(h - p14) + 10^*(p1)}{h1}$ ], {p14}][[1]]; s1 = s - h1;
  h = 10^(-p1) / p1 + s1 + 0.5 (h1 +  $\frac{h1}{h}$  + 3^2 a13 + 2^2 a12 + 2^2 s1 + h1) / p1 + h + 3 a13 + 2 a12 + h1 -  $\frac{h1}{h}$  - 2 s1 - h1; p1 = s1;
  Print["R2704 = ", h1, " R2704 = ", p1, " h = ", h];
  Print[" A13 = ", a13, " A1 2 = ", a12];
  Print[" R204 = ", h1, " S04 = ", s1];
  Print[" r1 = ", r1, " p10 1 = ", p10, " p11 = ", p11, " p12 = ", p12, " p13 = ", p13, " p14 = ", p14, " s1 = ", s1];
, {9}]

R2704 = 0.021848 R2704 = 2.35144 h = 0.121974
A13 = 0.021848 A1 2 = 4.21112 10^6
R204 = 0.124908 S04 = 0.121954
r1 = 0.405883 p10 1 = 2.14 p11 = 3 p12 = 1.99 s1 = 0.375022
R2704 = 0.048027 R2704 = 0.121974 h = 0.121974
A13 = 0.021848 A1 2 = 0.000281798
R204 = 0.12189 S04 = 0.124219
r1 = 0.402271 p10 1 = 1.7719 p11 = 4.20823 p12 = 1.21131 s1 = 0.306139
R2704 = 0.047389 R2704 = 0.121974 h = 0.121974
A13 = 0.021848 A1 2 = 0.000289918
R204 = 0.121809 S04 = 0.123914
r1 = 0.407742 p10 1 = 1.74861 p11 = 4.16741 p12 = 1.16762 s1 = 0.3004702
R2704 = 0.047942 R2704 = 0.121974 h = 0.121974
A13 = 0.021848 A1 2 = 0.000291117
R204 = 0.127722 S04 = 0.124174
r1 = 0.400009 p10 1 = 1.74819 p11 = 4.16112 p12 = 1.16689 s1 = 0.30008972
R2704 = 0.047842 R2704 = 0.121974 h = 0.121974
A13 = 0.021848 A1 2 = 0.000291258
R204 = 0.1277 S04 = 0.124208
r1 = 0.400008 p10 1 = 1.74817 p11 = 4.16064 p12 = 1.16654 s1 = 0.30787 10^6
R2704 = 0.047842 R2704 = 0.121974 h = 0.121974
A13 = 0.021848 A1 2 = 0.000291811
R204 = 0.127498 S04 = 0.124202
r1 = 0.400211 p10 1 = 1.74814 p11 = 4.16064 p12 = 1.16632 s1 = 0.40128 10^6

```

```

"Resolva M274-9 geometria"
Clear["a1", s, p1, p2, p3, p4, p5, p6, p7, p8, p9, p10, p11, p12, p13, p14, p15, p16, p17, p18, p19, p20, p21, p22, p23, p24, p25, p26, p27, p28, p29, p30, p31, p32, p33, p34, p35, p36, p37, p38, p39, p40, p41, p42, p43, p44, p45, p46, p47, p48, p49, p50, p51, p52, p53, p54, p55, p56, p57, p58, p59, p60, p61, p62, p63, p64, p65, p66, p67, p68, p69, p70, p71, p72, p73, p74, p75, p76, p77, p78, p79, p80, p81, p82, p83, p84, p85, p86, p87, p88, p89, p90, p91, p92, p93, p94, p95, p96, p97, p98, p99, p100];
In[ , Out[ , In[ , Out[ ];
p = 0.1304; a1 = 0.0064; s = 0.10804; p1 = 0.454125;
p2 = 14; p3 = 10^(-14); p4 = 2.14; p5 = 10^(-2.14); p6 = 5; p7 = 10^(-5); p8 = 1.99; p9 = 10^(-1.99);
p10 = 0;
Do[
  p11 = p10 -  $\frac{p1^2 s}{1 + p1^2 s}$  / p1 + p2 /. Solve[p11 == -Log[10,  $\frac{(p - p1) + 10^*(p1)}{p1}$ ], {p1}][[1]]; p12 = p - p1;
  p13 = p10 -  $\frac{2.04 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$  / a13 + p13 /. Solve[p13 == -Log[10,  $\frac{(a1 - p13) + 10^*(p1)}{a13}$ ], {p13}][[1]]; a12 = a1 - a13;
  p14 = p10 -  $\frac{2 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$  / h1 + p14 /. Solve[p14 == -Log[10,  $\frac{(h - p14) + 10^*(p1)}{h1}$ ], {p14}][[1]]; s1 = s - h1;
  h = 10^(-p1) / p1 + s1 + 0.5 (h1 +  $\frac{h1}{h}$  + 3^2 a13 + 2^2 a12 + 2^2 s1 + h1) / p1 + h + 3 a13 + 2 a12 + h1 -  $\frac{h1}{h}$  - 2 s1 - h1; p1 = s1;
  Print["R2704 = ", h1, " R2704 = ", p1, " h = ", h];
  Print[" A13 = ", a13, " A1 2 = ", a12];
  Print[" R204 = ", h1, " S04 = ", s1];
  Print[" r1 = ", r1, " p10 1 = ", p10, " p11 = ", p11, " p12 = ", p12, " p13 = ", p13, " p14 = ", p14, " s1 = ", s1];
, {6}]

R2704 = 0.00417119 R2704 = 0.124787 h = 0.139127
A13 = 0.00418984 A1 2 = 4.17477 10^6
R204 = 0.094471 S04 = 0.0729281
r1 = 0.142236 p10 1 = 2.14 p11 = 3 p12 = 1.99 s1 = 0.131949
R2704 = 0.011342 R2704 = 0.139127 h = 0.139127
A13 = 0.00418985 A1 2 = 1.44879 10^7
R204 = 0.094373 S04 = 0.071947
r1 = 0.144879 p10 1 = 1.9791 p11 = 4.44412 p12 = 1.44812 s1 = 0.0018947
R2704 = 0.011471 R2704 = 0.139127 h = 0.139127
A13 = 0.00418982 A1 2 = 1.78189 10^7
R204 = 0.093793 S04 = 0.071467
r1 = 0.144747 p10 1 = 1.9714 p11 = 4.41123 p12 = 1.44229 s1 = 0.00188942
R2704 = 0.011319 R2704 = 0.139127 h = 0.139127
A13 = 0.00418982 A1 2 = 1.78453 10^7
R204 = 0.093647 S04 = 0.071718
r1 = 0.148828 p10 1 = 1.97029 p11 = 4.4081 p12 = 1.4416 s1 = 0.00018478
R2704 = 0.0113224 R2704 = 0.139127 h = 0.139127
A13 = 0.00418982 A1 2 = 1.78729 10^7
R204 = 0.094071 S04 = 0.072329
r1 = 0.148948 p10 1 = 1.96994 p11 = 4.4027 p12 = 1.43882 s1 = 0.0004 10^6
R2704 = 0.0113224 R2704 = 0.139127 h = 0.139127
A13 = 0.00418982 A1 2 = 1.78787 10^7
R204 = 0.094043 S04 = 0.072337
r1 = 0.148888 p10 1 = 1.96982 p11 = 4.40228 p12 = 1.43968 s1 = 0.12473 10^6

```



```

"Resorte MPM-10 reclinado"
Clear[p, al, s, p0, pW, W, pQ, pK, Kd, pK, Ks, FT, pQd, pKd1, pKd, pL, lq1, lq, rpl, al1, ml1, al2,
  lq1, rpl, al, rL, W, rcl];
p = 0.4945; al = 0.04207; s = 0.37078; p0 = 1.2971535;
pW = 14; W = 10^(-14); pQ = 2.14; W = 10^(-2.14); pKd = 5; Kd = 10^(-5); pKs = 1.99; Ks = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  pQd = pQ -  $\frac{pW^2}{1 - pQ^2} / pL + rpl /. Solve[pQd = -Log[10,  $\frac{(p - pQ) + 10^(-pQ)}{pL}$ ], {rpl}][[1]] / (lq1 + p - pL);
  pKd1 = pKd -  $\frac{2.04 pW^2}{1 - pQ^2} / al1 + ml1 /. Solve[pKd1 = -Log[10,  $\frac{(al - ml1) + 10^(-pKd)}{ml1}$ ], {ml1}][[1]] / (al2 + al - al1);
  pKd = pKd -  $\frac{2 pW^2}{1 - pQ^2} / (lq1 + rpl) /. Solve[pKd = -Log[10,  $\frac{(s - rpl) + 10^(-pKd)}{rpl}$ ], {rpl}][[1]] / (s + s - lq1);
  lq = 10^(-pQ) * rL + 0.5 (lq1 + lq +  $\frac{W}{Ks} + 3^2 al1 + 2^2 al2 + 2^2 al + lq1)$  / (W + lq + 3 al1 + 2 al2 + lq +  $\frac{W}{Ks} + 2 al + lq1$ ); FT = rL;
  Print["EJERC = ", lq1, " EJERC = ", pL, " W = ", W];
  Print[" AL1 = ", al1, " AL 2 = ", al2];
  Print[" EJERC = ", lq1, " Ks = ", Ks];
  Print[" rL = ", rL, " pQ = ", pQ, " pKd1 = ", pKd1, " pKd = ", pKd, " W = ", W];
  , {6}]

EJERC = 0.04448 EJERC = 0.42778 W = 0.00448
AL1 = 0.042077 AL 2 = 0.00012312
EJERC = 0.04444 EJERC = 0.11193
rL = 0.07136 pQ = 0.14 pKd1 = 6 pKd = 1.99 W = 0.00448
EJERC = 0.11137 EJERC = 0.04233 W = 0.00448
AL1 = 0.042366 AL 2 = 0.00074487
EJERC = 0.032714 EJERC = 0.036094
rL = 0.04784 pQ = 0.17949 pKd1 = 4.21763 pKd = 1.2223 W = 0.0042044
EJERC = 0.12404 EJERC = 0.041044 W = 0.00448
AL1 = 0.041982 AL 2 = 0.00019774
EJERC = 0.04788 EJERC = 0.04022
rL = 0.04249 pQ = 0.17941 pKd1 = 4.17677 pKd = 1.1626 W = 0.00070497
EJERC = 0.12407 EJERC = 0.041781 W = 0.00448
AL1 = 0.041977 AL 2 = 0.00022481
EJERC = 0.036432 EJERC = 0.041188
rL = 0.04127 pQ = 0.17822 pKd1 = 4.17428 pKd = 1.16048 W = 0.00021744
EJERC = 0.12472 EJERC = 0.04078 W = 0.00448
AL1 = 0.041977 AL 2 = 0.0003229
EJERC = 0.036474 EJERC = 0.041224
rL = 0.04744 pQ = 0.17813 pKd1 = 4.17411 pKd = 1.16026 W = 0.1743 * 10^8
EJERC = 0.12473 EJERC = 0.040777 W = 0.00448
AL1 = 0.041977 AL 2 = 0.00032284
EJERC = 0.036473 EJERC = 0.041227
rL = 0.04744 pQ = 0.17813 pKd1 = 4.1741 pKd = 1.1603 W = 0.2243 * 10^8$$$ 
```

```

"Resorte MPM-10 parrado"
Clear[p, al, s, p0, pW, W, pQ, pK, Kd, pK, Ks, FT, pQd, pKd1, pKd, pL, lq1, lq, rpl, al1, ml1, al2,
  lq1, rpl, al, rL, W, rcl];
p = 0.2994; al = 0.03203; s = 0.34743; p0 = 1.04099;
pW = 14; W = 10^(-14); pQ = 2.14; W = 10^(-2.14); pKd = 5; Kd = 10^(-5); pKs = 1.99; Ks = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  pQd = pQ -  $\frac{pW^2}{1 - pQ^2} / pL + rpl /. Solve[pQd = -Log[10,  $\frac{(p - pQ) + 10^(-pQ)}{pL}$ ], {rpl}][[1]] / (lq1 + p - pL);
  pKd1 = pKd -  $\frac{2.04 pW^2}{1 - pQ^2} / al1 + ml1 /. Solve[pKd1 = -Log[10,  $\frac{(al - ml1) + 10^(-pKd)}{ml1}$ ], {ml1}][[1]] / (al2 + al - al1);
  pKd = pKd -  $\frac{2 pW^2}{1 - pQ^2} / (lq1 + rpl) /. Solve[pKd = -Log[10,  $\frac{(s - rpl) + 10^(-pKd)}{rpl}$ ], {rpl}][[1]] / (s + s - lq1);
  lq = 10^(-pQ) * rL + 0.5 (lq1 + lq +  $\frac{W}{Ks} + 3^2 al1 + 2^2 al2 + 2^2 al + lq1)$  / (W + lq + 3 al1 + 2 al2 + lq +  $\frac{W}{Ks} + 2 al + lq1$ ); FT = rL;
  Print["EJERC = ", lq1, " EJERC = ", pL, " W = ", W];
  Print[" AL1 = ", al1, " AL 2 = ", al2];
  Print[" EJERC = ", lq1, " Ks = ", Ks];
  Print[" rL = ", rL, " pQ = ", pQ, " pKd1 = ", pKd1, " pKd = ", pKd, " W = ", W];
  , {6}]

EJERC = 0.07133 EJERC = 0.11127 W = 0.00713
AL1 = 0.032099 AL 2 = 0.17023 * 10^7
EJERC = 0.042321 EJERC = 0.0007394
rL = 0.071321 pQ = 0.14 pKd1 = 6 pKd = 1.99 W = 0.00993
EJERC = 0.12789 EJERC = 0.04071 W = 0.00713
AL1 = 0.032094 AL 2 = 0.43949 * 10^7
EJERC = 0.038006 EJERC = 0.112214
rL = 0.03932 pQ = 0.14917 pKd1 = 4.0342 pKd = 1.0374 W = 0.016016
EJERC = 0.032772 EJERC = 0.04033 W = 0.00713
AL1 = 0.0320943 AL 2 = 0.43927 * 10^7
EJERC = 0.034376 EJERC = 0.112724
rL = 0.04447 pQ = 0.14289 pKd1 = 4.30419 pKd = 1.0391 W = 0.0013244
EJERC = 0.032943 EJERC = 0.19744 W = 0.00713
AL1 = 0.0320943 AL 2 = 0.71023 * 10^7
EJERC = 0.034294 EJERC = 0.112304
rL = 0.04447 pQ = 0.14284 pKd1 = 4.30412 pKd = 1.03149 W = 0.00017994
EJERC = 0.03302 EJERC = 0.19788 W = 0.00713
AL1 = 0.0320943 AL 2 = 0.71137 * 10^7
EJERC = 0.034223 EJERC = 0.112338
rL = 0.04479 pQ = 0.14264 pKd1 = 4.3042 pKd = 1.03129 W = 0.03743 * 10^7
EJERC = 0.033023 EJERC = 0.19789 W = 0.00713
AL1 = 0.0320943 AL 2 = 0.71023 * 10^7
EJERC = 0.034203 EJERC = 0.112302
rL = 0.04463 pQ = 0.14264 pKd1 = 4.3042 pKd = 1.0327 W = 0.24138 * 10^8$$$ 
```

```

"Maszta M274-11 rechanok"
Clear[p, al, s, p0, p0w, w, p0p, p0, p0d, Kd, p0s, Ks, FT, p0p1, p0d1, p0s1, p0, lq1, h1, rpi, al31, rd31, al21,
  h1, rpi1, s1, r1, R1, w1];
p = 0.49903; al = 0.06633; s = 0.07156; p0 = 1.3139056;
p0w = 14; w = 10^(-14); p0p = 2.16; p0 = 10^(-2.16); p0d1 = 5; Kd = 10^(-5); p0s = 1.99; Ks = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  p0s1 = p0 -  $\frac{p_0^{1.5}}{1 + p_0^{1.5}}$ ; p1 = rpi /. Solve[p0s1 = -Log[10,  $\frac{(p - p0) + 10^*(p - p0)}{p0}$ ], {rpi}][[1]]/lq1 + p - p0;
  p0d1 = p0d -  $\frac{2.04 p_0^{1.5}}{1 + p_0^{1.5}}$ ; al31 = rd31 /. Solve[p0d1 = -Log[10,  $\frac{(al - rd31) + 10^*(p0)}{rd31}$ ], {rd31}][[1]]; al21 = al - al31;
  p0s1 = p0 -  $\frac{2. p_0^{1.5}}{1 + p_0^{1.5}}$ ; h1 = rpi1 /. Solve[p0s1 = -Log[10,  $\frac{(h1 - rpi1) + 10^*(p0)}{rpi1}$ ], {rpi1}][[1]]; s1 = s - h1;
  h1 = 10^*(p0) * r1 + 0.5 (lq1 + h1)  $\frac{w}{h1}$  - 3^2 al31 - 2^2 al21 - 2^2 s1 - h1; R1 = h1 + 3 al31 - 2 al21 - lq1 -  $\frac{w}{h1}$  - 2 s1 - h1; FT = r1;
  Print["R104 = ", lq1, " R104 = ", p1, " R = ", w, ""];
  Print["al3 = ", al31, " al 2 = ", al21];
  Print["R04 = ", h1, " R04 = ", s1];
  Print[" r1 = ", r1, " p0p 1 = ", p0p1, " p0d1 = ", p0d1, " p0s1 = ", p0s1, " R1 = ", R1];
  ; (6)

R104 = 0.02247 R104 = 0.43746 R = 0.048318
al3 = 0.049149 al 2 = 0.00013449
R04 = 0.048318 R04 = 0.022473
r1 = 0.49903 p0p 1 = 2.16 p0d1 = 5 p0s1 = 1.99 R1 = 0.02222
R104 = 0.022912 R104 = 0.297699 R = 0.048318
al3 = 0.0482449 al 2 = 0.00013217
R04 = 0.022477 R04 = 0.048318
r1 = 0.49903 p0p 1 = 1.7712 p0d1 = 4.23468 p0s1 = 1.21228 R1 = 0.0481091
R104 = 0.022829 R104 = 0.248211 R = 0.048318
al3 = 0.0482363 al 2 = 0.000134892
R04 = 0.0229 R04 = 0.0483
r1 = 0.4977 p0p 1 = 1.7497 p0d1 = 4.14954 p0s1 = 1.14954 R1 = 0.00178113
R104 = 0.023031 R104 = 0.248329 R = 0.048318
al3 = 0.0482383 al 2 = 0.000141739
R04 = 0.0229047 R04 = 0.047833
r1 = 0.49797 p0p 1 = 1.7493 p0d1 = 4.14114 p0s1 = 1.14742 R1 = 0.00021719
R104 = 0.023104 R104 = 0.248324 R = 0.048318
al3 = 0.0482388 al 2 = 0.000142019
R04 = 0.0229024 R04 = 0.047834
r1 = 0.49798 p0p 1 = 1.74974 p0d1 = 4.14213 p0s1 = 1.14743 R1 = 1.0586 * 10^8
R104 = 0.023107 R104 = 0.248323 R = 0.048318
al3 = 0.0482388 al 2 = 0.000142022
R04 = 0.0229021 R04 = 0.047833
r1 = 0.49797 p0p 1 = 1.74971 p0d1 = 4.14212 p0s1 = 1.14747 R1 = 2.00023 * 10^8

"Maszta M274-11 perchanok"
Clear[p, al, s, p0, p0w, w, p0p, p0, p0d, Kd, p0s, Ks, FT, p0p1, p0d1, p0s1, p0, lq1, h1, rpi, al31, rd31, al21,
  h1, rpi1, s1, r1, R1, w1];
p = 0.23897; al = 0.00129; s = 0.04752; p0 = 1.064843;
p0w = 14; w = 10^(-14); p0p = 2.16; p0 = 10^(-2.16); p0d1 = 5; Kd = 10^(-5); p0s = 1.99; Ks = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  p0s1 = p0 -  $\frac{p_0^{1.5}}{1 + p_0^{1.5}}$ ; p1 = rpi /. Solve[p0s1 = -Log[10,  $\frac{(p - p0) + 10^*(p - p0)}{p0}$ ], {rpi}][[1]]/lq1 + p - p0;
  p0d1 = p0d -  $\frac{2.04 p_0^{1.5}}{1 + p_0^{1.5}}$ ; al31 = rd31 /. Solve[p0d1 = -Log[10,  $\frac{(al - rd31) + 10^*(p0)}{rd31}$ ], {rd31}][[1]]; al21 = al - al31;
  p0s1 = p0 -  $\frac{2. p_0^{1.5}}{1 + p_0^{1.5}}$ ; h1 = rpi1 /. Solve[p0s1 = -Log[10,  $\frac{(h1 - rpi1) + 10^*(p0)}{rpi1}$ ], {rpi1}][[1]]; s1 = s - h1;
  h1 = 10^*(p0) * r1 + 0.5 (lq1 + h1)  $\frac{w}{h1}$  - 3^2 al31 - 2^2 al21 - 2^2 s1 - h1; R1 = h1 + 3 al31 - 2 al21 - lq1 -  $\frac{w}{h1}$  - 2 s1 - h1; FT = r1;
  Print["R104 = ", lq1, " R104 = ", p1, " R = ", w, ""];
  Print["al3 = ", al31, " al 2 = ", al21];
  Print["R04 = ", h1, " R04 = ", s1];
  Print[" r1 = ", r1, " p0p 1 = ", p0p1, " p0d1 = ", p0d1, " p0s1 = ", p0s1, " R1 = ", R1];
  ; (6)

R104 = 0.0217603 R104 = 0.22111 R = 0.048108
al3 = 0.0223938 al 2 = 1.49781 * 10^7
R04 = 0.0429304 R04 = 0.0217603
r1 = 0.090391 p0p 1 = 2.16 p0d1 = 5 p0s1 = 1.99 R1 = 0.0194607
R104 = 0.0228497 R104 = 0.221204 R = 0.048108
al3 = 0.0223934 al 2 = 4.49793 * 10^7
R04 = 0.0284213 R04 = 0.0212197
r1 = 0.076172 p0p 1 = 1.99021 p0d1 = 4.81213 p0s1 = 1.89024 R1 = 0.0246849
R104 = 0.0229449 R104 = 0.220921 R = 0.048108
al3 = 0.0223932 al 2 = 4.72974 * 10^7
R04 = 0.0247383 R04 = 0.0217647
r1 = 0.049846 p0p 1 = 1.91811 p0d1 = 4.81043 p0s1 = 1.89023 R1 = 0.00118489
R104 = 0.0228217 R104 = 0.220748 R = 0.048108
al3 = 0.0223932 al 2 = 4.76681 * 10^7
R04 = 0.0247319 R04 = 0.0218172
r1 = 0.044481 p0p 1 = 1.9039 p0d1 = 4.49798 p0s1 = 1.49779 R1 = 0.0001119
R104 = 0.0228277 R104 = 0.220742 R = 0.048108
al3 = 0.0223932 al 2 = 4.76918 * 10^7
R04 = 0.0247218 R04 = 0.0218218
r1 = 0.03669 p0p 1 = 1.9128 p0d1 = 4.49774 p0s1 = 1.49758 R1 = 0.00047 * 10^8
R104 = 0.0228231 R104 = 0.220742 R = 0.048108
al3 = 0.0223932 al 2 = 4.76914 * 10^7
R04 = 0.0247282 R04 = 0.0218218
r1 = 0.044481 p0p 1 = 1.91379 p0d1 = 4.49773 p0s1 = 1.49767 R1 = 4.02828 * 10^8

```

```

"Montes MPM-12 reclinado"
Clear[p, al, s, p0, p0w, p0r, p0i, p0d, Kd, p0c, Kc, FT, p0p, p0a1, p0c1, p0, hpi, h1, rpi, al31, m31, al21,
  hpi, rpi, al, r1, R0, n0];
p = 0.5742; al = 0.07444; s = 0.07947; p0 = 1.303512;
p0w = 14; Kc = 10^(-14); p0p = 2.14; Kp = 10^(-2.14); p0a1 = 5; Kd = 10^(-5); p0c = 1.99; Kc = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  p0a = p0p *  $\frac{p0^s}{1 + p0^s}$  / (p0 - rpi) /. Solve[p0a == -Log[10,  $\frac{(p0 - rpi) + 10^s (-p0)}{rpi}$ ], {p0a}][[1]] / (hpi + p - p0);
  p0a1 = p0a1 -  $\frac{2.04 p0^s}{1 + p0^s}$  / (al31 + m31) /. Solve[p0a1 == -Log[10,  $\frac{(al31 - m31) + 10^s (-p0)}{m31}$ ], {p0a1}][[1]] / (al21 + al - al31);
  p0c = p0c -  $\frac{2 p0^s}{1 + p0^s}$  / (hpi + rpi) /. Solve[p0c == -Log[10,  $\frac{(p0 - rpi) + 10^s (-p0)}{rpi}$ ], {p0c}][[1]] / (s1 + s - hpi);
  h1 = 10^(-p0) * r1 + 0.5 (hpi + h1)  $\frac{Kc}{10}$  - 3*2*al21 + 2*2*al21 + 2*2*al + hpi; R0 = h1 + 3*al31 + 2*al21 - hpi -  $\frac{Kc}{10}$  - 2*al - hpi; FT = r1;
  Print["R004 = ", hpi, " R004 = ", p0, " R0 = ", h1];
  Print["Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
  Print["R04 = ", hpi, " R04 = ", s1];
  Print[" r1 = ", r1, " p0p 1 = ", p0p, " p0a1 = ", p0a1, " p0a = ", p0a, " p0c = ", p0c, " R0 = ", R0];
  . (4)]

R004 = 0.043352 R004 = 0.449048 R0 = 0.547472
Al3 = 0.0744243 Al 2 = 0.000134788
R004 = 0.042000 R04 = 0.113002
r1 = 0.493440 p0p 1 = 2.14 p0a1 = 5 p0a = 1.99 R0 = 0.113077
R004 = 0.144400 R004 = 0.395011 R0 = 0.047472
Al3 = 0.0744247 Al 2 = 0.000133018
R004 = 0.101900 R04 = 0.049001
r1 = 0.493947 p0p 1 = 1.79200 p0a1 = 4.1004 p0a = 1.9908 R0 = 0.0751944
R004 = 0.145940 R004 = 0.397907 R0 = 0.047472
Al3 = 0.0744243 Al 2 = 0.000137398
R004 = 0.102110 R04 = 0.048349
r1 = 0.493929 p0p 1 = 1.79702 p0a1 = 4.10070 p0a = 1.99044 R0 = 0.00047103
R004 = 0.149707 R004 = 0.397903 R0 = 0.047472
Al3 = 0.0744234 Al 2 = 0.000140987
R004 = 0.102017 R04 = 0.0484823
r1 = 0.493216 p0p 1 = 1.79664 p0a1 = 4.10400 p0a = 1.94322 R0 = 0.000220088
R004 = 0.149733 R004 = 0.397907 R0 = 0.047472
Al3 = 0.0744234 Al 2 = 0.000140982
R004 = 0.1020110 R04 = 0.0484802
r1 = 0.493221 p0p 1 = 1.7969 p0a1 = 4.10426 p0a = 1.94318 R0 = 1.22749 * 10^8
R004 = 0.149734 R004 = 0.397906 R0 = 0.047472
Al3 = 0.0744234 Al 2 = 0.000140984
R004 = 0.1020110 R04 = 0.0484806
r1 = 0.493221 p0p 1 = 1.79689 p0a1 = 4.10420 p0a = 1.94319 R0 = 1.46238 * 10^8

"Montes MPM-12 genérico"
Clear[p, al, s, p0, p0w, p0r, p0i, p0d, Kd, p0c, Kc, FT, p0p, p0a1, p0c1, p0, hpi, h1, rpi, al31, m31, al21,
  hpi, rpi, al, r1, R0, n0];
p = 0.25212; al = 0.00126; s = 0.04803; p0 = 1.0562177;
p0w = 14; Kc = 10^(-14); p0p = 2.14; Kp = 10^(-2.14); p0a1 = 5; Kd = 10^(-5); p0c = 1.99; Kc = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  p0a = p0p *  $\frac{p0^s}{1 + p0^s}$  / (p0 - rpi) /. Solve[p0a == -Log[10,  $\frac{(p0 - rpi) + 10^s (-p0)}{rpi}$ ], {p0a}][[1]] / (hpi + p - p0);
  p0a1 = p0a1 -  $\frac{2.04 p0^s}{1 + p0^s}$  / (al31 + m31) /. Solve[p0a1 == -Log[10,  $\frac{(al31 - m31) + 10^s (-p0)}{m31}$ ], {p0a1}][[1]] / (al21 + al - al31);
  p0c = p0c -  $\frac{2 p0^s}{1 + p0^s}$  / (hpi + rpi) /. Solve[p0c == -Log[10,  $\frac{(p0 - rpi) + 10^s (-p0)}{rpi}$ ], {p0c}][[1]] / (s1 + s - hpi);
  h1 = 10^(-p0) * r1 + 0.5 (hpi + h1)  $\frac{Kc}{10}$  - 3*2*al21 + 2*2*al21 + 2*2*al + hpi; R0 = h1 + 3*al31 + 2*al21 - hpi -  $\frac{Kc}{10}$  - 2*al - hpi; FT = r1;
  Print["R004 = ", hpi, " R004 = ", p0, " R0 = ", h1];
  Print["Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
  Print["R04 = ", hpi, " R04 = ", s1];
  Print[" r1 = ", r1, " p0p 1 = ", p0p, " p0a1 = ", p0a1, " p0a = ", p0a, " p0c = ", p0c, " R0 = ", R0];
  . (4)]

R004 = 0.102004 R004 = 0.212702 R0 = 0.0070704
Al3 = 0.0012604 Al 2 = 1.41044 * 10^7
R004 = 0.1480230 R04 = 0.0080940
r1 = 0.0903970 p0p 1 = 2.14 p0a1 = 5 p0a = 1.99 R0 = 0.0020204
R004 = 0.0297940 R004 = 0.212210 R0 = 0.0070704
Al3 = 0.0012600 Al 2 = 4.18423 * 10^7
R004 = 0.0390001 R04 = 0.0112107
r1 = 0.104702 p0p 1 = 1.9289 p0a1 = 4.92881 p0a = 1.9278 R0 = 0.0047000
R004 = 0.0070704 R004 = 0.212176 R0 = 0.0070704
Al3 = 0.0012604 Al 2 = 4.93046 * 10^7
R004 = 0.0382474 R04 = 0.0107428
r1 = 0.103129 p0p 1 = 1.91970 p0a1 = 4.4977 p0a = 1.49780 R0 = 0.000141709
R004 = 0.0080004 R004 = 0.21211 R0 = 0.0070704
Al3 = 0.0012600 Al 2 = 4.83294 * 10^7
R004 = 0.0382141 R04 = 0.0103169
r1 = 0.103247 p0p 1 = 1.91254 p0a1 = 4.49419 p0a = 1.49400 R0 = 0.000140887
R004 = 0.0070047 R004 = 0.212100 R0 = 0.0070704
Al3 = 0.0012604 Al 2 = 4.83014 * 10^7
R004 = 0.0382097 R04 = 0.0103003
r1 = 0.103287 p0p 1 = 1.91244 p0a1 = 4.49400 p0a = 1.49400 R0 = 0.01183 * 10^7
R004 = 0.0080070 R004 = 0.212100 R0 = 0.0070704
Al3 = 0.0012604 Al 2 = 4.83002 * 10^7
R004 = 0.0382199 R04 = 0.0103007
r1 = 0.103280 p0p 1 = 1.91240 p0a1 = 4.49400 p0a = 1.49400 R0 = 1.24423 * 10^8

```



```

"Matriz MVT6-14 rchamada"
Clear[p, al, a, pfi, pfiw, Kw, pfp, Rp, pfi1, Kd1, pfi0, Kp, FT, pfi2, pfi11, pfi01, pi, lpa, h1, rpi, al31, ml31, al21,
  h1, rpi1, al, z1, R1, nch];
p = 0.4223; al = 0.0981; a = 0.0842; pfi = 1.37075485;
pfiw = 14; Kw = 10^(-14); pfp = 2.16; Rp = 10^(-2.16); pfi1 = 5; Kd1 = 10^(-5); pfi0 = 1.99; Kp = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  pfi1 = pfp -  $\frac{pfi^3}{1 + pfi^3}$ ; pfi = rpi /. Solve[pfi1 == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^a (-pfi)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; h1 = p - pfi;
  pfi11 = pfi1 -  $\frac{2.04 pfi^3}{1 + pfi^3}$ ; al31 = ml31 /. Solve[pfi11 == -Log[10,  $\frac{al1 - ml31 + 10^a (-pfi)}{ml31}$ ], {ml31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pfi01 = pfi0 -  $\frac{2 pfi^3}{1 + pfi^3}$ ; h1 = rpi1 /. Solve[pfi01 == -Log[10,  $\frac{(p - rpi1) + 10^a (-pfi)}{rpi1}$ ], {rpi1}][[1]]; al = a - h1;
  h1 = 10^a (-pfi); z1 = 0.5 (h1 + h1 +  $\frac{Kw}{h1}$  + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 al + h1); R1 = h1 + 3 al31 + 2 al21 - h1 -  $\frac{Kw}{h1}$  - 2 al - h1; FT = z1;
  Print["R104 = ", h1, " R104 = ", pi, " R1 = ", h1];
  Print["Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
  Print["R04 = ", h1, " R04 = ", al];
  Print["z1 = ", z1, " pfp 1 = ", pfp, " pfi11 = ", pfi11, " pfi1 = ", pfi1, " pfi0 = ", pfi0, " R1 = ", R1];
, {6}]

R104 = 0.079475 R104 = 0.032421 R1 = 0.041884
Al3 = 0.097588 Al 2 = 0.000232229
R04 = 0.067229 R04 = 0.014497
z1 = 0.178379 pfp 1 = 2.16 pfi11 = 3 pfi1 = 1.99 R1 = 0.149519
R104 = 0.181219 R104 = 0.419772 R1 = 0.0419394
Al3 = 0.094437 Al 2 = 0.00178311
R04 = 0.051139 R04 = 0.048307
z1 = 0.833219 pfp 1 = 1.70286 pfi11 = 4.11941 pfi1 = 1.12897 R1 = 0.0081231
R104 = 0.127913 R104 = 0.421487 R1 = 0.0419394
Al3 = 0.094432 Al 2 = 0.00194819
R04 = 0.0224427 R04 = 0.0483073
z1 = 0.4499 pfp 1 = 1.70777 pfi11 = 4.07643 pfi1 = 1.04479 R1 = 0.004482494
R104 = 0.126139 R104 = 0.421232 R1 = 0.0419394
Al3 = 0.094432 Al 2 = 0.00197917
R04 = 0.0224491 R04 = 0.0483079
z1 = 0.49122 pfp 1 = 1.70423 pfi11 = 4.07441 pfi1 = 1.02148 R1 = 1.11394 .10^8
R104 = 0.126138 R104 = 0.421234 R1 = 0.0419394
Al3 = 0.094431 Al 2 = 0.00197977
R04 = 0.0224441 R04 = 0.0483089
z1 = 0.49122 pfp 1 = 1.70423 pfi11 = 4.07431 pfi1 = 1.02148 R1 = 2.97882 .10^8

```

```

"Matriz MVT6-14 pchamada"
Clear[p, al, a, pfi, pfiw, Kw, pfp, Rp, pfi1, Kd1, pfi0, Kp, FT, pfi2, pfi11, pfi01, pi, lpa, h1, rpi, al31, ml31, al21,
  h1, rpi1, al, z1, R1, nch];
p = 0.29453; al = 0.00270; a = 0.05200; pfi = 1.0283421;
pfiw = 14; Kw = 10^(-14); pfp = 2.16; Rp = 10^(-2.16); pfi1 = 5; Kd1 = 10^(-5); pfi0 = 1.99; Kp = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  pfi1 = pfp -  $\frac{pfi^3}{1 + pfi^3}$ ; pfi = rpi /. Solve[pfi1 == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^a (-pfi)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; h1 = p - pfi;
  pfi11 = pfi1 -  $\frac{2.04 pfi^3}{1 + pfi^3}$ ; al31 = ml31 /. Solve[pfi11 == -Log[10,  $\frac{al1 - ml31 + 10^a (-pfi)}{ml31}$ ], {ml31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pfi01 = pfi0 -  $\frac{2 pfi^3}{1 + pfi^3}$ ; h1 = rpi1 /. Solve[pfi01 == -Log[10,  $\frac{(p - rpi1) + 10^a (-pfi)}{rpi1}$ ], {rpi1}][[1]]; al = a - h1;
  h1 = 10^a (-pfi); z1 = 0.5 (h1 + h1 +  $\frac{Kw}{h1}$  + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 al + h1); R1 = h1 + 3 al31 + 2 al21 - h1 -  $\frac{Kw}{h1}$  - 2 al - h1; FT = z1;
  Print["R104 = ", h1, " R104 = ", pi, " R1 = ", h1];
  Print["Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
  Print["R04 = ", h1, " R04 = ", al];
  Print["z1 = ", z1, " pfp 1 = ", pfp, " pfi11 = ", pfi11, " pfi1 = ", pfi1, " pfi0 = ", pfi0, " R1 = ", R1];
, {6}]

R104 = 0.003724 R104 = 0.279481 R1 = 0.029321
Al3 = 0.00149982 Al 2 = 1.0281 .10^7
R04 = 0.048227 R04 = 0.00497932
z1 = 0.049718 pfp 1 = 2.16 pfi11 = 3 pfi1 = 1.99 R1 = 0.0224822
R104 = 0.003907 R104 = 0.160519 R1 = 0.029321
Al3 = 0.00149944 Al 2 = 9.8781 .10^7
R04 = 0.0377164 R04 = 0.021434
z1 = 0.114889 pfp 1 = 1.02244 pfi11 = 4.13379 pfi1 = 1.01127 R1 = 0.00181727
R104 = 0.0146771 R104 = 0.239413 R1 = 0.029421
Al3 = 0.0014994 Al 2 = 9.9949 .10^7
R04 = 0.037116 R04 = 0.021094
z1 = 0.114244 pfp 1 = 1.0071 pfi11 = 4.49419 pfi1 = 1.4942 R1 = 0.00040237
R104 = 0.0146471 R104 = 0.239301 R1 = 0.029321
Al3 = 0.0014994 Al 2 = 6.0346 .10^7
R04 = 0.0370489 R04 = 0.021111
z1 = 0.114278 pfp 1 = 1.00992 pfi11 = 4.49349 pfi1 = 1.49188 R1 = 0.000182218
R104 = 0.0146749 R104 = 0.239303 R1 = 0.029321
Al3 = 0.0014994 Al 2 = 6.0742 .10^7
R04 = 0.0370441 R04 = 0.0211189
z1 = 0.114234 pfp 1 = 1.00702 pfi11 = 4.49129 pfi1 = 1.49248 R1 = 1.00216 .10^8
R104 = 0.0146783 R104 = 0.239303 R1 = 0.029321
Al3 = 0.0014994 Al 2 = 6.0797 .10^7
R04 = 0.0370487 R04 = 0.0211162
z1 = 0.114287 pfp 1 = 1.00701 pfi11 = 4.49128 pfi1 = 1.49142 R1 = -2.19946 .10^8

```

```

"Neutron MPT-15 mekano"
Geom(p, al, a, pR, pRv, Rv, pR, Rp, pRd, Rd, pRv, Rv, PT, pRd, pRd1, pRd1, pR, Rp, Rp, al1, rd1, rd2,
    lat, dlat, al, al, Rv, rdy)
p = 0.6723; al = 0.1137; a = 0.0897; pR = 1.422915;
pRv = 14; Rv = 10^(-14); pR = 2.14; Rp = 10^(-2.14); pRd = 5; Rd = 10^(-5); pRv = 1.99; Rv = 10^(-1.99);
PT = 0;
Do[
  pRd = pR -  $\frac{PT^2}{1 + PT^2}$  / (Rv - Rp) / Sqrt[pRd - Log[10,  $\frac{(Rv - Rp) + 10^(-pR)}{Rp}$ ]]; (rpd) [(1); Rp - p - pR;
  pRd1 = pRd -  $\frac{2.04 PT^2}{1 + PT^2}$  / (al1 + rd1) / Sqrt[pRd1 - Log[10,  $\frac{(al - rd1) + 10^(-pR)}{rd1}$ ]]; (rd1) [(1); al2 - al - al1];
  pRd = pR -  $\frac{2 PT^2}{1 + PT^2}$  / (lat - dlat) / Sqrt[pRd - Log[10,  $\frac{(lat - dlat) + 10^(-pR)}{dlat}$ ]]; (dlat) [(1); al - a - lat];
  Rv = 10^(-pR); al = 0.5 (Rp + Rv -  $\frac{Rv}{Rv}$  + 3^2 al1 + 2^2 al2 + 2^2 al - lat); Rv = Rv + 3 al1 + 2 al2 - Rp -  $\frac{Rv}{Rv}$  - 2 al - lat; PT = al;
  Print["R2004 = ", Rp, " R3004 = ", pR, " Rv = ", Rv];
  Print["al1 = ", al1, " al2 = ", al2];
  Print["R04 = ", lat, " R04 = ", al];
  Print["al = ", al, " pR = ", pR, " pRd = ", pRd, " pRd1 = ", pRd1, " pRv = ", pRv, " Rv = ", Rv];
  , {6}

R2004 = 2.139349 R3004 = 2.571448 Rv = 2.122834
al1 = 0.113471 al2 = 0.10022704
R04 = 0.171432 R04 = 0.114743
al = 0.68399 pR = 2.14 pRd1 = 5 pRv = 1.99 Rv = 0.172372
R2004 = 2.22613 R3004 = 0.44779 Rv = 0.139349
al1 = 0.113448 al2 = 0.10022947
R04 = 0.127141 R04 = 0.142287
al = 0.77649 pR = 1.7123 pRd1 = 4.3733 pRv = 1.3977 Rv = 0.097316
R2004 = 0.22797 R3004 = 0.44341 Rv = 0.139349
al1 = 0.113441 al2 = 0.10023043
R04 = 0.127132 R04 = 0.142289
al = 0.78297 pR = 1.4913 pRd1 = 4.0443 pRv = 1.3517 Rv = 0.1047421
R2004 = 1.22136 R3004 = 0.44334 Rv = 0.139349
al1 = 0.11344 al2 = 0.1002339
R04 = 0.127127 R04 = 0.142293
al = 0.78323 pR = 1.4908 pRd1 = 4.0422 pRv = 1.3511 Rv = 0.10022336
R2004 = 1.22113 R3004 = 0.44377 Rv = 0.139349
al1 = 0.11344 al2 = 0.10023942
R04 = 0.127133 R04 = 0.142287
al = 0.78328 pR = 1.4903 pRd1 = 4.0422 pRv = 1.3511 Rv = 1.3934e-10^
R2004 = 1.22114 R3004 = 0.44378 Rv = 0.139349
al1 = 0.11344 al2 = 0.10023944
R04 = 0.127131 R04 = 0.142283
al = 0.78328 pR = 1.4903 pRd1 = 4.0422 pRv = 1.3511 Rv = 1.3934e-10^

```

```

"Neutron MPT-15 mekano"
Geom(p, al, a, pR, pRv, Rv, pR, Rp, pRd, Rd, pRv, Rv, PT, pRd, pRd1, pRd1, pR, Rp, Rp, al1, rd1, rd2,
    lat, dlat, al, al, Rv, rdy)
p = 0.3132; al = 0.0228; a = 0.0501; pR = 1.02473;
pRv = 14; Rv = 10^(-14); pR = 2.14; Rp = 10^(-2.14); pRd = 5; Rd = 10^(-5); pRv = 1.99; Rv = 10^(-1.99);
PT = 0;
Do[
  pRd = pR -  $\frac{PT^2}{1 + PT^2}$  / (Rv - Rp) / Sqrt[pRd - Log[10,  $\frac{(Rv - Rp) + 10^(-pR)}{Rp}$ ]]; (rpd) [(1); Rp - p - pR;
  pRd1 = pRd -  $\frac{2.04 PT^2}{1 + PT^2}$  / (al1 + rd1) / Sqrt[pRd1 - Log[10,  $\frac{(al - rd1) + 10^(-pR)}{rd1}$ ]]; (rd1) [(1); al2 - al - al1];
  pRd = pR -  $\frac{2 PT^2}{1 + PT^2}$  / (lat - dlat) / Sqrt[pRd - Log[10,  $\frac{(lat - dlat) + 10^(-pR)}{dlat}$ ]]; (dlat) [(1); al - a - lat];
  Rv = 10^(-pR); al = 0.5 (Rp + Rv -  $\frac{Rv}{Rv}$  + 3^2 al1 + 2^2 al2 + 2^2 al - lat); Rv = Rv + 3 al1 + 2 al2 - Rp -  $\frac{Rv}{Rv}$  - 2 al - lat; PT = al;
  Print["R2004 = ", Rp, " R3004 = ", pR, " Rv = ", Rv];
  Print["al1 = ", al1, " al2 = ", al2];
  Print["R04 = ", lat, " R04 = ", al];
  Print["al = ", al, " pR = ", pR, " pRd = ", pRd, " pRd1 = ", pRd1, " pRv = ", pRv, " Rv = ", Rv];
  , {6}

R2004 = 0.121242 R3004 = 0.27047 Rv = 0.194644
al1 = 0.022899 al2 = 1.9471e-10^
R04 = 0.104602 R04 = 0.004152
al = 0.39995 pR = 2.14 pRd1 = 5 pRv = 1.99 Rv = 0.121349
R2004 = 0.121204 R3004 = 0.27051 Rv = 0.194644
al1 = 0.0228939 al2 = 4.3819e-10^
R04 = 0.102179 R04 = 0.124384
al = 0.11728 pR = 1.9107 pRd1 = 4.6177 pRv = 1.6124 Rv = 0.019989
R2004 = 0.121242 R3004 = 0.27027 Rv = 0.194644
al1 = 0.0228939 al2 = 4.3819e-10^
R04 = 0.107492 R04 = 0.112129
al = 0.11794 pR = 1.9193 pRd1 = 4.4799 pRv = 1.4799 Rv = 0.0014742
R2004 = 0.121238 R3004 = 0.270274 Rv = 0.194644
al1 = 0.0228934 al2 = 4.3817e-10^
R04 = 0.107431 R04 = 0.112133
al = 0.11899 pR = 1.9197 pRd1 = 4.4773 pRv = 1.4774 Rv = 0.00023979
R2004 = 0.121249 R3004 = 0.270249 Rv = 0.194644
al1 = 0.0228934 al2 = 4.3819e-10^
R04 = 0.107421 R04 = 0.112137
al = 0.1191 pR = 1.9194 pRd1 = 4.4793 pRv = 1.4773 Rv = 1.3942e-10^
R2004 = 0.121249 R3004 = 0.270249 Rv = 0.194644
al1 = 0.0228934 al2 = 4.3819e-10^
R04 = 0.1074219 R04 = 0.112135
al = 0.11891 pR = 1.9199 pRd1 = 4.4792 pRv = 1.4771 Rv = 1.3914e-10^

```

```

"Masitas M734-16 rebusado"
Clear[p, al, a, p0, p0w, W, p0p, p0, p0d, Wd, p0, W, FI, p0p, p0d1, p0d, p0, tpi, hi, rpi, al3, m33, a33,
  hpi, stpi, si, z1, W, hpi];
p = 0.54613; al = 0.09392; a = 0.14602; p0 = 1.1519625;
p0w = 14; W = 10^(-14); p0p = 2.16; Wp = 10^(-2.16); p0d1 = 5; Wd1 = 10^(-5); p0d = 1.99; Wd = 10^(-1.99);
FI = 0;
Do[
  p0p = p0p -  $\frac{p0^5}{1 - p0^2}$ ; p1 = rpi /. Solve[p0p = -Log[10,  $\frac{(1 - rpi) * 10^(-p0)}{p0}$ ], {rpi}][[1]]; tpi = p - p1;
  p0d1 = p0d1 -  $\frac{2.04 p0^3}{1 - p0^2}$ ; a33 = m33 /. Solve[p0d1 = -Log[10,  $\frac{(a3 - m33) * 10^(-p0)}{m33}$ ], {m33}][[1]]; a33 = al - a33;
  p0d = p0d -  $\frac{2 p0^2}{1 - p0^2}$ ; hpi = stpi /. Solve[p0d = -Log[10,  $\frac{(h - stpi) * 10^(-p0)}{stpi}$ ], {stpi}][[1]]; si = a - hpi;
  hi = 10^(-p0); z1 = 0.5 (tpi + hi +  $\frac{W}{hi} + 3^2 a33 + 2^2 a33 + 2^2 si + hpi$ ); W = hi + 3 a33 + 2 a33 - tpi -  $\frac{W}{hi}$  - 2 si - hpi; FI = z1;
  Print["M734 = ", tpi, " M734 = ", p1, " W = ", W];
  Print[" A33 = ", a33, " A3 = ", a33];
  Print[" W04 = ", hpi, " W04 = ", si];
  Print[" z1 = ", z1, " p0p = ", p0p, " p0d1 = ", p0d1, " p0d = ", p0d, " W = ", W];
, {6}]

M734 = 1.049397 M734 = 0.486121 W = 1.0004481
A33 = 0.093924 A3 = 0.000194106
W04 = 1.17732 W04 = 0.118982
z1 = 0.04482 p0p = 2.16 p0d1 = 5 p0d = 1.99 W = 1.1519625
M734 = 0.117096 M734 = 0.423023 W = 1.0004481
A33 = 0.093924 A3 = 0.000194106
W04 = 0.049041 W04 = 0.0763879
z1 = 0.70118 p0p = 1.70212 p0d1 = 4.17722 p0d = 1.12943 W = 0.00942249
M734 = 0.122361 M734 = 0.414079 W = 1.0004481
A33 = 0.093924 A3 = 0.000194106
W04 = 0.0493819 W04 = 0.0002171
z1 = 0.709861 p0p = 1.70427 p0d1 = 4.07011 p0d = 1.07984 W = 1.000096861
M734 = 0.122367 M734 = 0.413761 W = 1.0004481
A33 = 0.093924 A3 = 0.000194106
W04 = 0.0487814 W04 = 0.0004634
z1 = 0.70987 p0p = 1.70182 p0d1 = 4.08716 p0d = 1.07984 W = 1.000071839
M734 = 0.122367 M734 = 0.413761 W = 1.0004481
A33 = 0.093924 A3 = 0.000194106
W04 = 0.0487814 W04 = 0.0004637
z1 = 0.709902 p0p = 1.70273 p0d1 = 4.08717 p0d = 1.07984 W = 1.000071839
M734 = 0.122368 M734 = 0.413762 W = 1.0004481
A33 = 0.093924 A3 = 0.000194106
W04 = 0.0487814 W04 = 0.0004647
z1 = 0.709914 p0p = 1.70272 p0d1 = 4.08714 p0d = 1.07984 W = 1.000071839

```

```

"Masitas M734-16 perusado"
Clear[p, al, a, p0, p0w, W, p0p, p0, p0d, Wd, p0, W, FI, p0p, p0d1, p0d, p0, tpi, hi, rpi, al3, m33, a33,
  hpi, stpi, si, z1, W, hpi];
p = 0.15927; al = 0.00248; a = 0.00215; p0 = 0.920796;
p0w = 14; W = 10^(-14); p0p = 2.16; Wp = 10^(-2.16); p0d1 = 5; Wd1 = 10^(-5); p0d = 1.99; Wd = 10^(-1.99);
FI = 0;
Do[
  p0p = p0p -  $\frac{p0^5}{1 - p0^2}$ ; p1 = rpi /. Solve[p0p = -Log[10,  $\frac{(1 - rpi) * 10^(-p0)}{p0}$ ], {rpi}][[1]]; tpi = p - p1;
  p0d1 = p0d1 -  $\frac{2.04 p0^3}{1 - p0^2}$ ; a33 = m33 /. Solve[p0d1 = -Log[10,  $\frac{(a3 - m33) * 10^(-p0)}{m33}$ ], {m33}][[1]]; a33 = al - a33;
  p0d = p0d -  $\frac{2 p0^2}{1 - p0^2}$ ; hpi = stpi /. Solve[p0d = -Log[10,  $\frac{(h - stpi) * 10^(-p0)}{stpi}$ ], {stpi}][[1]]; si = a - hpi;
  hi = 10^(-p0); z1 = 0.5 (tpi + hi +  $\frac{W}{hi} + 3^2 a33 + 2^2 a33 + 2^2 si + hpi$ ); W = hi + 3 a33 + 2 a33 - tpi -  $\frac{W}{hi}$  - 2 si - hpi; FI = z1;
  Print["M734 = ", tpi, " M734 = ", p1, " W = ", W];
  Print[" A33 = ", a33, " A3 = ", a33];
  Print[" W04 = ", hpi, " W04 = ", si];
  Print[" z1 = ", z1, " p0p = ", p0p, " p0d1 = ", p0d1, " p0d = ", p0d, " W = ", W];
, {6}]

M734 = 0.107768 M734 = 0.145844 W = 0.118681
A33 = 0.00247979 A3 = 0.07249 * 10^0
W04 = 0.1738413 W04 = 1.00070348
z1 = 0.117918 p0p = 2.16 p0d1 = 5 p0d = 1.99 W = 0.11868129
M734 = 0.1181297 M734 = 0.144281 W = 0.118681
A33 = 0.00247931 A3 = 0.03478 * 10^0
W04 = 0.0466813 W04 = 0.0124887
z1 = 0.189779 p0p = 1.70427 p0d1 = 4.07012 p0d = 1.07974 W = 0.0017238
M734 = 0.118208 M734 = 0.143749 W = 0.118681
A33 = 0.00247928 A3 = 7.41495 * 10^0
W04 = 0.0488749 W04 = 0.0188732
z1 = 0.146661 p0p = 1.00058 p0d1 = 4.44432 p0d = 1.44714 W = 0.00144938
M734 = 0.1183494 M734 = 0.143701 W = 0.118681
A33 = 0.00247928 A3 = 7.44077 * 10^0
W04 = 0.048489 W04 = 0.0186681
z1 = 0.14619 p0p = 1.00729 p0d1 = 4.44432 p0d = 1.44442 W = 0.000022827
M734 = 0.1183781 M734 = 0.143697 W = 0.118681
A33 = 0.00247928 A3 = 7.44487 * 10^0
W04 = 0.0484772 W04 = 0.0186729
z1 = 0.146321 p0p = 1.00719 p0d1 = 4.44439 p0d = 1.44443 W = 9.84447 * 10^0
M734 = 0.1183794 M734 = 0.143697 W = 0.118681
A33 = 0.00247928 A3 = 7.44833 * 10^0
W04 = 0.0484768 W04 = 0.0186738
z1 = 0.146314 p0p = 1.00714 p0d1 = 4.44437 p0d = 1.44443 W = -1.87402 * 10^0

```

```

"Newton MP34-17 rebusca"
Coor(p, al, a, p0, p0v, W, p0p, Wp, p0d, Wd, p0s, Ws, p1, p0q, p0d1, p0s1, p1, Wd, Ws, q0, a13, a13h, a13i,
    h0, h0v, a1, a1, W, h0):
p = 0.0226; al = 0.1097; a = 0.15969; p0 = 1.1736772;
p0v = 14; W = 10^(-14); p0p = 2.16; Wp = 10^(-2.16); p0d = 5; Wd = 10^(-5); p0s = 1.99; Ws = 10^(-1.99);
W = 0;
Do[
  p0d = p0p -  $\frac{p0p^2}{1 + p0p^2} / p1 + q0 / \text{Solve}[p0d = -\text{Log}[10, \frac{(p - q0) + 10^(-p0)}{q0}], \{q0\}][[1]] / Wp + p - p1$ ;
  p0d1 = p0d -  $\frac{2.04 p0p^2}{1 + p0p^2} / a13 + a13h / \text{Solve}[p0d1 = -\text{Log}[10, \frac{a1 - a13h) + 10^(-p0)}{a13}], \{a13h\}][[1]] / a13 + a1 - a13h$ ;
  p0s = p0p -  $\frac{2 p0p^2}{1 + p0p^2} / h0 + h0v / \text{Solve}[p0s = -\text{Log}[10, \frac{h0 - h0v) + 10^(-p0)}{h0}], \{h0v\}][[1]] / a1 + a - h0v$ ;
  W = 10^(-p0) / (1 + 0.5 (Wp + Ws) +  $\frac{Wp}{W} + 3^2 a13h + 2^2 a13i + 2^2 a1 + h0$ ) / (W + Ws + 3 a13h + 2 a13i - Wp -  $\frac{Wp}{W} + 2 a1 - h0$ ) / (1 + a1);
  Print["R0P04 = ", p0p, " R0Q4 = ", q0, " W = ", W];
  Print[" A13 = ", a13h, " A13 = ", a13i];
  Print[" R0A = ", h0, " R0S = ", a1];
  Print[" r1 = ", r1, " p0p 1 = ", p0p1, " p0d1 = ", p0d1, " p0s1 = ", p0s1, " W = ", W];
, {6}]

```

```

R0P04 = 0.087091 R0Q4 = 0.044942 W = 0.0470274
A13 = 0.109484 A13 = 0.000143444
R0A = 0.109484 R0S = 0.022164
r1 = 0.087091 p0p 1 = 2.16 p0d1 = 5 p0s1 = 1.99 W = 0.147097
R0P04 = 0.177902 R0Q4 = 0.474187 W = 0.0470274
A13 = 0.109484 A13 = 0.00116091
R0A = 0.177902 R0S = 0.074683
r1 = 0.177902 p0p 1 = 1.7041 p0d1 = 4.0234 p0s1 = 0.0902 W = 0.0100229
R0P04 = 0.18479 R0Q4 = 0.40347 W = 0.0470274
A13 = 0.109484 A13 = 0.00116091
R0A = 0.18479 R0S = 0.061742
r1 = 0.18479 p0p 1 = 1.6983 p0d1 = 4.03473 p0s1 = 0.14344 W = 0.000461289
R0P04 = 0.144674 R0Q4 = 0.40309 W = 0.0470274
A13 = 0.109484 A13 = 0.00116091
R0A = 0.144674 R0S = 0.019897
r1 = 0.144674 p0p 1 = 1.6981 p0d1 = 4.0344 p0s1 = 0.0403 W = 2.094e-12
R0P04 = 0.144674 R0Q4 = 0.40309 W = 0.0470274
A13 = 0.109484 A13 = 0.00116091
R0A = 0.144674 R0S = 0.019897
r1 = 0.144674 p0p 1 = 1.6981 p0d1 = 4.0344 p0s1 = 0.0403 W = 2.094e-12

```

```

"Newton MP34-17 pomeca"
Coor(p, al, a, p0, p0v, W, p0p, Wp, p0d, Wd, p0s, Ws, p1, p0q, p0d1, p0s1, p1, Wd, Ws, q0, a13, a13h, a13i,
    h0, h0v, a1, a1, W, h0):
p = 0.17306; al = 0.00059; a = 0.00001; p0 = 0.002279;
p0v = 14; W = 10^(-14); p0p = 2.16; Wp = 10^(-2.16); p0d = 5; Wd = 10^(-5); p0s = 1.99; Ws = 10^(-1.99);
W = 0;
Do[
  p0d = p0p -  $\frac{p0p^2}{1 + p0p^2} / p1 + q0 / \text{Solve}[p0d = -\text{Log}[10, \frac{(p - q0) + 10^(-p0)}{q0}], \{q0\}][[1]] / Wp + p - p1$ ;
  p0d1 = p0d -  $\frac{2.04 p0p^2}{1 + p0p^2} / a13 + a13h / \text{Solve}[p0d1 = -\text{Log}[10, \frac{a1 - a13h) + 10^(-p0)}{a13}], \{a13h\}][[1]] / a13 + a1 - a13h$ ;
  p0s = p0p -  $\frac{2 p0p^2}{1 + p0p^2} / h0 + h0v / \text{Solve}[p0s = -\text{Log}[10, \frac{h0 - h0v) + 10^(-p0)}{h0}], \{h0v\}][[1]] / a1 + a - h0v$ ;
  W = 10^(-p0) / (1 + 0.5 (Wp + Ws) +  $\frac{Wp}{W} + 3^2 a13h + 2^2 a13i + 2^2 a1 + h0$ ) / (W + Ws + 3 a13h + 2 a13i - Wp -  $\frac{Wp}{W} + 2 a1 - h0$ ) / (1 + a1);
  Print["R0P04 = ", p0p, " R0Q4 = ", q0, " W = ", W];
  Print[" A13 = ", a13h, " A13 = ", a13i];
  Print[" R0A = ", h0, " R0S = ", a1];
  Print[" r1 = ", r1, " p0p 1 = ", p0p1, " p0d1 = ", p0d1, " p0s1 = ", p0s1, " W = ", W];
, {6}]

```

```

R0P04 = 0.0011438 R0Q4 = 0.143944 W = 0.129413
A13 = 0.000000971 A13 = 2.0902e-12
R0A = 0.0022408 R0S = 0.0074939
r1 = 0.1221 p0p 1 = 2.16 p0d1 = 5 p0s1 = 1.99 W = 0.0011438
R0P04 = 0.018036 R0Q4 = 0.147172 W = 0.124413
A13 = 0.000000902 A13 = 9.7444e-12
R0A = 0.0090248 R0S = 0.0109612
r1 = 0.144444 p0p 1 = 1.9042 p0d1 = 4.4744 p0s1 = 0.4704 W = 0.0011438
R0P04 = 0.014424 R0Q4 = 0.146824 W = 0.124413
A13 = 0.000000906 A13 = 1.0229e-12
R0A = 0.047098 R0S = 0.021108
r1 = 0.144882 p0p 1 = 1.9047 p0d1 = 4.4752 p0s1 = 0.4394 W = 0.00114409
R0P04 = 0.0144723 R0Q4 = 0.146838 W = 0.124413
A13 = 0.000000904 A13 = 1.0302e-12
R0A = 0.036136 R0S = 0.021044
r1 = 0.144788 p0p 1 = 1.9031 p0d1 = 4.4753 p0s1 = 0.4394 W = 0.000020981
R0P04 = 0.0144742 R0Q4 = 0.146834 W = 0.124413
A13 = 0.000000904 A13 = 1.0301e-12
R0A = 0.046404 R0S = 0.021044
r1 = 0.144774 p0p 1 = 1.9031 p0d1 = 4.47494 p0s1 = 0.4394 W = 2.0006e-12

```



```

"Matriz M2x4-18 reducida"
Clear[p, al, e, p0, p0w, W, p0p, Wp, p0al, Xal, p0a, Wp, FT, p0p1, p0a1, p0a, ga, lpa, la, rpa, al31, ml31, al21,
    lat, rlat, m1, r1, W, m0];
p = 0.68904; al = 0.12404; a = 0.14889; p0 = 1.18175489;
p0w = 14; W = 10^(-14); p0p = 2.14; Wp = 10^(-2.14); p0al = 5; Xal = 10^(-5); p0a = 1.99; Wp = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    p0p1 = p0p -  $\frac{p0^2}{1 + p0^2}$  / (p1 + rpa); Solve[p0p1 = -Log[10,  $\frac{(p1 - rpa) + 10^(-p0)}{p0}$ ], {rpa}][[1]] / (p1 + p - p0);
    p0a1 = p0a1 -  $\frac{2.04 p0^2}{1 + p0^2}$  / (al31 + ml31); Solve[p0a1 = -Log[10,  $\frac{(al31 - ml31) + 10^(-p0)}{ml31}$ ], {ml31}][[1]] / (al21 + al - al31);
    p0a = p0a -  $\frac{2 p0^2}{1 + p0^2}$  / (lat + rlat); Solve[p0a = -Log[10,  $\frac{(lat - rlat) + 10^(-p0)}{rlat}$ ], {rlat}][[1]] / (m1 + a - lat);
    W = 10^(-p0); r1 = 0.5 (lpa + W +  $\frac{W}{W}$  + 3^2 al31 + 3^2 al21 + 2^2 m1 + lat); W = W + 3 al31 + 2 al21 - lpa -  $\frac{W}{W}$  - 2 m1 - lat;
    FT = FT;
    Print["M2x4 = ", lpa, " M2x4 = ", ga, " W = ", W];
    Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
    Print[" W04 = ", lat, " W06 = ", m1];
    Print[" r1 = ", r1, " p0p 1 = ", p0p1, " p0a1 = ", p0a1, " p0a = ", p0a, " W = ", W];
    {#}

M2x4 = 0.644782 M2x4 = 0.401187 W = 0.644391
Al3 = 0.124021 Al 2 = 0.00002543
W04 = 0.148891 W06 = 0.021834
r1 = 0.748111 p0p 1 = 2.14 p0a1 = 5 p0a = 1.99 W = 0.179442
M2x4 = 0.121942 M2x4 = 0.803008 W = 0.044311
Al3 = 0.123971 Al 2 = 0.00004919
W04 = 0.020779 W06 = 0.024421
r1 = 0.844431 p0p 1 = 1.49729 p0a1 = 4.88421 p0a = 1.94411 W = 0.019917
M2x4 = 0.148747 M2x4 = 0.812210 W = 0.044311
Al3 = 0.123891 Al 2 = 0.00019413
W04 = 0.0479714 W06 = 0.010117
r1 = 0.90742 p0p 1 = 1.47381 p0a1 = 4.80724 p0a = 1.91471 W = 0.00702282
M2x4 = 0.146127 M2x4 = 0.811910 W = 0.044311
Al3 = 0.123849 Al 2 = 0.00018494
W04 = 0.0471134 W06 = 0.010177
r1 = 0.93929 p0p 1 = 1.47136 p0a1 = 4.8044 p0a = 1.91392 W = 0.00040917
M2x4 = 0.144118 M2x4 = 0.81191 W = 0.044311
Al3 = 0.123849 Al 2 = 0.00018729
W04 = 0.0471994 W06 = 0.010192
r1 = 0.93949 p0p 1 = 1.47139 p0a1 = 4.80421 p0a = 1.91376 W = 0.04399 - 10^8
M2x4 = 0.144142 M2x4 = 0.811910 W = 0.044311
Al3 = 0.123849 Al 2 = 0.00019078
W04 = 0.0471976 W06 = 0.010192
r1 = 0.93949 p0p 1 = 1.47137 p0a1 = 4.80421 p0a = 1.91376 W = 0.94812 - 10^8

```

```

"Matriz M2x4-18 reducida"
Clear[p, al, e, p0, p0w, W, p0p, Wp, p0al, Xal, p0a, Wp, FT, p0p1, p0a1, p0a, ga, lpa, la, rpa, al31, ml31, al21,
    lat, rlat, m1, r1, W, m0];
p = 0.14852; al = 0.000293; a = 0.00054; p0 = 0.994292;
p0w = 14; W = 10^(-14); p0p = 2.14; Wp = 10^(-2.14); p0al = 5; Xal = 10^(-5); p0a = 1.99; Wp = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    p0p1 = p0p -  $\frac{p0^2}{1 + p0^2}$  / (p1 + rpa); Solve[p0p1 = -Log[10,  $\frac{(p1 - rpa) + 10^(-p0)}{p0}$ ], {rpa}][[1]] / (p1 + p - p0);
    p0a1 = p0a1 -  $\frac{2.04 p0^2}{1 + p0^2}$  / (al31 + ml31); Solve[p0a1 = -Log[10,  $\frac{(al31 - ml31) + 10^(-p0)}{ml31}$ ], {ml31}][[1]] / (al21 + al - al31);
    p0a = p0a -  $\frac{2 p0^2}{1 + p0^2}$  / (lat + rlat); Solve[p0a = -Log[10,  $\frac{(lat - rlat) + 10^(-p0)}{rlat}$ ], {rlat}][[1]] / (m1 + a - lat);
    W = 10^(-p0); r1 = 0.5 (lpa + W +  $\frac{W}{W}$  + 3^2 al31 + 3^2 al21 + 2^2 m1 + lat); W = W + 3 al31 + 2 al21 - lpa -  $\frac{W}{W}$  - 2 m1 - lat;
    FT = FT;
    Print["M2x4 = ", lpa, " M2x4 = ", ga, " W = ", W];
    Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
    Print[" W04 = ", lat, " W06 = ", m1];
    Print[" r1 = ", r1, " p0p 1 = ", p0p1, " p0a1 = ", p0a1, " p0a = ", p0a, " W = ", W];
    {#}

M2x4 = 0.0392944 M2x4 = 0.176134 W = 0.130947
Al3 = 0.00029302 Al 2 = 1.89789 - 10^8
W04 = 0.047431 W06 = 0.0207917
r1 = 0.129204 p0p 1 = 2.14 p0a1 = 5 p0a = 1.99 W = 0.0214937
M2x4 = 0.044492 M2x4 = 0.169171 W = 0.130947
Al3 = 0.00029303 Al 2 = 4.48188 - 10^8
W04 = 0.0741132 W06 = 0.0208249
r1 = 0.130044 p0p 1 = 1.99449 p0a1 = 4.84241 p0a = 1.94297 W = 0.00188218
M2x4 = 0.044939 M2x4 = 0.16791 W = 0.130947
Al3 = 0.00029303 Al 2 = 7.20484 - 10^8
W04 = 0.073849 W06 = 0.0208442
r1 = 0.132479 p0p 1 = 1.8019 p0a1 = 4.4234 p0a = 1.83079 W = 0.001421
M2x4 = 0.044977 M2x4 = 0.167942 W = 0.130947
Al3 = 0.00029307 Al 2 = 7.28076 - 10^8
W04 = 0.0727462 W06 = 0.0207949
r1 = 0.132893 p0p 1 = 1.87904 p0a1 = 4.42694 p0a = 1.82808 W = 0.000018036
M2x4 = 0.044942 M2x4 = 0.167949 W = 0.130947
Al3 = 0.00029307 Al 2 = 7.2147 - 10^8
W04 = 0.0727949 W06 = 0.0208036
r1 = 0.132949 p0p 1 = 1.87894 p0a1 = 4.42694 p0a = 1.82798 W = 0.09439 - 10^8
M2x4 = 0.044942 M2x4 = 0.167949 W = 0.130947
Al3 = 0.00029307 Al 2 = 7.28914 - 10^8
W04 = 0.0727949 W06 = 0.0208041
r1 = 0.132899 p0p 1 = 1.87882 p0a1 = 4.42689 p0a = 1.82798 W = 8.88198 - 10^8

```

```

"Matriz MPP4-13 reducida"
Clear[p, al, s, p0, p0w, p0v, p0q, p0k, p0l, Kd, p0r, Ks, FT, p0q1, p0k1, p0l1, p0, hq, h1, rps, al31, rsl31, al21,
  h1, rsl1, al, r1, r0, r01];
p = 0.76710; al = 0.14074; s = 0.18903; p0 = 1.0023063;
p0w = 14; p0v = 10^(-14); p0q = 2.16; p0r = 10^(-2.16); p0k1 = 5; Kd = 10^(-5); p0r = 1.99; Ks = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  p0q1 = p0q -  $\frac{p_0^2 s}{1 - p_0^2 s}$  / (p + rps /. Solve[p0q1 = -Log[10,  $\frac{(p - rps) + 10^*(p0)}{rps}$ ], {rps}][[1]] / (p + p - p0);
  p0k1 = p0k1 -  $\frac{2.04 p_0^2 s}{1 - p_0^2 s}$  / (al31 + rsl31 /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{(al - rsl31) + 10^*(p0)}{rsl31}$ ], {rsl31}][[1]] / (al21 + al - al31);
  p0l1 = p0l1 -  $\frac{2 p_0^2 s}{1 - p_0^2 s}$  / (h1 + rsl1 /. Solve[p0l1 = -Log[10,  $\frac{(s - rsl1) + 10^*(p0)}{rsl1}$ ], {rsl1}][[1]] / (s1 + s - h1); h1 = 10^*(p0);
  r1 = 0.5 (hq + h1 -  $\frac{h_1 w}{h1}$  - 3*2*al31 - 2*2*al21 - 2*2*al - h1); h1 = h1 - 3*al31 - 2*al21 - h1 -  $\frac{h_1 w}{h1}$  - 2*al - h1; FT = r1;
  Print["R004 = ", hq1, " R004 = ", p1, " S = ", h1];
  Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
  Print[" R04 = ", h1, " S04 = ", s1];
  Print[" r1 = ", r1, " p0p 1 = ", p0p1, " p0k1 = ", p0k1, " p0l1 = ", p0l1, " p0 = ", p0, " FT = ", FT];
  , {0}]
R004 = 3.1790308 R004 = 0.892382 S = 0.0429031
Al3 = 0.142716 Al 2 = 0.00022642
R04 = 0.142302 S04 = 0.0244431
r1 = 0.872514 p0p 1 = 2.14 p0k1 = 9 p0l1 = 1.99 FT = 0.117613
R004 = 0.142328 R004 = 0.874504 S = 0.0429032
Al3 = 0.142817 Al 2 = 0.00022648
R04 = 0.142479 S04 = 0.0244431
r1 = 0.84218 p0p 1 = 1.87899 p0k1 = 4.31468 p0l1 = 1.02397 FT = 0.0340542
R004 = 0.142497 R004 = 0.84442 S = 0.0429033
Al3 = 0.142498 Al 2 = 0.000226348
R04 = 0.0704493 S04 = 0.0244431
r1 = 0.87277 p0p 1 = 1.48239 p0k1 = 3.94484 p0l1 = 0.971183 FT = 0.000793489
R004 = 0.020093 R004 = 0.844247 S = 0.0429033
Al3 = 0.142482 Al 2 = 0.000226799
R04 = 0.0701499 S04 = 0.0244431
r1 = 0.87341 p0p 1 = 1.48122 p0k1 = 3.98219 p0l1 = 0.972441 FT = 0.000483449
R004 = 0.020088 R004 = 0.844142 S = 0.0429033
Al3 = 0.142482 Al 2 = 0.000226747
R04 = 0.0701347 S04 = 0.0244431
r1 = 0.87344 p0p 1 = 1.48118 p0k1 = 3.98174 p0l1 = 0.972291 FT = 2.177*10^-8
R004 = 0.020094 R004 = 0.84414 S = 0.0429033
Al3 = 0.142482 Al 2 = 0.000226749
R04 = 0.0701499 S04 = 0.0244431
r1 = 0.87348 p0p 1 = 1.48118 p0k1 = 3.98139 p0l1 = 0.972294 FT = 3.44021*10^-8

```

```

"Matriz MPP4-19 reducida"
Clear[p, al, s, p0, p0w, p0v, p0q, p0k, p0l, Kd, p0r, Ks, FT, p0q1, p0k1, p0l1, p0, hq, h1, rps, al31, rsl31, al21,
  h1, rsl1, al, r1, r0, r01];
p = 0.18025; al = 0.00294; s = 0.09756; p0 = 0.9671757;
p0w = 14; p0v = 10^(-14); p0q = 2.16; p0r = 10^(-2.16); p0k1 = 5; Kd = 10^(-5); p0r = 1.99; Ks = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  p0q1 = p0q -  $\frac{p_0^2 s}{1 - p_0^2 s}$  / (p + rps /. Solve[p0q1 = -Log[10,  $\frac{(p - rps) + 10^*(p0)}{rps}$ ], {rps}][[1]] / (p + p - p0);
  p0k1 = p0k1 -  $\frac{2.04 p_0^2 s}{1 - p_0^2 s}$  / (al31 + rsl31 /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{(al - rsl31) + 10^*(p0)}{rsl31}$ ], {rsl31}][[1]] / (al21 + al - al31);
  p0l1 = p0l1 -  $\frac{2 p_0^2 s}{1 - p_0^2 s}$  / (h1 + rsl1 /. Solve[p0l1 = -Log[10,  $\frac{(s - rsl1) + 10^*(p0)}{rsl1}$ ], {rsl1}][[1]] / (s1 + s - h1); h1 = 10^*(p0);
  r1 = 0.5 (hq + h1 -  $\frac{h_1 w}{h1}$  - 3*2*al31 - 2*2*al21 - 2*2*al - h1); h1 = h1 - 3*al31 - 2*al21 - h1 -  $\frac{h_1 w}{h1}$  - 2*al - h1; FT = r1;
  Print["R004 = ", hq1, " R004 = ", p1, " S = ", h1];
  Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
  Print[" R04 = ", h1, " S04 = ", s1];
  Print[" r1 = ", r1, " p0p 1 = ", p0p1, " p0k1 = ", p0k1, " p0l1 = ", p0l1, " p0 = ", p0, " FT = ", FT];
  , {0}]
R004 = 0.00942434 R004 = 0.139354 S = 0.028776
Al3 = 0.00023970 Al 2 = 2.14817*10^-8
R04 = 0.0007028 S04 = 0.0049974
r1 = 3.18324 p0p 1 = 2.16 p0k1 = 9 p0l1 = 1.99 FT = 0.0214346
R004 = 0.0271077 R004 = 0.131442 S = 0.028776
Al3 = 0.000239424 Al 2 = 7.89708*10^-8
R04 = 0.0774474 S04 = 0.0200124
r1 = 0.184884 p0p 1 = 1.98272 p0k1 = 4.45478 p0l1 = 1.48844 FT = 0.00197919
R004 = 0.0271059 R004 = 0.131349 S = 0.028776
Al3 = 0.000239916 Al 2 = 0.19479*10^-8
R04 = 0.0748327 S04 = 0.0212273
r1 = 0.184482 p0p 1 = 1.8748 p0k1 = 4.42148 p0l1 = 1.42199 FT = 0.00017617
R004 = 0.0277817 R004 = 0.131794 S = 0.028776
Al3 = 0.000239917 Al 2 = 0.19161*10^-8
R04 = 0.0742129 S04 = 0.021332
r1 = 0.184888 p0p 1 = 1.87812 p0k1 = 4.41898 p0l1 = 1.42204 FT = 0.000048239
R004 = 0.0277841 R004 = 0.131794 S = 0.028776
Al3 = 0.000239917 Al 2 = 0.19418*10^-8
R04 = 0.0742119 S04 = 0.021341
r1 = 0.184991 p0p 1 = 1.87901 p0k1 = 4.41942 p0l1 = 1.42202 FT = 1.17408*10^-8
R004 = 0.0277848 R004 = 0.131794 S = 0.028776
Al3 = 0.000239917 Al 2 = 0.19488*10^-8
R04 = 0.0742152 S04 = 0.0213419
r1 = 0.184932 p0p 1 = 1.878 p0k1 = 4.4196 p0l1 = 1.42 FT = 0.04982*10^-8

```

```

**Muestra M91-02 exacto**
Clear[p, a1, s, p1, p2, Kw, p3p, Kp, p3a1, Kd1, p3b, Ks, PT, p3p1, p3a11, p3b1, pt, hpi, h1, rpi, a1h1, m1h1, a1h2,
    h1, r1h1, m1, r1, h1, m1];
p = 0.36968; a1 = 0.22794; s = 0.23338; p1 = 1.30285;
pW = 14; Kw = 10^(-14); p3p = 2.14; Kp = 10^(-2.14); p3a1 = 5; Kd1 = 10^(-5); p3b = 1.99; Ks = 10^(-1.99);
PT = 0;
Do[
    p3b1 = p3b *  $\frac{PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; p1 = rpi /. Solve[p3b1 = -Log[10,  $\frac{(p - hpi) + 10^*(p1 - p3b1)}{p1}$ ], {rpi}][[1]]; hpi = p - p1;
    p3a11 = p3a1 *  $\frac{2.04 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; a1h1 = m1h1 /. Solve[p3a11 = -Log[10,  $\frac{(a1 - m1h1) + 10^*(p1 - p3a11)}{m1h1}$ ], {m1h1}][[1]]; a1h2 = a1 - a1h1;
    p3b1 = p3b *  $\frac{2 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; h1 = r1h1 /. Solve[p3b1 = -Log[10,  $\frac{(s - r1h1) + 10^*(p1 - p3b1)}{r1h1}$ ], {r1h1}][[1]]; m1 = s - h1; h1 = 10^*(p1 - p3b1);
    r1 = 0.5 (hpi + h1 -  $\frac{Kw}{h1} + 3*2*a1h1 + 2*2*a1h2 + 3*2*m1 - h1$ ); h1 = h1 + 3*a1h1 + 2*a1h2 -  $\frac{Kw}{h1} - 2*m1 - h1$ ; PT = r1;
    Print["R3P04 = ", hpi, " R3P04 = ", p1, " h1 = ", h1];
    Print[" A1h = ", a1h1, " A1 2 = ", a1h2];
    Print[" R3O4 = ", h1, " R3O4 = ", a1];
    Print[" r1 = ", r1, " p3p 1 = ", p3p1, " p3a11 = ", p3a11, " p3b1 = ", p3b1, " p3a1 = ", p3a1, " R3 = ", h1];
    ; (6)
R3P04 = 0.228482 R3O04 = 0.369186 h1 = 0.0495219
A1h = 0.227924 A1 2 = 0.000454443
R3O4 = 0.131672 R3O4 = 0.037078
r1 = 1.28718 p3p 1 = 2.14 p3a11 = 5 p3b1 = 1.99 R3 = 0.342178
R3P04 = 0.227938 R3O04 = 0.369247 h1 = 0.0495219
A1h = 0.227407 A1 2 = 0.00033218
R3O4 = 0.0492431 R3O4 = 0.144137
r1 = 1.37018 p3p 1 = 1.42349 p3a11 = 0.14371 p3b1 = 0.324979 R3 = 0.3144977
R3P04 = 0.22841 R3O04 = 0.36827 h1 = 0.0495218
A1h = 0.227339 A1 2 = 0.000421779
R3O4 = 0.0493381 R3O4 = 0.149948
r1 = 1.35493 p3p 1 = 1.41979 p3a11 = 0.14313 p3b1 = 0.37793 R3 = 0.300038104
R3P04 = 0.228469 R3O04 = 0.368711 h1 = 0.0495218
A1h = 0.227334 A1 2 = 0.000424322
R3O4 = 0.0493394 R3O4 = 0.149791
r1 = 1.35339 p3p 1 = 1.42049 p3a11 = 0.14303 p3b1 = 0.37827 R3 = 0.3000347486
R3P04 = 0.228494 R3O04 = 0.368636 h1 = 0.0495218
A1h = 0.227334 A1 2 = 0.000424448
R3O4 = 0.0493391 R3O4 = 0.149791
r1 = 1.35383 p3p 1 = 1.42049 p3a11 = 0.14303 p3b1 = 0.37827 R3 = 0.3000347486
R3P04 = 0.228398 R3O04 = 0.368636 h1 = 0.0495218
A1h = 0.227334 A1 2 = 0.000424481
R3O4 = 0.0493394 R3O4 = 0.149791
r1 = 1.35383 p3p 1 = 1.42049 p3a11 = 0.14303 p3b1 = 0.37827 R3 = 0.3000347486

**Muestra M9134-30 pormucho**
Clear[p, a1, s, p1, p2, Kw, p3p, Kp, p3a1, Kd1, p3b, Ks, PT, p3p1, p3a11, p3b1, pt, hpi, h1, rpi, a1h1, m1h1, a1h2,
    h1, r1h1, m1, r1, h1, m1];
p = 0.22794; a1 = 0.000517; s = 0.10291; p1 = 0.8445118;
pW = 14; Kw = 10^(-14); p3p = 2.14; Kp = 10^(-2.14); p3a1 = 5; Kd1 = 10^(-5); p3b = 1.99; Ks = 10^(-1.99);
PT = 0;
Do[
    p3b1 = p3b *  $\frac{PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; p1 = rpi /. Solve[p3b1 = -Log[10,  $\frac{(p - hpi) + 10^*(p1 - p3b1)}{p1}$ ], {rpi}][[1]]; hpi = p - p1;
    p3a11 = p3a1 *  $\frac{2.04 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; a1h1 = m1h1 /. Solve[p3a11 = -Log[10,  $\frac{(a1 - m1h1) + 10^*(p1 - p3a11)}{m1h1}$ ], {m1h1}][[1]]; a1h2 = a1 - a1h1;
    p3b1 = p3b *  $\frac{2 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; h1 = r1h1 /. Solve[p3b1 = -Log[10,  $\frac{(s - r1h1) + 10^*(p1 - p3b1)}{r1h1}$ ], {r1h1}][[1]]; m1 = s - h1; h1 = 10^*(p1 - p3b1);
    r1 = 0.5 (hpi + h1 -  $\frac{Kw}{h1} + 3*2*a1h1 + 2*2*a1h2 + 3*2*m1 - h1$ ); h1 = h1 + 3*a1h1 + 2*a1h2 -  $\frac{Kw}{h1} - 2*m1 - h1$ ; PT = r1;
    Print["R3P04 = ", hpi, " R3P04 = ", p1, " h1 = ", h1];
    Print[" A1h = ", a1h1, " A1 2 = ", a1h2];
    Print[" R3O4 = ", h1, " R3O4 = ", a1];
    Print[" r1 = ", r1, " p3p 1 = ", p3p1, " p3a11 = ", p3a11, " p3b1 = ", p3b1, " p3a1 = ", p3a1, " R3 = ", h1];
    ; (6)
R3P04 = 0.229639 R3O04 = 0.214774 h1 = 0.14303
A1h = 0.00044946 A1 2 = 0.4197*10^0
R3O4 = 0.0491399 R3O4 = 0.00497012
r1 = 0.143034 p3p 1 = 2.14 p3a11 = 5 p3b1 = 1.99 R3 = 0.00493771
R3P04 = 0.229901 R3O04 = 0.22897 h1 = 0.14303
A1h = 0.0004497 A1 2 = 0.4197*10^0
R3O4 = 0.0023388 R3O4 = 0.0049712
r1 = 0.143789 p3p 1 = 1.87711 p3a11 = 4.44301 p3b1 = 1.84422 R3 = 0.00232948
R3P04 = 0.229884 R3O04 = 0.227702 h1 = 0.14303
A1h = 0.00044989 A1 2 = 0.41944*10^0
R3O4 = 0.1903682 R3O4 = 0.0219603
r1 = 0.148011 p3p 1 = 1.87688 p3a11 = 4.44376 p3b1 = 1.81133 R3 = 0.00188702
R3P04 = 0.2296129 R3O04 = 0.227648 h1 = 0.14303
A1h = 0.00044993 A1 2 = 0.41947*10^0
R3O4 = 0.1904488 R3O4 = 0.0220013
r1 = 0.148216 p3p 1 = 1.88227 p3a11 = 4.44432 p3b1 = 1.80858 R3 = 0.000187532
R3P04 = 0.2296127 R3O04 = 0.227641 h1 = 0.14303
A1h = 0.00044993 A1 2 = 0.41947*10^0
R3O4 = 0.190329 R3O4 = 0.022071
r1 = 0.148222 p3p 1 = 1.88764 p3a11 = 4.44499 p3b1 = 1.80851 R3 = 0.24241*10^0
R3P04 = 0.2296121 R3O04 = 0.227641 h1 = 0.14303
A1h = 0.00044993 A1 2 = 0.41944*10^0
R3O4 = 0.1903882 R3O4 = 0.0220713
r1 = 0.148224 p3p 1 = 1.88818 p3a11 = 4.44444 p3b1 = 1.80829 R3 = 1.78216*10^0

```

```

"Masitas M974-21 recondado"
Clear[p, al, e, pR, pRv, W, pRq, Rp, pRd, Rd, pRz, Rz, PT, pRq1, pRd1, pRz1, pt, hq1, h, q1, al1, rd1, al21,
    h21, r21, al, e1, R1, w1];
p = 1.21549; al = 0.30279; e = 0.27059; pR = 1.3561412;
pRv = 14; W = 10^(-14); pRq = 2.16; Rp = 10^(-2.16); pRd = 5; Rd = 10^(-5); pRz = 1.99; Rz = 10^(-1.99);
PT = 0;
Do[
  pRq1 = pRq -  $\frac{pR^3}{1 + pR^3}$ ; hq1 = hq1 /. Solve[pRq1 == Log[10,  $\frac{(R - Rd)(1 + 10^e - pR)}{pR}$ ], {hq1}][[1]]; hq1 = p - pt;
  pRd1 = pRd -  $\frac{2.04 pR^3}{1 + pR^3}$ ; rd1 = rd1 /. Solve[pRd1 == Log[10,  $\frac{(al - rd1)(1 + 10^e - pR)}{rd1}$ ], {rd1}][[1]]; al21 = al - al1;
  pRz1 = pRz -  $\frac{2 pR^3}{1 + pR^3}$ ; h21 = h21 /. Solve[pRz1 == Log[10,  $\frac{(e - h21)(1 + 10^e - pR)}{h21}$ ], {h21}][[1]]; e1 = e - h21; h1 = 10^(-pR);
  r1 = 0.5 (hq1 - h1 -  $\frac{W}{h1}$  - 3^2 al1 - 2^2 al21 - 2^2 e1 - h21); R1 = h1 - 3 al1 - 2 al21 - hq1 -  $\frac{W}{h1}$  - 2 e1 - h21; PT = r1;
  Print["R1R04 = ", hq1, " R1R04 = ", pt, " R = ", h1];
  Print[" al1 = ", al1, " al 2 = ", al21];
  Print[" R04 = ", h21, " R04 = ", e1];
  Print[" r1 = ", r1, " pRq 1 = ", pRq1, " pRd1 = ", pRd1, " pRz1 = ", pRz1, " R1 = ", R1,
    "\n"];
R1R04 = 0.180118 R1R04 = 0.08147 R = 0.0441412
al1 = 0.012711 al 2 = 0.000487337
R04 = 0.111361 R04 = 0.0113612
r1 = 1.4824 pRq 1 = 2.16 pRd1 = 5 pRz1 = 1.99 R1 = 0.419747
R1R04 = 0.444494 R1R04 = 0.770166 R = 0.0441412
al1 = 0.011309 al 2 = 0.001972339
R04 = 0.0407341 R04 = 0.010734
r1 = 2.0541 pRq 1 = 1.35612 pRd1 = 5.94518 pRz1 = 0.94944 R1 = 0.0224451
R1R04 = 0.461644 R1R04 = 0.750114 R = 0.0441412
al1 = 0.011439 al 2 = 0.00120009
R04 = 0.0411213 R04 = 0.0141777
r1 = 2.0714 pRq 1 = 1.6709 pRd1 = 5.79014 pRz1 = 0.91301 R1 = 0.000994229
R1R04 = 0.461031 R1R04 = 0.754339 R = 0.0441412
al1 = 0.011498 al 2 = 0.00119469
R04 = 0.0410774 R04 = 0.0141633
r1 = 2.0712 pRq 1 = 1.64936 pRd1 = 5.79433 pRz1 = 0.90903 R1 = 0.000012369
R1R04 = 0.461108 R1R04 = 0.754675 R = 0.0441412
al1 = 0.011495 al 2 = 0.00119804
R04 = 0.0408497 R04 = 0.014149
r1 = 2.0702 pRq 1 = 1.64959 pRd1 = 5.79429 pRz1 = 0.90868 R1 = 1.18464 * 10^-8
R1R04 = 0.461108 R1R04 = 0.754675 R = 0.0441412
al1 = 0.011495 al 2 = 0.00119807
R04 = 0.0409594 R04 = 0.0141491
r1 = 2.0702 pRq 1 = 1.64959 pRd1 = 5.79429 pRz1 = 0.90868 R1 = 1.74701 * 10^-8

"Masitas M974-21 perrudo"
Clear[p, al, e, pR, pRv, W, pRq, Rp, pRd, Rd, pRz, Rz, PT, pRq1, pRd1, pRz1, pt, hq1, h, q1, al1, rd1, al21,
    h21, r21, al, e1, R1, w1];
p = 0.28371; al = 0.000564; e = 0.11770; pR = 0.7698043;
pRv = 14; W = 10^(-14); pRq = 2.16; Rp = 10^(-2.16); pRd = 5; Rd = 10^(-5); pRz = 1.99; Rz = 10^(-1.99);
PT = 0;
Do[
  pRq1 = pRq -  $\frac{pR^3}{1 + pR^3}$ ; hq1 = hq1 /. Solve[pRq1 == Log[10,  $\frac{(R - Rd)(1 + 10^e - pR)}{pR}$ ], {hq1}][[1]]; hq1 = p - pt;
  pRd1 = pRd -  $\frac{2.04 pR^3}{1 + pR^3}$ ; rd1 = rd1 /. Solve[pRd1 == Log[10,  $\frac{(al - rd1)(1 + 10^e - pR)}{rd1}$ ], {rd1}][[1]]; al21 = al - al1;
  pRz1 = pRz -  $\frac{2 pR^3}{1 + pR^3}$ ; h21 = h21 /. Solve[pRz1 == Log[10,  $\frac{(e - h21)(1 + 10^e - pR)}{h21}$ ], {h21}][[1]]; e1 = e - h21; h1 = 10^(-pR);
  r1 = 0.5 (hq1 - h1 -  $\frac{W}{h1}$  - 3^2 al1 - 2^2 al21 - 2^2 e1 - h21); R1 = h1 - 3 al1 - 2 al21 - hq1 -  $\frac{W}{h1}$  - 2 e1 - h21; PT = r1;
  Print["R1R04 = ", hq1, " R1R04 = ", pt, " R = ", h1];
  Print[" al1 = ", al1, " al 2 = ", al21];
  Print[" R04 = ", h21, " R04 = ", e1];
  Print[" r1 = ", r1, " pRq 1 = ", pRq1, " pRd1 = ", pRd1, " pRz1 = ", pRz1, " R1 = ", R1,
    "\n"];
R1R04 = 0.1113996 R1R04 = 0.270112 R = 0.14231
al1 = 0.000483949 al 2 = 3.47461 * 10^-8
R04 = 0.111772 R04 = 0.00490318
r1 = 0.188119 pRq 1 = 2.16 pRd1 = 5 pRz1 = 1.99 R1 = 0.1077129
R1R04 = 0.0213375 R1R04 = 0.241172 R = 0.14231
al1 = 0.000481046 al 2 = 1.32477 * 10^-7
R04 = 0.0482644 R04 = 0.0222338
r1 = 0.188012 pRq 1 = 1.67908 pRd1 = 4.41849 pRz1 = 1.42009 R1 = 0.0243014
R1R04 = 0.0221215 R1R04 = 0.241169 R = 0.14231
al1 = 0.000480937 al 2 = 1.43177 * 10^-7
R04 = 0.0493903 R04 = 0.0219497
r1 = 0.188008 pRq 1 = 1.69121 pRd1 = 4.39436 pRz1 = 1.39444 R1 = 0.000210029
R1R04 = 0.0221992 R1R04 = 0.241161 R = 0.14231
al1 = 0.000480896 al 2 = 1.44038 * 10^-7
R04 = 0.0493015 R04 = 0.0218947
r1 = 0.188079 pRq 1 = 1.69479 pRd1 = 4.39148 pRz1 = 1.39386 R1 = 0.000161040
R1R04 = 0.0221941 R1R04 = 0.241161 R = 0.14231
al1 = 0.000480886 al 2 = 1.44415 * 10^-7
R04 = 0.0492746 R04 = 0.0218938
r1 = 0.188089 pRq 1 = 1.69447 pRd1 = 4.3912 pRz1 = 1.39333 R1 = 1.42344 * 10^-8
R1R04 = 0.0221984 R1R04 = 0.241164 R = 0.14231
al1 = 0.000480896 al 2 = 1.44426 * 10^-7
R04 = 0.0492768 R04 = 0.0218948
r1 = 0.1880 pRq 1 = 1.69464 pRd1 = 4.39118 pRz1 = 1.39331 R1 = -2.43811 * 10^-8

```

```

"Matriz M236-1 realizada"
Clear[p, al, s, p0, p0w, p0r, p0i, p0k, p0l, p0s, p0t, p0q, p0d, p0n, p0e, p0f, p0g, p0h, p0i, p0j, p0k, p0l, p0m, p0n, p0o, p0p, p0q, p0r, p0s, p0t, p0u, p0v, p0w, p0x, p0y, p0z, al1, al2, al3, al4, al5, al6];
h = {h1, h2, h3, h4, h5, h6};
p = 0.34543; al = 0.028; s = 0.02581; p0 = 1.2744295;
p0w = 14; p0r = 10^(-14); p0i = 2.16; p0k = 10^(-2.16); p0l = 5; p0s = 10^(-5); p0t = 1.99; p0q = 10^(-1.99);
p0 = 0;
Do[
  p0k = p0k -  $\frac{p0^2}{1 - p0^2}$  / h1 + p0i /. Solve[p0k == -Log[10,  $\frac{(p - p0) + 10^*(1 - p0)}{p0}$ ], {p0}][[1]] / h1 + p - p0;
  p0l = p0l -  $\frac{2.04 p0^2}{1 - p0^2}$  / al1 + al2 /. Solve[p0l == -Log[10,  $\frac{(al - al1) + 10^*(1 - p0)}{al1}$ ], {al1}][[1]] / al2 + al - al1;
  p0i = p0i -  $\frac{2 p0^2}{1 - p0^2}$  / h3 + h4 /. Solve[p0i == -Log[10,  $\frac{(h - h3) + 10^*(1 - p0)}{h3}$ ], {h3}][[1]] / h4 + h - h3 / h1 + 10^*(1 - p0);
  r1 = 0.5 (h1 + h1 -  $\frac{h1}{h1}$  + 3*2 al1 + 2*2 al2 + 2*2 al3 + 2*2 al4 + h1) / h1 + h1 + 3 al1 + 2 al2 + h1 -  $\frac{h1}{h1}$  - 2 al - h1 / h1 + r1;
  Print["R236 = ", h1, " R236 = ", p0, " h = ", h1];
  Print[" Al1 = ", al1, " Al 2 = ", al2];
  Print[" R24 = ", h1, " R24 = ", al];
  Print[" r1 = ", r1, " p0 i = ", p0i, " p0k = ", p0k, " p0l = ", p0l, " p0s = ", p0s, " p0t = ", p0t];
  {R236, Al1, Al2, R24, p0i, p0k, p0l, p0s, p0t}
];
R236 = 0.009714 R236 = 0.00449 h = 0.001002
Al1 = 0.017944 Al 2 = 0.00449
R24 = 0.014494 R24 = 0.00449
r1 = 2.144414 p0 i = 2.16 p0k = 5 p0l = 1.99 R24 = 0.009714
R236 = 0.004206 R236 = 0.002199 h = 0.001002
Al1 = 0.017944 Al 2 = 0.00012434
R24 = 0.014494 R24 = 0.00449
r1 = 2.170771 p0 i = 1.9922 p0k = 4.4018 p0l = 1.4023 R24 = 0.00239478
R236 = 0.002199 R236 = 0.001097 h = 0.001002
Al1 = 0.017944 Al 2 = 0.00012434
R24 = 0.014494 R24 = 0.00449
r1 = 2.17209 p0 i = 1.9473 p0k = 4.4039 p0l = 1.4047 R24 = 0.00149912
R236 = 0.002199 R236 = 0.001097 h = 0.001002
Al1 = 0.017944 Al 2 = 0.00012434
R24 = 0.014494 R24 = 0.00449
r1 = 2.17211 p0 i = 1.9488 p0k = 4.4027 p0l = 1.4038 R24 = 0.00010428
R236 = 0.002199 R236 = 0.001097 h = 0.001002
Al1 = 0.017944 Al 2 = 0.00012434
R24 = 0.014494 R24 = 0.00449
r1 = 2.17211 p0 i = 1.9473 p0k = 4.4018 p0l = 1.4038 R24 = 7.17084 * 10^-8
R236 = 0.002199 R236 = 0.001097 h = 0.001002
Al1 = 0.017944 Al 2 = 0.00012434
R24 = 0.014494 R24 = 0.00449
r1 = 2.17211 p0 i = 1.9473 p0k = 4.4018 p0l = 1.4038 R24 = 4.79579 * 10^-8

```

```

"Matriz M236-1 generada"
Clear[p, al, s, p0, p0w, p0r, p0i, p0k, p0l, p0s, p0t, p0q, p0d, p0n, p0e, p0f, p0g, p0h, p0i, p0j, p0k, p0l, p0m, p0n, p0o, p0p, p0q, p0r, p0s, p0t, p0u, p0v, p0w, p0x, p0y, p0z, al1, al2, al3, al4, al5, al6];
h = {h1, h2, h3, h4, h5, h6};
p = 0.30204; al = 0.0089; s = 0.0049; p0 = 1.222789;
p0w = 14; p0r = 10^(-14); p0i = 2.16; p0k = 10^(-2.16); p0l = 5; p0s = 10^(-5); p0t = 1.99; p0q = 10^(-1.99);
p0 = 0;
Do[
  p0k = p0k -  $\frac{p0^2}{1 - p0^2}$  / h1 + p0i /. Solve[p0k == -Log[10,  $\frac{(p - p0) + 10^*(1 - p0)}{p0}$ ], {p0}][[1]] / h1 + p - p0;
  p0l = p0l -  $\frac{2.04 p0^2}{1 - p0^2}$  / al1 + al2 /. Solve[p0l == -Log[10,  $\frac{(al - al1) + 10^*(1 - p0)}{al1}$ ], {al1}][[1]] / al2 + al - al1;
  p0i = p0i -  $\frac{2 p0^2}{1 - p0^2}$  / h3 + h4 /. Solve[p0i == -Log[10,  $\frac{(h - h3) + 10^*(1 - p0)}{h3}$ ], {h3}][[1]] / h4 + h - h3 / h1 + 10^*(1 - p0);
  r1 = 0.5 (h1 + h1 -  $\frac{h1}{h1}$  + 3*2 al1 + 2*2 al2 + 2*2 al3 + 2*2 al4 + h1) / h1 + h1 + 3 al1 + 2 al2 + h1 -  $\frac{h1}{h1}$  - 2 al - h1 / h1 + r1;
  Print["R236 = ", h1, " R236 = ", p0, " h = ", h1];
  Print[" Al1 = ", al1, " Al 2 = ", al2];
  Print[" R24 = ", h1, " R24 = ", al];
  Print[" r1 = ", r1, " p0 i = ", p0i, " p0k = ", p0k, " p0l = ", p0l, " p0s = ", p0s, " p0t = ", p0t];
  {R236, Al1, Al2, R24, p0i, p0k, p0l, p0s, p0t}
];
R236 = 0.001349 R236 = 0.002199 h = 0.000702
Al1 = 0.0001004 Al 2 = 1.47294 * 10^-8
R24 = 0.011719 R24 = 0.00449
r1 = 1.13320 p0 i = 2.16 p0k = 5 p0l = 1.99 R24 = 0.004494
R236 = 0.000100 R236 = 0.000100 h = 0.000702
Al1 = 0.000100 Al 2 = 4.41689 * 10^-8
R24 = 0.004494 R24 = 0.000449
r1 = 1.13339 p0 i = 1.9169 p0k = 4.4039 p0l = 1.4027 R24 = 0.00239702
R236 = 0.000100 R236 = 0.000100 h = 0.000702
Al1 = 0.000100 Al 2 = 4.40711 * 10^-8
R24 = 0.004494 R24 = 0.000449
r1 = 1.13340 p0 i = 1.9162 p0k = 4.4034 p0l = 1.4038 R24 = 0.00237047
R236 = 0.000100 R236 = 0.000100 h = 0.000702
Al1 = 0.000100 Al 2 = 4.40389 * 10^-8
R24 = 0.004494 R24 = 0.000449
r1 = 1.13379 p0 i = 1.9161 p0k = 4.4034 p0l = 1.4032 R24 = 9.41472 * 10^-8
R236 = 0.000100 R236 = 0.000100 h = 0.000702
Al1 = 0.000100 Al 2 = 4.40224 * 10^-8
R24 = 0.004494 R24 = 0.000449
r1 = 1.13374 p0 i = 1.9138 p0k = 4.4034 p0l = 1.4038 R24 = 4.01111 * 10^-8
R236 = 0.000100 R236 = 0.000100 h = 0.000702
Al1 = 0.000100 Al 2 = 4.40224 * 10^-8
R24 = 0.004494 R24 = 0.000449
r1 = 1.13340 p0 i = 1.9134 p0k = 4.4033 p0l = 1.4027 R24 = -3.34000 * 10^-8

```



```

"Matriz M376-3 rchansk"
Clear[p, a1, a, p1, p2, p3, p4, p5, p6, p7, p8, p9, K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7, p11, p12, p13, p14, p15, p16, p17, p18, p19, p20, p21, p22, p23, p24, p25, p26, p27, p28, p29, p30, p31, p32, p33, p34, p35, p36, p37, p38, p39, p40, p41, p42, p43, p44, p45, p46, p47, p48, p49, p50, p51, p52, p53, p54, p55, p56, p57, p58, p59, p60, p61, p62, p63, p64, p65, p66, p67, p68, p69, p70, p71, p72, p73, p74, p75, p76, p77, p78, p79, p80, p81, p82, p83, p84, p85, p86, p87, p88, p89, p90, p91, p92, p93, p94, p95, p96, p97, p98, p99, p100];
a1 = 0.0200; a2 = 0.0640; a3 = 0.0975; p1 = 1.26041;
p2 = 14; K1 = 10^(-14); p3 = 2.16; K2 = 10^(-2.16); p4 = 5; K3 = 10^(-5); p5 = 1.99; K4 = 10^(-1.99);
P1 = 0;
Do[
  p11 = p2 -  $\frac{P1^{0.5}}{1 + P1^{0.5}}$ ; p12 = p3 / Solve[p11 == -Log[10,  $\frac{(P1 - K1) + 10^{(-p1)} - p11}{p1}$ ]]; (p11)[[1]] | p1 + p - p1;
  p13 = p4 -  $\frac{2.04 P1^{0.5}}{1 + P1^{0.5}}$ ; a13 = a13 / Solve[p13 == -Log[10,  $\frac{(a1 - a13) + 10^{(-p1)} - p13}{a13}$ ]]; (a13)[[1]] | a12 + a1 - a13;
  p14 = p5 -  $\frac{2 P1^{0.5}}{1 + P1^{0.5}}$ ; h1 = h1 / Solve[p14 == -Log[10,  $\frac{(h1 - h1) + 10^{(-p1)} - p14}{h1}$ ]]; (h1)[[1]] | a1 + h1 - h1 + 10^{(-p1)};
  r1 = 0.5 (h1 + h1 +  $\frac{K1}{h1}$  + 3*2 a13 + 2*2 a12 + 2*2 a1 + h1); h1 = h1 + 3 a13 + 2 a12 + h1 -  $\frac{K1}{h1}$  - 2 a1 - h1; P1 = r1;
  Print["H3764 = ", h1, " H3765 = ", p1, " K4 = ", h1];
  Print[" A13 = ", a13, " A1 2 = ", a12];
  Print[" H376 = ", h1, " H376 = ", a1];
  Print[" r1 = ", r1, " p11 = ", p11, " p12 = ", p12, " p13 = ", p13, " p14 = ", p14, " h1 = ", h1];
  .(6)]
H3764 = 0.349439 H3765 = 0.34155 h1 = 0.343335
A13 = 0.044795 A1 2 = 0.001123421
H376 = 0.0797792 H376 = 0.0149797
r1 = 0.411279 p11 = 2.14 p12 = 5 p13 = 1.99 H1 = 0.090209
H3764 = 0.339212 H3765 = 0.331349 h1 = 0.333235
A13 = 0.0447448 A1 2 = 0.001079392
H376 = 0.0434131 H376 = 0.0011349
r1 = 0.409443 p11 = 1.74702 p12 = 4.17001 p13 = 1.9944 H1 = 0.00424714
H3764 = 0.331649 H3765 = 0.324481 h1 = 0.325535
A13 = 0.0447248 A1 2 = 0.001093489
H376 = 0.0417749 H376 = 0.0012758
r1 = 0.409493 p11 = 1.74727 p12 = 4.16219 p13 = 1.9979 H1 = 0.00102174
H3764 = 0.321772 H3765 = 0.316238 h1 = 0.318005
A13 = 0.0447243 A1 2 = 0.001093493
H376 = 0.0412319 H376 = 0.00128257
r1 = 0.409493 p11 = 1.7471 p12 = 4.16769 p13 = 1.9942 H1 = 0.001023274
H3764 = 0.321336 H3765 = 0.316134 h1 = 0.318035
A13 = 0.0447243 A1 2 = 0.001093493
H376 = 0.0412319 H376 = 0.00128189
r1 = 0.409493 p11 = 1.74702 p12 = 4.16762 p13 = 1.9944 H1 = 0.00104714
"Matriz M376-3 pchansk"
Clear[p, a1, a, p1, p2, p3, p4, p5, p6, p7, p8, p9, K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7, p11, p12, p13, p14, p15, p16, p17, p18, p19, p20, p21, p22, p23, p24, p25, p26, p27, p28, p29, p30, p31, p32, p33, p34, p35, p36, p37, p38, p39, p40, p41, p42, p43, p44, p45, p46, p47, p48, p49, p50, p51, p52, p53, p54, p55, p56, p57, p58, p59, p60, p61, p62, p63, p64, p65, p66, p67, p68, p69, p70, p71, p72, p73, p74, p75, p76, p77, p78, p79, p80, p81, p82, p83, p84, p85, p86, p87, p88, p89, p90, p91, p92, p93, p94, p95, p96, p97, p98, p99, p100];
a1 = 0.0478; a2 = 0.02919; a3 = 0.07794; p1 = 1.124488;
p2 = 14; K1 = 10^(-14); p3 = 2.16; K2 = 10^(-2.16); p4 = 5; K3 = 10^(-5); p5 = 1.99; K4 = 10^(-1.99);
P1 = 0;
Do[
  p11 = p2 -  $\frac{P1^{0.5}}{1 + P1^{0.5}}$ ; p12 = p3 / Solve[p11 == -Log[10,  $\frac{(P1 - K1) + 10^{(-p1)} - p11}{p1}$ ]]; (p11)[[1]] | p1 + p - p1;
  p13 = p4 -  $\frac{2.04 P1^{0.5}}{1 + P1^{0.5}}$ ; a13 = a13 / Solve[p13 == -Log[10,  $\frac{(a1 - a13) + 10^{(-p1)} - p13}{a13}$ ]]; (a13)[[1]] | a12 + a1 - a13;
  p14 = p5 -  $\frac{2 P1^{0.5}}{1 + P1^{0.5}}$ ; h1 = h1 / Solve[p14 == -Log[10,  $\frac{(h1 - h1) + 10^{(-p1)} - p14}{h1}$ ]]; (h1)[[1]] | a1 + h1 - h1 + 10^{(-p1)};
  r1 = 0.5 (h1 + h1 +  $\frac{K1}{h1}$  + 3*2 a13 + 2*2 a12 + 2*2 a1 + h1); h1 = h1 + 3 a13 + 2 a12 + h1 -  $\frac{K1}{h1}$  - 2 a1 - h1; P1 = r1;
  Print["H3764 = ", h1, " H3765 = ", p1, " K4 = ", h1];
  Print[" A13 = ", a13, " A1 2 = ", a12];
  Print[" H376 = ", h1, " H376 = ", a1];
  Print[" r1 = ", r1, " p11 = ", p11, " p12 = ", p12, " p13 = ", p13, " p14 = ", p14, " h1 = ", h1];
  .(6)]
H3764 = 0.324889 H3765 = 0.319221 h1 = 0.320779
A13 = 0.0231942 A1 2 = 0.001974411
H376 = 0.0469392 H376 = 0.0019492
r1 = 0.239049 p11 = 2.14 p12 = 5 p13 = 1.99 H1 = 0.249391
H3764 = 0.314467 H3765 = 0.308216 h1 = 0.310779
A13 = 0.023172 A1 2 = 0.00197933
H376 = 0.0452327 H376 = 0.0019942
r1 = 0.23779 p11 = 1.83346 p12 = 4.33237 p13 = 1.9943 H1 = 0.0017994
H3764 = 0.303339 H3765 = 0.297491 h1 = 0.300779
A13 = 0.0231702 A1 2 = 0.00199493
H376 = 0.0446636 H376 = 0.001798
r1 = 0.231199 p11 = 1.83482 p12 = 4.33823 p13 = 1.9943 H1 = 0.00175631
H3764 = 0.294761 H3765 = 0.291304 h1 = 0.290779
A13 = 0.0231702 A1 2 = 0.001979682
H376 = 0.0448477 H376 = 0.0012923
r1 = 0.01441 p11 = 1.83347 p12 = 4.33239 p13 = 1.9943 H1 = 0.00194938
H3764 = 0.289494 H3765 = 0.281294 h1 = 0.279279
A13 = 0.0231702 A1 2 = 0.00197942
H376 = 0.0446939 H376 = 0.0013027
r1 = 0.231489 p11 = 1.83338 p12 = 4.33239 p13 = 1.9979 H1 = 0.00174814
H3764 = 0.284499 H3765 = 0.281293 h1 = 0.280779
A13 = 0.0231702 A1 2 = 0.00197949
H376 = 0.0446937 H376 = 0.0013023
r1 = 0.01448 p11 = 1.83337 p12 = 4.33237 p13 = 1.9974 H1 = 0.00121014

```

```

"Metoda MP36-4 rektanok"
Clear[p, al, a, p1, pW, W, pP, P, pK1, K1, pK, K, P1, pP1, pK11, pK1, p1, lpa, la, rpa, al1, ral1, al21,
    la1, rla1, al, r1, R1, r01];
p = 0.4147; al = 0.00054; a = 0.12594; p1 = 1.268094;
pW = 14; W = 10^(-14); pP = 2.16; P = 10^(-2.16); pK1 = 5; K1 = 10^(-5); pK = 1.99; K = 10^(-1.99);
P1 = 0;
Do[
  pP1 = pP -  $\frac{P1^{0.5}}{1 - P1^{0.5}}$  / (p1 - rpa) /. Solve[pP1 = -Log[10,  $\frac{(P - R1) + 10^*(P1 - pK1)}{R1}$ ], {P1}][[1]]/lpa - p - p1;
  pK11 = pK1 -  $\frac{2.04 P1^{0.5}}{1 - P1^{0.5}}$  / (al1 + ral1) /. Solve[pK11 = -Log[10,  $\frac{(al - ral1) + 10^*(P1 - pK1)}{ral1}$ ], {ral1}][[1]]; al21 = al - al1;
  pK1 = pK1 -  $\frac{2 P1^{0.5}}{1 - P1^{0.5}}$  / (la1 - rla1) /. Solve[pK1 = -Log[10,  $\frac{(R - rla1) + 10^*(P1 - pK1)}{rla1}$ ], {r1}][[1]]; r1 = a - la1; la = 10^*(P1 - pK1);
  r1 = 0.5 (lpa + la -  $\frac{W}{R1}$  - 3*2*al1 + 2*2*al21 + 2*2*al - la1) / (W + la + 3*al1 + 2*al21 - lpa -  $\frac{W}{R1}$  - 2*al - la1); P1 = r1;
  Print["H304 = ", lpa, " H304 = ", p1, " R = ", la];
  Print[" Al3 = ", al1, " Al 2 = ", al21];
  Print[" H304 = ", la1, " S04 = ", al];
  Print[" r1 = ", r1, " pP 1 = ", pP1, " pK11 = ", pK11, " pK1 = ", pK1, " W = ", W];
  , {6}]
H304 = 0.1472294 H304 = 0.14746 R = 0.181162
Al3 = 0.1885261 Al 2 = 0.10118922
H304 = 0.138819 S04 = 0.021118
r1 = 0.8287 pP 1 = 2.16 pK11 = 5 pK1 = 1.99 W = 0.127118
H304 = 0.124947 H304 = 0.124732 R = 0.181162
Al3 = 0.1884232 Al 2 = 0.10114473
H304 = 0.1384218 S04 = 0.0214939
r1 = 0.82837 pP 1 = 1.7393 pK11 = 4.14122 pK1 = 1.14024 W = 0.10772494
H304 = 0.110046 H304 = 0.110436 R = 0.181162
Al3 = 0.1884126 Al 2 = 0.101127187
H304 = 0.1381091 S04 = 0.0210409
r1 = 0.84239 pP 1 = 1.7461 pK11 = 4.09449 pK1 = 1.13123 W = 0.100482114
H304 = 0.110007 H304 = 0.110493 R = 0.181162
Al3 = 0.1884119 Al 2 = 0.101121711
H304 = 0.1380963 S04 = 0.0210187
r1 = 0.84191 pP 1 = 1.7451 pK11 = 4.08242 pK1 = 1.13041 W = 0.1000041338
H304 = 0.110421 H304 = 0.110479 R = 0.181162
Al3 = 0.1884113 Al 2 = 0.101121217
H304 = 0.1380967 S04 = 0.0210449
r1 = 0.84174 pP 1 = 1.74123 pK11 = 4.09267 pK1 = 1.13044 W = 1.48199*10^0
H304 = 0.110312 H304 = 0.110379 R = 0.181162
Al3 = 0.1884113 Al 2 = 0.101121219
H304 = 0.1380961 S04 = 0.0210449
r1 = 0.84173 pP 1 = 1.74123 pK11 = 4.09268 pK1 = 1.13043 W = 2.43119*10^0

```

```

"Metoda MP36-4 pomenok"
Clear[p, al, a, p1, pW, W, pP, P, pK1, K1, pK, K, P1, pP1, pK11, pK1, p1, lpa, la, rpa, al1, ral1, al21,
    la1, rla1, al, r1, R1, r01];
p = 0.32313; al = 0.02026; a = 0.29604; p1 = 1.082928;
pW = 14; W = 10^(-14); pP = 2.16; P = 10^(-2.16); pK1 = 5; K1 = 10^(-5); pK = 1.99; K = 10^(-1.99);
P1 = 0;
Do[
  pP1 = pP -  $\frac{P1^{0.5}}{1 - P1^{0.5}}$  / (p1 - rpa) /. Solve[pP1 = -Log[10,  $\frac{(P - R1) + 10^*(P1 - pK1)}{R1}$ ], {P1}][[1]]/lpa - p - p1;
  pK11 = pK1 -  $\frac{2.04 P1^{0.5}}{1 - P1^{0.5}}$  / (al1 + ral1) /. Solve[pK11 = -Log[10,  $\frac{(al - ral1) + 10^*(P1 - pK1)}{ral1}$ ], {ral1}][[1]]; al21 = al - al1;
  pK1 = pK1 -  $\frac{2 P1^{0.5}}{1 - P1^{0.5}}$  / (la1 - rla1) /. Solve[pK1 = -Log[10,  $\frac{(R - rla1) + 10^*(P1 - pK1)}{r1}$ ], {r1}][[1]]; r1 = a - la1; la = 10^*(P1 - pK1);
  r1 = 0.5 (lpa + la -  $\frac{W}{R1}$  - 3*2*al1 + 2*2*al21 + 2*2*al - la1) / (W + la + 3*al1 + 2*al21 - lpa -  $\frac{W}{R1}$  - 2*al - la1); P1 = r1;
  Print["H304 = ", lpa, " H304 = ", p1, " R = ", la];
  Print[" Al3 = ", al1, " Al 2 = ", al21];
  Print[" H304 = ", la1, " S04 = ", al];
  Print[" r1 = ", r1, " pP 1 = ", pP1, " pK11 = ", pK11, " pK1 = ", pK1, " W = ", W];
  , {4}]
H304 = 0.124937 H304 = 0.12416 R = 0.182119
Al3 = 0.1382387 Al 2 = 4.24749*10^0
H304 = 0.1342384 S04 = 0.1114944
r1 = 0.27494 pP 1 = 2.16 pK11 = 5 pK1 = 1.99 W = 0.1487025
H304 = 0.1180344 H304 = 0.120425 R = 0.182119
Al3 = 0.1382381 Al 2 = 0.100021649
H304 = 0.1402342 S04 = 0.1298028
r1 = 0.32382 pP 1 = 1.5182 pK11 = 4.2966 pK1 = 1.3034 W = 0.1049498
H304 = 0.1324113 H304 = 0.120479 R = 0.182119
Al3 = 0.1382344 Al 2 = 0.100023414
H304 = 0.1382354 S04 = 0.1298946
r1 = 0.32384 pP 1 = 1.7944 pK11 = 4.25478 pK1 = 1.26132 W = 0.1000221843
H304 = 0.1382356 H304 = 0.120434 R = 0.182119
Al3 = 0.1382341 Al 2 = 0.100027749
H304 = 0.1381124 S04 = 0.1389076
r1 = 0.32398 pP 1 = 1.79423 pK11 = 4.25393 pK1 = 1.26148 W = 0.1000238314
H304 = 0.1382404 H304 = 0.120423 R = 0.182119
Al3 = 0.1382342 Al 2 = 0.100027844
H304 = 0.1381211 S04 = 0.1389149
r1 = 0.32316 pP 1 = 1.79418 pK11 = 4.25362 pK1 = 1.26128 W = 1.41106*10^0
H304 = 0.1382474 H304 = 0.120423 R = 0.182119
Al3 = 0.1382341 Al 2 = 0.100027878
H304 = 0.1381203 S04 = 0.1389137
r1 = 0.32329 pP 1 = 1.7942 pK11 = 4.2534 pK1 = 1.26124 W = 1.21976*10^0

```



```

"Maestra DE-1 reductiva"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Kw, p0p, p0, p0k, K0l, p0k, K0, FT, p0p0, p0k0, p0k0, p0, h0l, h0, r0l, al0, r0k0, al0,
    h0, r0k0, al, s, FT, h0, r0k0];
p = 0.20017; al = 0.04444; s = 0.04259; p0 = 1.3753423;
p0w = 14; Kw = 10^(-14); p0p = 2.14; Kp = 10^(-2.14); p0k0 = 5; K0l = 10^(-5); p0k = 1.99; K0 = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
    p0k0 = p0p -  $\frac{p^2 s^2}{1 - p^2 s^2}$ ; p0 = r0k0 /. Solve[p0p0 = -Log[10,  $\frac{(p - r0k0) \cdot 10^{-(p - p0k0)}}{p0}$ ], {r0k0}][[1]]; h0l = p - p0;
    p0k0 = p0k0 -  $\frac{2.04 p^2 s^2}{1 - p^2 s^2}$ ; al0 = r0k0 /. Solve[p0k0 = -Log[10,  $\frac{(al - r0k0) \cdot 10^{-(p - p0k0)}}{r0k0}$ ], {r0k0}][[1]]; al0 = al - al0;
    p0k0 = p0k0 -  $\frac{2 p^2 s^2}{1 - p^2 s^2}$ ; h0 = r0k0 /. Solve[p0k0 = -Log[10,  $\frac{(s - r0k0) \cdot 10^{-(p - p0k0)}}{r0k0}$ ], {r0k0}][[1]]; al = s - h0; h0 = 10^{-(p - p0k0)};
    r0 = 0.5 (h0 + h0  $\frac{Kw}{h0}$  + 3^2 al0 + 2^2 al0 + 2^2 al + h0) / (h0 + h0 + 3 al0 + 2 al0 + h0  $\frac{Kw}{h0}$  - 2 al + h0); FT = r0;
    Print["R0P04 = ", h0, " R0P04 = ", p0, " K = ", h0];
    Print[" Al0 = ", al0, " Al 2 = ", al0];
    Print[" R0K0 = ", h0, " R0K = ", al];
    Print[" r0 = ", r0, " p0p 1 = ", p0p, " p0k0 = ", p0k0, " p0k = ", p0k, " K0 = ", K0];
    {0}
];
R0P04 = 0.1493318 R0P04 = 0.149370 K = 0.1030446
Al0 = 0.0444316 Al 2 = 0.17894117^4
R0K0 = 0.0214303 R0K = 0.00998971
r0 = 0.290103 p0p 1 = 2.14 p0k0 = 5 p0k = 1.99 K0 = 0.1031167
R0P04 = 0.1036132 R0P04 = 0.103651 K = 0.1030446
Al0 = 0.0443968 Al 2 = 0.000047128
R0K0 = 0.0211748 R0K = 0.0041134
r0 = 0.147422 p0p 1 = 1.0102 p0k0 = 4.10197 p0k = 1.29405 K0 = 0.0049931
R0P04 = 0.1914761 R0P04 = 0.191494 K = 0.1030446
Al0 = 0.0443912 Al 2 = 0.000477943
R0K0 = 0.0209124 R0K = 0.0117676
r0 = 0.101103 p0p 1 = 1.7979 p0k0 = 4.14039 p0k = 1.24018 K0 = 0.00029167
R0P04 = 0.192308 R0P04 = 0.192321 K = 0.0830468
Al0 = 0.0443919 Al 2 = 0.000400814
R0K0 = 0.0207409 R0K = 0.0113411
r0 = 0.101174 p0p 1 = 1.7979 p0k0 = 4.14039 p0k = 1.24018 K0 = 0.000110018
R0P04 = 0.192301 R0P04 = 0.192319 K = 0.0830468
Al0 = 0.0443919 Al 2 = 0.000400814
R0K0 = 0.0207409 R0K = 0.0113411
r0 = 0.101103 p0p 1 = 1.7979 p0k0 = 4.14039 p0k = 1.24018 K0 = 0.000110018
Al0 = 0.0443919 Al 2 = 0.000400814
R0K0 = 0.0207409 R0K = 0.0113411
r0 = 0.101103 p0p 1 = 1.7979 p0k0 = 4.14039 p0k = 1.24018 K0 = 4.49316 \cdot 10^{-5}

```

```

"Maestra DE-1 psumada"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Kw, p0p, p0, p0k, K0l, p0k, K0, FT, p0p0, p0k0, p0k0, p0, h0l, h0, r0l, al0, r0k0, al0,
    h0, r0k0, al, s, FT, h0, r0k0];
p = 0.23907; al = 0.00204; s = 0.03890; p0 = 1.10622;
p0w = 14; Kw = 10^(-14); p0p = 2.14; Kp = 10^(-2.14); p0k0 = 5; K0l = 10^(-5); p0k = 1.99; K0 = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
    p0k0 = p0p -  $\frac{p^2 s^2}{1 - p^2 s^2}$ ; p0 = r0k0 /. Solve[p0p0 = -Log[10,  $\frac{(p - r0k0) \cdot 10^{-(p - p0k0)}}{p0}$ ], {r0k0}][[1]]; h0l = p - p0;
    p0k0 = p0k0 -  $\frac{2.04 p^2 s^2}{1 - p^2 s^2}$ ; al0 = r0k0 /. Solve[p0k0 = -Log[10,  $\frac{(al - r0k0) \cdot 10^{-(p - p0k0)}}{r0k0}$ ], {r0k0}][[1]]; al0 = al - al0;
    p0k0 = p0k0 -  $\frac{2 p^2 s^2}{1 - p^2 s^2}$ ; h0 = r0k0 /. Solve[p0k0 = -Log[10,  $\frac{(s - r0k0) \cdot 10^{-(p - p0k0)}}{r0k0}$ ], {r0k0}][[1]]; al = s - h0; h0 = 10^{-(p - p0k0)};
    r0 = 0.5 (h0 + h0  $\frac{Kw}{h0}$  + 3^2 al0 + 2^2 al0 + 2^2 al + h0) / (h0 + h0 + 3 al0 + 2 al0 + h0  $\frac{Kw}{h0}$  - 2 al + h0); FT = r0;
    Print["R0P04 = ", h0, " R0P04 = ", p0, " K = ", h0];
    Print[" Al0 = ", al0, " Al 2 = ", al0];
    Print[" R0K0 = ", h0, " R0K = ", al];
    Print[" r0 = ", r0, " p0p 1 = ", p0p, " p0k0 = ", p0k0, " p0k = ", p0k, " K0 = ", K0];
    {0}
];
R0P04 = 0.1198271 R0P04 = 0.119849 K = 0.1077622
Al0 = 0.000299893 Al 2 = 0.10614 \cdot 10^{-4}
R0K0 = 0.0204941 R0K = 0.00429893
r0 = 0.0744838 p0p 1 = 2.14 p0k0 = 5 p0k = 1.99 K0 = 0.117729
R0P04 = 0.1004164 R0P04 = 0.100431 K = 0.1077622
Al0 = 0.000299915 Al 2 = 0.46134 \cdot 10^{-4}
R0K0 = 0.0207028 R0K = 0.0044905
r0 = 0.1011287 p0p 1 = 1.9441 p0k0 = 4.94223 p0k = 1.84021 K0 = 0.00149488
R0P04 = 0.1011043 R0P04 = 0.101166 K = 0.1077622
Al0 = 0.00029991 Al 2 = 0.39946 \cdot 10^{-4}
R0K0 = 0.0204136 R0K = 0.0111244
r0 = 0.0991074 p0p 1 = 1.9419 p0k0 = 4.93002 p0k = 1.83218 K0 = 0.000211884
R0P04 = 0.1011767 R0P04 = 0.101193 K = 0.1077622
Al0 = 0.000299909 Al 2 = 0.00881 \cdot 10^{-4}
R0K0 = 0.0207648 R0K = 0.0111889
r0 = 0.0991024 p0p 1 = 1.9294 p0k0 = 4.93067 p0k = 1.82987 K0 = 0.00449 \cdot 10^{-4}
R0P04 = 0.1011024 R0P04 = 0.101167 K = 0.1077622
Al0 = 0.000299903 Al 2 = 0.00248 \cdot 10^{-4}
R0K0 = 0.0207612 R0K = 0.0111688
r0 = 0.0991001 p0p 1 = 1.9294 p0k0 = 4.93067 p0k = 1.82988 K0 = 7.04921 \cdot 10^{-5}
R0P04 = 0.1011011 R0P04 = 0.101167 K = 0.1077622
Al0 = 0.000299903 Al 2 = 0.00239 \cdot 10^{-4}
R0K0 = 0.020761 R0K = 0.011168
r0 = 0.0991009 p0p 1 = 1.9293 p0k0 = 4.93066 p0k = 1.82987 K0 = 1.74932 \cdot 10^{-4}

```

```

"Matriz DE-2 reducida"
Clear[p, al, a, p0, p0w, Kw, p0p, Kp, p0k1, Kk1, p0k, Kk, FT, p0p0, p0k11, p0k1, p1, hpi, h1, rpi, al31, rnk11, al21,
  hpi, rnk1, al, r1, Rk, rnk1];
p = 0.50014; al = 0.10915; a = 0.10256; p0 = 1.2375334;
p0w = 14; Kw = 10^(-14); p0p = 2.16; Kp = 10^(-2.16); p0k1 = 5; Kk1 = 10^(-5); p0k = 1.99; Kk = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  p0k1 = p0p -  $\frac{p_0^{p_0}}{1 - p_0^{p_0}}$  (p1 - rpi) /. Solve[p0k1 == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^{-(p - p0)}}{p_0}$ ], {rpi}][[1]]; hpi = p - p1;
  p0k11 = p0k1 -  $\frac{2.04 p_0^{p_0}}{1 - p_0^{p_0}}$  (al31 + rnk1) /. Solve[p0k11 == -Log[10,  $\frac{(al - rnk1) + 10^{-(p - p0)}}{rnk1}$ ], {rnk1}][[1]]; al21 = al - al31;
  p0k1 = p0 -  $\frac{2 p_0^{p_0}}{1 - p_0^{p_0}}$  (hpi + rnk1) /. Solve[p0k1 == -Log[10,  $\frac{(p - rnk1) + 10^{-(p - p0)}}{rnk1}$ ], {rnk1}][[1]]; al = a - hpi; h1 = 10^{-(p0 - p0k1)};
  r1 = 0.5 (hpi + h1 +  $\frac{Kw}{Kk}$  - 3^2 al31 - 2^2 al21 - 2^2 al - hpi) / (Kk - h1 + 3 al31 + 2 al21 - hpi -  $\frac{Kw}{Kk}$  - 2 al - hpi); FT = r1;
  Print["R0P0k = ", hpi, " R0P0k = ", p1, " K = ", h1];
  Print[" al3 = ", al31, " al 2 = ", al21];
  Print[" R0K = ", hpi, " R0K = ", al1];
  Print[" r1 = ", r1, " p0p 1 = ", p0p0, " p0k11 = ", p0k11, " p0k1 = ", p0k1, " p0k1 = ", p0k1, " Rk = ", Rk];
  {R0P0k, al3, R0K, r1, p0p 1, p0k11, p0k1, p0k1, Rk}
], {R0P0k, al3, R0K, r1, p0p 1, p0k11, p0k1, p0k1, Rk}
];
R0P0k = 0.1875482 R0P0k = 0.492398 K = 0.1832127
al3 = 0.109152 al 2 = 0.000194276
R0K = 0.120208 R0K = 0.0024771
r1 = 0.469810 p0p 1 = 2.16 p0k11 = 5 p0k1 = 1.99 Rk = 1.18472
R0P0k = 0.188821 R0P0k = 0.49318 K = 0.1832127
al3 = 0.109898 al 2 = 0.000181049
R0K = 0.1244128 R0K = 0.0079467
r1 = 0.796818 p0p 1 = 1.7118 p0k11 = 4.0877 p0k1 = 1.9939 Rk = 0.121189
R0P0k = 0.141428 R0P0k = 0.405714 K = 0.1832127
al3 = 0.108981 al 2 = 0.000149424
R0K = 0.104688 R0K = 0.0020444
r1 = 0.308244 p0p 1 = 1.4894 p0k11 = 4.0778 p0k1 = 1.94882 Rk = 0.00188232
R0P0k = 0.141788 R0P0k = 0.405988 K = 0.1832127
al3 = 0.10888 al 2 = 0.000149702
R0K = 0.104470 R0K = 0.0021323
r1 = 0.308748 p0p 1 = 1.4978 p0k11 = 4.0818 p0k1 = 1.9481 Rk = 0.00118821
R0P0k = 0.141774 R0P0k = 0.405888 K = 0.1832127
al3 = 0.10888 al 2 = 0.000149744
R0K = 0.104394 R0K = 0.0021488
r1 = 0.308777 p0p 1 = 1.49497 p0k11 = 4.0802 p0k1 = 1.94894 Rk = 0.0023410^8
R0P0k = 0.141778 R0P0k = 0.405888 K = 0.1832127
al3 = 0.10888 al 2 = 0.000149747
R0K = 0.104399 R0K = 0.0021467
r1 = 0.308778 p0p 1 = 1.49497 p0k11 = 4.0802 p0k1 = 1.94898 Rk = 0.0039410^8

```

```

"Matriz DE-2 penosa"
Clear[p, al, a, p0, p0w, Kw, p0p, Kp, p0k1, Kk1, p0k, Kk, FT, p0p0, p0k11, p0k1, p1, hpi, h1, rpi, al31, rnk11, al21,
  hpi, rnk1, al, r1, Rk, rnk1];
p = 0.30606; al = 0.00066; a = 0.08296; p0 = 0.89226474;
p0w = 14; Kw = 10^(-14); p0p = 2.16; Kp = 10^(-2.16); p0k1 = 5; Kk1 = 10^(-5); p0k = 1.99; Kk = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  p0k1 = p0p -  $\frac{p_0^{p_0}}{1 - p_0^{p_0}}$  (p1 - rpi) /. Solve[p0k1 == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^{-(p - p0)}}{p_0}$ ], {rpi}][[1]]; hpi = p - p1;
  p0k11 = p0k1 -  $\frac{2.04 p_0^{p_0}}{1 - p_0^{p_0}}$  (al31 + rnk1) /. Solve[p0k11 == -Log[10,  $\frac{(al - rnk1) + 10^{-(p - p0)}}{rnk1}$ ], {rnk1}][[1]]; al21 = al - al31;
  p0k1 = p0 -  $\frac{2 p_0^{p_0}}{1 - p_0^{p_0}}$  (hpi + rnk1) /. Solve[p0k1 == -Log[10,  $\frac{(p - rnk1) + 10^{-(p - p0)}}{rnk1}$ ], {rnk1}][[1]]; al = a - hpi; h1 = 10^{-(p0 - p0k1)};
  r1 = 0.5 (hpi + h1 +  $\frac{Kw}{Kk}$  - 3^2 al31 - 2^2 al21 - 2^2 al - hpi) / (Kk - h1 + 3 al31 + 2 al21 - hpi -  $\frac{Kw}{Kk}$  - 2 al - hpi); FT = r1;
  Print["R0P0k = ", hpi, " R0P0k = ", p1, " K = ", h1];
  Print[" al3 = ", al31, " al 2 = ", al21];
  Print[" R0K = ", hpi, " R0K = ", al1];
  Print[" r1 = ", r1, " p0p 1 = ", p0p0, " p0k11 = ", p0k11, " p0k1 = ", p0k1, " p0k1 = ", p0k1, " Rk = ", Rk];
  {R0P0k, al3, R0K, r1, p0p 1, p0k11, p0k1, p0k1, Rk}
], {R0P0k, al3, R0K, r1, p0p 1, p0k11, p0k1, p0k1, Rk}
];
R0P0k = 0.1538761 R0P0k = 0.290384 K = 0.125166
al3 = 0.000889849 al 2 = 0.1484210^8
R0K = 0.1748441 R0K = 0.0041888
r1 = 0.128878 p0p 1 = 2.16 p0k11 = 5 p0k1 = 1.99 Rk = 0.0288428
R0P0k = 0.1274711 R0P0k = 0.276889 K = 0.125166
al3 = 0.000889828 al 2 = 0.17897810^7
R0K = 0.1688228 R0K = 0.0174847
r1 = 0.149488 p0p 1 = 1.8913 p0k11 = 4.48823 p0k1 = 1.8667 Rk = 0.00221901
R0P0k = 0.0234883 R0P0k = 0.277428 K = 0.125166
al3 = 0.000889801 al 2 = 0.1914310^7
R0K = 0.1644838 R0K = 0.0184241
r1 = 0.182844 p0p 1 = 1.89138 p0k11 = 4.4328 p0k1 = 1.83378 Rk = 0.000193223
R0P0k = 0.0228438 R0P0k = 0.277941 K = 0.125166
al3 = 0.000889809 al 2 = 0.191410^7
R0K = 0.1644807 R0K = 0.0184189
r1 = 0.182728 p0p 1 = 1.89146 p0k11 = 4.42974 p0k1 = 1.83382 Rk = 0.000244348
R0P0k = 0.0228426 R0P0k = 0.277934 K = 0.125166
al3 = 0.000889808 al 2 = 0.1913910^7
R0K = 0.1644828 R0K = 0.0184274
r1 = 0.182741 p0p 1 = 1.89136 p0k11 = 4.42949 p0k1 = 1.83388 Rk = 0.0011310^8
R0P0k = 0.0228424 R0P0k = 0.277938 K = 0.125166
al3 = 0.000889808 al 2 = 0.1913910^7
R0K = 0.1644818 R0K = 0.0184261
r1 = 0.182742 p0p 1 = 1.89138 p0k11 = 4.42947 p0k1 = 1.83384 Rk = 0.0014810^8

```

```

"Matriz 2K-3 rechaack"
Clear[p, al, a, pt, pW, Kw, pWp, Sp, pWd, Kw, pW, Ft, pWp, pWd, pWd, pt, hpt, hi, rpt, al2i, rai2i, al2i,
    hsi, rhai, ai, rI, RM, raiI];
p = 0.50014; al = 0.10015; a = 0.15256; pW = 1.2275194;
pW = 14 Kw * 10^(-14); pWp = 2.16 Kw * 10^(-2.16); pWd = 5 Kw * 10^(-5); pW = 1.99 Kw * 10^(-1.99);
Ft = 0;
Do[
    pWd + pWp -  $\frac{Ft^2}{1 + Ft^2}$  / pt - rpt /. Solve[pWd == -Log[10,  $\frac{(1 - rpt) * 10^a (-pW)}{rpt}$ ], {rpt}][[1]][[1]] hpt - p - pt;
    pWd + pWd -  $\frac{2.04 Ft^2}{1 + Ft^2}$  / al2i + rai2i /. Solve[pWd == -Log[10,  $\frac{(al - rai2i) * 10^a (-pW)}{rai2i}$ ], {rai2i}][[1]][[1]] al2i + al - al2i;
    pWd + pW -  $\frac{2 Ft^2}{1 + Ft^2}$  / hsi + rhai /. Solve[pWd == -Log[10,  $\frac{(si - rhai) * 10^a (-pW)}{rhai}$ ], {rhai}][[1]][[1]] si + si - hsi hi - 10^a (-pW);
    rI = 0.5 (hpt + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 al2i + 2^2 al2i + 2^2 ai + hsi) / RM + hi + 3 al2i + 2 al2i - hpt -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 ai - hsi; Ft = rI;
    Print["RM04 = ", hpt, " RM04 = ", pt, " R = ", hsi];
    Print[" AI2 = ", al2i, " AI 2 = ", ai2i];
    Print[" RM4 = ", hsi, " RM = ", ai];
    Print[" rI = ", rI, " pWp 1 = ", pWp, " pWd 1 = ", pWd, " pWd = ", pWd, " RM = ", RM];
    {4}
RM04 = 0.187442 RM04 = 0.432895 R = 0.1882217
AI2 = 0.100152 AI 2 = 0.000194256
RM4 = 0.100152 RM4 = 0.024771
rI = 0.859305 pWp 1 = 2.16 pWd 1 = 5 pWd = 1.99 RM = 0.184771
RM04 = 0.100152 RM04 = 0.414319 R = 0.1882217
AI2 = 0.100152 AI 2 = 0.000194256
RM4 = 0.044130 RM4 = 0.027847
rI = 0.798125 pWp 1 = 1.7128 pWd 1 = 4.0877 pWd = 1.9943 RM = 0.110189
RM04 = 0.141428 RM04 = 0.40714 R = 0.1882217
AI2 = 0.100152 AI 2 = 0.000194256
RM4 = 0.080339 RM4 = 0.028344
rI = 0.89244 pWp 1 = 1.4934 pWd 1 = 4.0779 pWd = 1.9942 RM = 0.00082242
RM04 = 0.141758 RM04 = 0.403348 R = 0.1882217
AI2 = 0.100152 AI 2 = 0.000194256
RM4 = 0.060672 RM4 = 0.022523
rI = 0.83749 pWp 1 = 1.6778 pWd 1 = 4.1081 pWd = 1.9941 RM = 0.00083821
RM04 = 0.141774 RM04 = 0.403348 R = 0.1882217
AI2 = 0.100152 AI 2 = 0.000194256
RM4 = 0.062341 RM4 = 0.022459
rI = 0.83777 pWp 1 = 1.4849 pWd 1 = 4.0302 pWd = 1.9939 RM = 1.8884 * 10^8
RM04 = 0.141778 RM04 = 0.403348 R = 0.1882217
AI2 = 0.100152 AI 2 = 0.000194256
RM4 = 0.043333 RM4 = 0.021447
rI = 0.83775 pWp 1 = 1.4849 pWd 1 = 4.1001 pWd = 1.9938 RM = -3.8894 * 10^8

```

```

"Matriz 2K-3 germeack"
Clear[p, al, a, pt, pW, Kw, pWp, Sp, pWd, Kw, pW, Ft, pWp, pWd, pWd, pt, hpt, hi, rpt, al2i, rai2i, al2i,
    hsi, rhai, ai, rI, RM, raiI];
p = 0.50006; al = 0.10006; a = 0.08298; pW = 0.8922676;
pW = 14 Kw * 10^(-14); pWp = 2.16 Kw * 10^(-2.16); pWd = 5 Kw * 10^(-5); pW = 1.99 Kw * 10^(-1.99);
Ft = 0;
Do[
    pWd + pWp -  $\frac{Ft^2}{1 + Ft^2}$  / pt - rpt /. Solve[pWd == -Log[10,  $\frac{(1 - rpt) * 10^a (-pW)}{rpt}$ ], {rpt}][[1]][[1]] hpt - p - pt;
    pWd + pWd -  $\frac{2.04 Ft^2}{1 + Ft^2}$  / al2i + rai2i /. Solve[pWd == -Log[10,  $\frac{(al - rai2i) * 10^a (-pW)}{rai2i}$ ], {rai2i}][[1]][[1]] al2i + al - al2i;
    pWd + pW -  $\frac{2 Ft^2}{1 + Ft^2}$  / hsi + rhai /. Solve[pWd == -Log[10,  $\frac{(si - rhai) * 10^a (-pW)}{rhai}$ ], {rhai}][[1]][[1]] si + si - hsi hi - 10^a (-pW);
    rI = 0.5 (hpt + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 al2i + 2^2 al2i + 2^2 ai + hsi) / RM + hi + 3 al2i + 2 al2i - hpt -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 ai - hsi; Ft = rI;
    Print["RM04 = ", hpt, " RM04 = ", pt, " R = ", hsi];
    Print[" AI2 = ", al2i, " AI 2 = ", ai2i];
    Print[" RM4 = ", hsi, " RM = ", ai];
    Print[" rI = ", rI, " pWp 1 = ", pWp, " pWd 1 = ", pWd, " pWd = ", pWd, " RM = ", RM];
    {4}
RM04 = 0.114761 RM04 = 0.29039 R = 0.120189
AI2 = 0.00088949 AI 2 = 0.14982 * 10^8
RM4 = 0.076944 RM4 = 0.041839
rI = 0.128879 pWp 1 = 2.16 pWd 1 = 5 pWd = 1.99 RM = 0.1233429
RM04 = 0.0274712 RM04 = 0.278889 R = 0.120189
AI2 = 0.000889124 AI 2 = 1.78879 * 10^7
RM4 = 0.0488233 RM4 = 0.1174497
rI = 0.149491 pWp 1 = 1.8933 pWd 1 = 4.4423 pWd = 1.4447 RM = 0.10222491
RM04 = 0.0244382 RM04 = 0.277428 R = 0.120189
AI2 = 0.00048911 AI 2 = 1.91143 * 10^7
RM4 = 0.0444333 RM4 = 0.1180291
rI = 0.180344 pWp 1 = 1.88149 pWd 1 = 4.4324 pWd = 1.4377 RM = 0.001912228
RM04 = 0.0282183 RM04 = 0.277941 R = 0.120189
AI2 = 0.000489919 AI 2 = 1.914 * 10^7
RM4 = 0.0443017 RM4 = 0.1184189
rI = 0.180728 pWp 1 = 1.89246 pWd 1 = 4.4274 pWd = 1.4399 RM = 0.000146349
RM04 = 0.028328 RM04 = 0.27814 R = 0.120189
AI2 = 0.000489919 AI 2 = 1.91329 * 10^7
RM4 = 0.0443324 RM4 = 0.1184274
rI = 0.180741 pWp 1 = 1.89254 pWd 1 = 4.42949 pWd = 1.43989 RM = 1.94113 * 10^8
RM04 = 0.0283268 RM04 = 0.277933 R = 0.120189
AI2 = 0.000489919 AI 2 = 1.91319 * 10^7
RM4 = 0.0443319 RM4 = 0.1184231
rI = 0.180742 pWp 1 = 1.89253 pWd 1 = 4.42947 pWd = 1.43984 RM = 1.91183 * 10^8

```

```

"Matriz DK-4 reducida"
Clear[p, ai, a, p0, p0w, W, p0p, Wp, p0a1, Wd, p0b, Wb, FT, p0pa, p0a11, p0b1, pt, hpt, hi, rpi, a1h1, rai1h1, ai21,
    hoi, rtoi, ai, xi, W, w0];
p = 0.76128; ai = 0.17159; a = 0.23847; p0 = 1.168293;
p0w = 14; W = 10^(-14); p0p = 2.14; Wp = 10^(-2.14); p0a1 = 5; Wd = 10^(-5); p0b = 1.99; Wb = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
    p0a = p0 -  $\frac{FT^2}{1 + FT^2}$  / pt + rpi / Solve[p0pa == -Log[10,  $\frac{(p - p0) \cdot 10^*(p0)}{p0}$ ]], (rpi)[[1]]]; hpt = p - p0;
    p0a1 = p0a1 -  $\frac{2.04 FT^2}{1 + FT^2}$  / ai1h1 + rai1h1 / Solve[p0a11 == -Log[10,  $\frac{(ai1 - rai1h1) \cdot 10^*(p0)}{rai1h1}$ ]], (rai1h1)[[1]]; ai21 = ai - ai1h1;
    p0b = p0b -  $\frac{2 FT^2}{1 + FT^2}$  / hoi + rtoi / Solve[p0b1 == -Log[10,  $\frac{(h - rtoi) \cdot 10^*(p0)}{rtoi}$ ]], (rtoi)[[1]]; ai = a - hoi; hi = 10^*(p0) /
    rtoi;
    xi = 0.5 (hpt + hi -  $\frac{W}{hi}$  + 3^2 ai1h1 + 2^2 ai21 + 2^2 ai - hoi); Wb = hi - 3 ai1h1 + 2 ai21 - hpt -  $\frac{W}{hi}$  - 2 ai - hoi; FT = xi;
    Print["R0004 = ", hpt, " R0004 = ", pt, " W = ", hi];
    Print[" AI3 = ", ai1h1, " AI 2 = ", ai21];
    Print[" R004 = ", hoi, " R04 = ", ai];
    Print[" xi = ", xi, " p0p 1 = ", p0p1, " p0a1 = ", p0a11, " p0b1 = ", p0b1, " W = ", W,
    ];
    {6};
R004 = 0.771148 R004 = 0.691148 W = 0.581183
AI3 = 0.171488 AI 2 = 0.000181883
R004 = 0.277387 R04 = 0.231132
xi = 1.00718 p0p 1 = 2.14 p0a1 = 5 p0b1 = 1.99 W = 0.243148
R004 = 0.18427 R004 = 0.578331 W = 0.582183
AI3 = 0.171328 AI 2 = 0.00026416
R004 = 0.281388 R04 = 0.143238
xi = 1.02242 p0p 1 = 1.89811 p0a1 = 3.97919 p0b1 = 0.998219 W = 0.219723
R004 = 0.133642 R004 = 0.587333 W = 0.582183
AI3 = 0.171293 AI 2 = 0.000197938
R004 = 0.088314 R04 = 0.148838
xi = 1.2441 p0p 1 = 1.8139 p0a1 = 3.92876 p0b1 = 0.97822 W = 0.000079319
R004 = 0.138208 R004 = 0.587374 W = 0.082183
AI3 = 0.171281 AI 2 = 0.000239024
R004 = 0.088241 R04 = 0.138244
xi = 1.24738 p0p 1 = 1.81211 p0a1 = 3.92376 p0b1 = 0.938011 W = 0.0000474748
R004 = 0.139331 R004 = 0.587369 W = 0.082183
AI3 = 0.171281 AI 2 = 0.000239087
R004 = 0.088244 R04 = 0.138248
xi = 1.2471 p0p 1 = 1.81243 p0a1 = 3.91376 p0b1 = 0.938338 W = 2.44117 * 10^-8
R004 = 0.138832 R004 = 0.587388 W = 0.082183
AI3 = 0.171281 AI 2 = 0.000239373
R004 = 0.088238 R04 = 0.138237
xi = 1.24711 p0p 1 = 1.81241 p0a1 = 3.92378 p0b1 = 0.938338 W = 1.8884 * 10^-8

```

```

"Matriz DK-4 permeada"
Clear[p, ai, a, p0, p0w, W, p0p, Wp, p0a1, Wd, p0b, Wb, FT, p0pa, p0a11, p0b1, pt, hpt, hi, rpi, a1h1, rai1h1, ai21,
    hoi, rtoi, ai, xi, W, w0];
p = 0.41883; ai = 0.00205; a = 0.12786; p0 = 0.745007;
p0w = 14; W = 10^(-14); p0p = 2.14; Wp = 10^(-2.14); p0a1 = 5; Wd = 10^(-5); p0b = 1.99; Wb = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
    p0a = p0 -  $\frac{FT^2}{1 + FT^2}$  / pt + rpi / Solve[p0pa == -Log[10,  $\frac{(p - p0) \cdot 10^*(p0)}{p0}$ ]], (rpi)[[1]]; hpt = p - p0;
    p0a1 = p0a1 -  $\frac{2.04 FT^2}{1 + FT^2}$  / ai1h1 + rai1h1 / Solve[p0a11 == -Log[10,  $\frac{(ai1 - rai1h1) \cdot 10^*(p0)}{rai1h1}$ ]], (rai1h1)[[1]]; ai21 = ai - ai1h1;
    p0b = p0b -  $\frac{2 FT^2}{1 + FT^2}$  / hoi + rtoi / Solve[p0b1 == -Log[10,  $\frac{(h - rtoi) \cdot 10^*(p0)}{rtoi}$ ]], (rtoi)[[1]]; ai = a - hoi; hi = 10^*(p0) /
    rtoi;
    xi = 0.5 (hpt + hi -  $\frac{W}{hi}$  + 3^2 ai1h1 + 2^2 ai21 + 2^2 ai - hoi); Wb = hi - 3 ai1h1 + 2 ai21 - hpt -  $\frac{W}{hi}$  - 2 ai - hoi; FT = xi;
    Print["R0004 = ", hpt, " R0004 = ", pt, " W = ", hi];
    Print[" AI3 = ", ai1h1, " AI 2 = ", ai21];
    Print[" R004 = ", hoi, " R04 = ", ai];
    Print[" xi = ", xi, " p0p 1 = ", p0p1, " p0a1 = ", p0a11, " p0b1 = ", p0b1, " W = ", W,
    ];
    {6};
R004 = 0.118138 R004 = 0.188418 W = 0.173884
AI3 = 0.00248984 AI 2 = 0.00676 * 10^-8
R004 = 0.112878 R04 = 0.0088138
xi = 1.178529 p0p 1 = 2.14 p0a1 = 5 p0b1 = 1.99 W = 0.028777
R004 = 0.0280234 R004 = 1.38131 W = 0.173884
AI3 = 0.00248977 AI 2 = 2.16228 * 10^-8
R004 = 0.104616 R04 = 0.0282437
xi = 0.207972 p0p 1 = 1.88413 p0a1 = 4.89467 p0b1 = 1.8889 W = 1.00280984
R004 = 0.080188 R004 = 1.88718 W = 0.173884
AI3 = 0.00248978 AI 2 = 2.84113 * 10^-8
R004 = 0.103087 R04 = 0.0284828
xi = 0.210389 p0p 1 = 1.88479 p0a1 = 4.86126 p0b1 = 1.88888 W = 0.002264874
R004 = 0.080224 R004 = 1.88816 W = 0.173884
AI3 = 0.00248974 AI 2 = 2.88839 * 10^-8
R004 = 0.10276 R04 = 0.0284939
xi = 0.211112 p0p 1 = 1.88811 p0a1 = 4.88918 p0b1 = 1.88842 W = 0.000022088
R004 = 0.0802206 R004 = 1.88849 W = 0.173884
AI3 = 0.00248974 AI 2 = 2.84887 * 10^-8
R004 = 0.102808 R04 = 0.0284618
xi = 0.211134 p0p 1 = 1.88818 p0a1 = 4.88777 p0b1 = 1.88838 W = 1.7876 * 10^-8
R004 = 0.0802213 R004 = 1.88849 W = 0.173884
AI3 = 0.00248974 AI 2 = 2.84887 * 10^-8
R004 = 0.102807 R04 = 0.0284828
xi = 0.211134 p0p 1 = 1.88817 p0a1 = 4.88778 p0b1 = 1.88838 W = 1.88486 * 10^-8

```



```

"Mezclas DL-2 reemplazado"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Kp, p0p, Kp, p0al, Kd, p0b, Kc, FT, p0pt, p0all, p0ai, pi, hpi, hi, rpi, al3i, rai3i, ai2i,
  hpi, rai3i, ai, zi, H, r0i];
p = 0.41229; al = 0.0756; s = 0.11366; p0 = 1.2547437;
p0w = 14; Kp = 10^(-14); p0p = 2.16; Kp = 10^(-2.16); p0al = 5; Kd = 10^(-5); p0b = 1.99; Kc = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  p0ai = p0 -  $\frac{p^2 s}{1 + p^2 s}$ ; pi = rpi /. Solve[p0ai == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^s (-p0)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; hpi = p - pi;
  p0ai = p0 -  $\frac{2.04 p^2 s}{1 + p^2 s}$ ; ai3i = rai3i /. Solve[p0ai == -Log[10,  $\frac{(ai - rai3i) + 10^s (-p0)}{rai3i}$ ], {rai3i}][[1]]; ai2i = ai - ai3i;
  p0ai = p0 -  $\frac{2 p^2 s}{1 + p^2 s}$ ; hpi = rai3i /. Solve[p0ai == -Log[10,  $\frac{(s - rai3i) + 10^s (-p0)}{rai3i}$ ], {rai3i}][[1]]; ai = s - hpi; hi = 10^s (-p0);
  zi = 0.5 (hpi + hi -  $\frac{Kp}{hi}$  - 3*2 ai3i - 2*2 ai2i + 2*2 ai + hpi) / (H + hi + 3 ai3i + 2 ai2i - hpi -  $\frac{Kp}{hi}$  - 2 ai - hpi); FT = zi;
  Print["H2PO4 = ", hpi, " H2PO6 = ", pi, " Kc = ", Kc];
  Print[" Al3 = ", ai3i, " Al 2 = ", ai2i];
  Print[" H2O4 = ", hpi, " H2O6 = ", ai];
  Print[" zi = ", zi, " p0p 1 = ", p0p1, " p0ai1 = ", p0ai1, " p0ai = ", p0ai, " H = ", H];
  {0}
  H2PO4 = 0.3446244 H2PO6 = 0.344476 Kc = 0.38423
  Al3 = 0.3788884 Al 2 = 0.000038893
  H2O4 = 0.0993951 H2O6 = 0.1276039
  zi = 0.4741112 p0p 1 = 2.16 p0ai1 = 5 p0ai = 1.99 H = 0.128412
  H2PO4 = 0.0984932 H2PO6 = 0.112701 Kc = 0.38423
  Al3 = 0.3788879 Al 2 = 0.0000021724
  H2O4 = 0.1011812 H2O6 = 0.1023889
  zi = 0.467489 p0p 1 = 1.7022 p0ai1 = 4.1414 p0ai = 1.17441 H = 0.10711282
  H2PO4 = 0.10338 H2PO6 = 0.10338 Kc = 0.38423
  Al3 = 0.3784979 Al 2 = 0.00102221
  H2O4 = 0.0417491 H2O6 = 0.0443058
  zi = 0.473382 p0p 1 = 1.7029 p0ai1 = 4.1282 p0ai = 1.17071 H = 0.105483949
  H2PO4 = 0.112878 H2PO6 = 0.100708 Kc = 0.38423
  Al3 = 0.3784972 Al 2 = 0.00102748
  H2O4 = 0.0403012 H2O6 = 0.0403888
  zi = 0.473942 p0p 1 = 1.7026 p0ai1 = 4.1289 p0ai = 1.12807 H = 0.0000264912
  H2PO4 = 0.103839 H2PO6 = 0.100681 Kc = 0.08423
  Al3 = 0.3784972 Al 2 = 0.00102003
  H2O4 = 0.0403901 H2O6 = 0.0403499
  zi = 0.473984 p0p 1 = 1.7026 p0ai1 = 4.1287 p0ai = 1.12791 H = 1.44191*10^4
  H2PO4 = 0.10389 H2PO6 = 0.10049 Kc = 0.08423
  Al3 = 0.3784972 Al 2 = 0.00102028
  H2O4 = 0.040399 H2O6 = 0.0403708
  zi = 0.473988 p0p 1 = 1.7026 p0ai1 = 4.1288 p0ai = 1.1279 H = -2.91223*10^4

```

```

"Mezclas DL-2 permeado"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Kp, p0p, Kp, p0al, Kd, p0b, Kc, FT, p0pt, p0all, p0ai, pi, hpi, hi, rpi, al3i, rai3i, ai2i,
  hpi, rai3i, ai, zi, H, r0i];
p = 0.29903; al = 0.03809; s = 0.08894; p0 = 1.12497445;
p0w = 14; Kp = 10^(-14); p0p = 2.16; Kp = 10^(-2.16); p0al = 5; Kd = 10^(-5); p0b = 1.99; Kc = 10^(-1.99);
FT = 0;
Do[
  p0ai = p0 -  $\frac{p^2 s}{1 + p^2 s}$ ; pi = rpi /. Solve[p0ai == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^s (-p0)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; hpi = p - pi;
  p0ai = p0 -  $\frac{2.04 p^2 s}{1 + p^2 s}$ ; ai3i = rai3i /. Solve[p0ai == -Log[10,  $\frac{(ai - rai3i) + 10^s (-p0)}{rai3i}$ ], {rai3i}][[1]]; ai2i = ai - ai3i;
  p0ai = p0 -  $\frac{2 p^2 s}{1 + p^2 s}$ ; hpi = rai3i /. Solve[p0ai == -Log[10,  $\frac{(s - rai3i) + 10^s (-p0)}{rai3i}$ ], {rai3i}][[1]]; ai = s - hpi; hi = 10^s (-p0);
  zi = 0.5 (hpi + hi -  $\frac{Kp}{hi}$  - 3*2 ai3i - 2*2 ai2i + 2*2 ai + hpi) / (H + hi + 3 ai3i + 2 ai2i - hpi -  $\frac{Kp}{hi}$  - 2 ai - hpi); FT = zi;
  Print["H2PO4 = ", hpi, " H2PO6 = ", pi, " Kc = ", Kc];
  Print[" Al3 = ", ai3i, " Al 2 = ", ai2i];
  Print[" H2O4 = ", hpi, " H2O6 = ", ai];
  Print[" zi = ", zi, " p0p 1 = ", p0p1, " p0ai1 = ", p0ai1, " p0ai = ", p0ai, " H = ", H];
  {0}
  H2PO4 = 0.1277409 H2PO6 = 0.121739 Kc = 0.1749938
  Al3 = 0.0048481 Al 2 = 4.87842*10^-6
  H2O4 = 0.0782422 H2O6 = 0.0004789
  zi = 0.274848 p0p 1 = 2.16 p0ai1 = 5 p0ai = 1.99 H = 0.0872984
  H2PO4 = 0.0091482 H2PO6 = 0.273761 Kc = 0.1749938
  Al3 = 0.0048484 Al 2 = 0.0000048299
  H2O4 = 0.003147 H2O6 = 0.00048
  zi = 0.107774 p0p 1 = 1.1289 p0ai1 = 4.12899 p0ai = 1.10072 H = 0.00483812
  H2PO4 = 0.1078839 H2PO6 = 0.27147 Kc = 0.1749938
  Al3 = 0.0048483 Al 2 = 0.0000284882
  H2O4 = 0.0014164 H2O6 = 0.0074234
  zi = 0.11142 p0p 1 = 1.7889 p0ai1 = 4.12711 p0ai = 1.24278 H = 0.000118376
  H2PO4 = 0.084128 H2PO6 = 0.271617 Kc = 0.1749938
  Al3 = 0.0048429 Al 2 = 0.0000271412
  H2O4 = 0.0012761 H2O6 = 0.0076419
  zi = 0.102103 p0p 1 = 1.7849 p0ai1 = 4.28429 p0ai = 1.28901 H = 0.0000223229
  H2PO4 = 0.0841234 H2PO6 = 0.271617 Kc = 0.1749938
  Al3 = 0.0048429 Al 2 = 0.0000271338
  H2O4 = 0.0012492 H2O6 = 0.0076718
  zi = 0.102113 p0p 1 = 1.7849 p0ai1 = 4.28423 p0ai = 1.28901 H = 1.49461*10^-6
  H2PO4 = 0.0841242 H2PO6 = 0.271616 Kc = 0.1749938
  Al3 = 0.0048423 Al 2 = 0.0000271347
  H2O4 = 0.00124978 H2O6 = 0.0076723
  zi = 0.102113 p0p 1 = 1.7844 p0ai1 = 4.28417 p0ai = 1.28878 H = -5.70091*10^-8

```

```

"Numeros DL-3 rethawack"
Clear[p, a1, a, pR, pW, pQ, pP, pK, pG, Kd, pG, Ks, PT, pPq, pKd1, pKd, pt, tpi, hi, rpi, a13i, a23i, a12i,
  hsi, rhsi, a1, r1, R0, n0];
p = 0.55821; a1 = 0.12095; a = 0.1591; pR = 1.2022568;
pW = 14; Kw = 10^(-14); pQ = 2.16; Kp = 10^(-2.16); pGd = 5; Kd = 10^(-5); pGs = 1.99; Ks = 10^(-1.99);
PT = 0;
Do[
  pPq = pQ -  $\frac{PT^3}{1 + PT^3}$  / (a - rpi) /. Solve[pPq == -Log[10,  $\frac{(P - pR) + 10^*(pR)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]][[2]] / (a - p - pR);
  pKd1 = pKd -  $\frac{2.04 PT^3}{1 + PT^3}$  / (a13i + a23i) /. Solve[pKd1 == -Log[10,  $\frac{(a1 - a23i) + 10^*(pR)}{a13i}$ ], {a23i}][[1]][[2]] / (a13i + a1 - a13i);
  pKd = pKd -  $\frac{2 PT^3}{1 + PT^3}$  / (hsi + rhsi) /. Solve[pKd == -Log[10,  $\frac{(P - rhsi) + 10^*(pR)}{rhsi}$ ], {rhsi}][[1]][[2]] / (a - hsi - hi + 10^*(pR));
  r1 = 0.5 (tpi + hi -  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 a13i + 2^2 a23i + 2^2 a1 + hsi) / (R0 + hi + 3 a13i + 2 a23i - tpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 a1 - hsi); PT = r1;
  Print["R0P4 = ", R0, " EP04 = ", p, " H = ", hsi];
  Print[" A13 = ", a13i, " A1 2 = ", a12i];
  Print[" R04 = ", hsi, " R04 = ", a1];
  Print[" r1 = ", r1, " pP q = ", pPq, " pKd1 = ", pKd1, " pKd = ", pKd, " pGs = ", pGs, " Ks = ", Ks];
  {0}
R0P4 = 0.083821 EP04 = 0.02313 H = 0.042004
A13 = 0.184493 A1 2 = 0.000174134
R04 = 0.134838 R04 = 0.122232
r1 = 0.444791 pP q = 2.16 pKd1 = 5 pKd = 1.99 Ks = 0.184493
R0P4 = 0.112383 EP04 = 0.428137 H = 0.0423006
A13 = 0.183886 A1 2 = 0.000142842
R04 = 0.0496304 R04 = 0.0388888
r1 = 0.627567 pP q = 1.74196 pKd1 = 4.88778 pKd = 1.85172 Ks = 0.1104148
R0P4 = 0.117603 EP04 = 0.421613 H = 0.0423006
A13 = 0.179394 A1 2 = 0.000160304
R04 = 0.0482231 R04 = 0.0381149
r1 = 0.612427 pP q = 1.48729 pKd1 = 4.33945 pKd = 1.84484 Ks = 0.000416449
R0P4 = 0.117769 EP04 = 0.421073 H = 0.0423006
A13 = 0.178339 A1 2 = 0.000141444
R04 = 0.0493284 R04 = 0.0384144
r1 = 0.512342 pP q = 1.48889 pKd1 = 4.3323 pKd = 1.84176 Ks = 0.000342424
R0P4 = 0.117769 EP04 = 0.421073 H = 0.0423006
A13 = 0.178339 A1 2 = 0.000141822
R04 = 0.0493211 R04 = 0.0384709
r1 = 0.513394 pP q = 1.48888 pKd1 = 4.33243 pKd = 1.8418 Ks = 2.02294*10^-4
R0P4 = 0.117769 EP04 = 0.421073 H = 0.0423006
A13 = 0.178339 A1 2 = 0.000141826
R04 = 0.0493212 R04 = 0.0384739
r1 = 0.513394 pP q = 1.48879 pKd1 = 4.33242 pKd = 1.84189 Ks = 1.18108*10^-4

"Numeros DL-3 puzawack"
Clear[p, a1, a, pR, pW, pQ, pP, pK, pG, Kd, pG, Ks, PT, pPq, pKd1, pKd, pt, tpi, hi, rpi, a13i, a23i, a12i,
  hsi, rhsi, a1, r1, R0, n0];
p = 0.44892; a1 = 0.12048; a = 0.11355; pR = 1.0422597;
pW = 14; Kw = 10^(-14); pQ = 2.16; Kp = 10^(-2.16); pGd = 5; Kd = 10^(-5); pGs = 1.99; Ks = 10^(-1.99);
PT = 0;
Do[
  pPq = pQ -  $\frac{PT^3}{1 + PT^3}$  / (a - rpi) /. Solve[pPq == -Log[10,  $\frac{(P - pR) + 10^*(pR)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]][[2]] / (a - p - pR);
  pKd1 = pKd -  $\frac{2.04 PT^3}{1 + PT^3}$  / (a13i + a23i) /. Solve[pKd1 == -Log[10,  $\frac{(a1 - a23i) + 10^*(pR)}{a13i}$ ], {a23i}][[1]][[2]] / (a13i + a1 - a13i);
  pKd = pKd -  $\frac{2 PT^3}{1 + PT^3}$  / (hsi + rhsi) /. Solve[pKd == -Log[10,  $\frac{(P - rhsi) + 10^*(pR)}{rhsi}$ ], {rhsi}][[1]][[2]] / (a - hsi - hi + 10^*(pR));
  r1 = 0.5 (tpi + hi -  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 a13i + 2^2 a23i + 2^2 a1 + hsi) / (R0 + hi + 3 a13i + 2 a23i - tpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 a1 - hsi); PT = r1;
  Print["R0P4 = ", R0, " EP04 = ", p, " H = ", hsi];
  Print[" A13 = ", a13i, " A1 2 = ", a12i];
  Print[" R04 = ", hsi, " R04 = ", a1];
  Print[" r1 = ", r1, " pP q = ", pPq, " pKd1 = ", pKd1, " pKd = ", pKd, " pGs = ", pGs, " Ks = ", Ks];
  {0}
R0P4 = 0.111962 EP04 = 0.418777 H = 0.070219
A13 = 0.181474 A1 2 = 0.000194*10^-4
R04 = 0.117393 R04 = 0.0211479
r1 = 0.348239 pP q = 2.16 pKd1 = 5 pKd = 1.99 Ks = 0.179193
R0P4 = 0.083279 EP04 = 0.278432 H = 0.093119
A13 = 0.180447 A1 2 = 0.000102132
R04 = 0.072755 R04 = 0.0477945
r1 = 0.488688 pP q = 1.74297 pKd1 = 4.1308 pKd = 1.2389 Ks = 0.00408848
R0P4 = 0.071184 EP04 = 0.278746 H = 0.093119
A13 = 0.180449 A1 2 = 0.000142117
R04 = 0.069951 R04 = 0.048413
r1 = 0.44242 pP q = 1.74227 pKd1 = 4.13022 pKd = 1.19618 Ks = 0.00449341
R0P4 = 0.072347 EP04 = 0.278483 H = 0.093119
A13 = 0.180449 A1 2 = 0.00014471
R04 = 0.069768 R04 = 0.0487682
r1 = 0.44233 pP q = 1.74038 pKd1 = 4.13011 pKd = 1.1911 Ks = 0.000326448
R0P4 = 0.071332 EP04 = 0.278433 H = 0.093119
A13 = 0.180449 A1 2 = 0.000144911
R04 = 0.06977 R04 = 0.04879
r1 = 0.44204 pP q = 1.74044 pKd1 = 4.13007 pKd = 1.19097 Ks = 2.21693*10^-4
R0P4 = 0.071333 EP04 = 0.278437 H = 0.093119
A13 = 0.180449 A1 2 = 0.000144914
R04 = 0.069769 R04 = 0.0487911
r1 = 0.442043 pP q = 1.74043 pKd1 = 4.13017 pKd = 1.19094 Ks = -2.0368*10^-4

```

```

"Matriz IL-4 reducida"
Clear[p, Al, s, pI, pW, pV, pP, pQ, pKd, Kd, pKs, Ks, FI, pPq, pKd1, pKs1, pI, pQ, h, rpi, aI31, rAI31, aI21,
    hI, stAI, sI, rI, RW, nOI];
p = 0.79006; aI = 0.1742; s = 0.24247; pI = 1.1573135;
pW = 14; Kw = 10^(-14); pP = 2.14; pV = 10^(-2.14); pKd = 5; Kd = 10^(-5); pKs = 1.99; Ks = 10^(-1.99);
FI = 0;
Do[
  pPq = pP -  $\frac{pI^2}{1 - pI^2}$  / pI + rpi /. Solve[pPq = -Log[10,  $\frac{(p - pI) + 10^* (-pI)}{pI}$ ], {pI}][[1]]; hI = p - pI;
  pKd1 = pKd -  $\frac{2.04 pI^2}{1 - pI^2}$  / aI31 - rAI31 /. Solve[pKd1 = -Log[10,  $\frac{(aI - rAI31) + 10^* (-pI)}{rAI31}$ ], {rAI31}][[1]]; aI21 = aI - aI31;
  pKs1 = pKs -  $\frac{2 pI^2}{1 - pI^2}$  / hI + stAI /. Solve[pKs1 = -Log[10,  $\frac{(s - stAI) + 10^* (-pI)}{stAI}$ ], {stAI}][[1]]; sI = s - hI; hI = 10^* (-pI);
  rI = 0.5 (hI + hI -  $\frac{Kw}{hI}$  - 3^2 aI31 + 2^2 aI21 - 2^2 sI - hI) / (RW - hI + 3 aI31 - 2 aI21 - hI -  $\frac{Kw}{hI}$  - 2 sI - hI); FI = rI;
  Print["RPO4 = ", hI, " RPO4 = ", pI, " R = ", hI];
  Print[" Al3 = ", aI31, " Al 2 = ", aI21];
  Print[" R04 = ", hI, " R04 = ", sI];
  Print[" rI = ", rI, " pP 1 = ", pPq, " pKd1 = ", pKd1, " pKs1 = ", pKs1, " R = ", RW];
  {t}
];
RPO4 = 0.5714747 RPO4 = 0.713115 R = 0.0494127
Al3 = 0.174178 Al 2 = 0.000202016
R04 = 0.213421 R04 = 0.2019448
rI = 1.02194 pP 1 = 2.14 pKd1 = 5 pKs1 = 1.99 RW = 1.240296
RPO4 = 0.18894 RPO4 = 0.40717 R = 0.0494127
Al3 = 0.173919 Al 2 = 0.000204921
R04 = 0.0970491 R04 = 0.144421
rI = 1.24029 pP 1 = 1.48774 pKd1 = 3.97487 pKs1 = 1.99477 RW = 1.0141197
RPO4 = 0.189441 RPO4 = 0.402197 R = 0.0494127
Al3 = 0.173812 Al 2 = 0.000203822
R04 = 0.0905942 R04 = 0.131084
rI = 1.24493 pP 1 = 1.49221 pKd1 = 3.91014 pKs1 = 1.99419 RW = 0.00097293
RPO4 = 0.189344 RPO4 = 0.401714 R = 0.0494127
Al3 = 0.17379 Al 2 = 0.000203149
R04 = 0.0900019 R04 = 0.121449
rI = 1.24834 pP 1 = 1.49088 pKd1 = 3.82122 pKs1 = 1.99189 RW = 0.000491481
RPO4 = 0.189371 RPO4 = 0.401438 R = 0.0494127
Al3 = 0.17379 Al 2 = 0.000203096
R04 = 0.0900017 R04 = 0.121449
rI = 1.24839 pP 1 = 1.49042 pKd1 = 3.82014 pKs1 = 1.99129 RW = 2.64889 * 10^-8
RPO4 = 0.189371 RPO4 = 0.401438 R = 0.0494127
Al3 = 0.17379 Al 2 = 0.000203094
R04 = 0.0899994 R04 = 0.121447
rI = 1.24839 pP 1 = 1.49041 pKd1 = 3.82018 pKs1 = 1.99129 RW = -1.14482 * 10^-8

```

```

"Matriz IL-4 permeada"
Clear[p, Al, s, pI, pW, pV, pP, pQ, pKd, Kd, pKs, Ks, FI, pPq, pKd1, pKs1, pI, pQ, h, rpi, aI31, rAI31, aI21,
    hI, stAI, sI, rI, RW, nOI];
p = 0.62359; Al = 0.08307; s = 0.188995; pI = 0.95049098;
pW = 14; Kw = 10^(-14); pP = 2.14; pV = 10^(-2.14); pKd = 5; Kd = 10^(-5); pKs = 1.99; Ks = 10^(-1.99);
FI = 0;
Do[
  pPq = pP -  $\frac{pI^2}{1 - pI^2}$  / pI + rpi /. Solve[pPq = -Log[10,  $\frac{(p - pI) + 10^* (-pI)}{pI}$ ], {pI}][[1]]; hI = p - pI;
  pKd1 = pKd -  $\frac{2.04 pI^2}{1 - pI^2}$  / aI31 - rAI31 /. Solve[pKd1 = -Log[10,  $\frac{(aI - rAI31) + 10^* (-pI)}{rAI31}$ ], {rAI31}][[1]]; aI21 = aI - aI31;
  pKs1 = pKs -  $\frac{2 pI^2}{1 - pI^2}$  / hI + stAI /. Solve[pKs1 = -Log[10,  $\frac{(s - stAI) + 10^* (-pI)}{stAI}$ ], {stAI}][[1]]; sI = s - hI; hI = 10^* (-pI);
  rI = 0.5 (hI + hI -  $\frac{Kw}{hI}$  - 3^2 aI31 + 2^2 aI21 - 2^2 sI - hI) / (RW - hI + 3 aI31 - 2 aI21 - hI -  $\frac{Kw}{hI}$  - 2 sI - hI); FI = rI;
  Print["RPO4 = ", hI, " RPO4 = ", pI, " R = ", hI];
  Print[" Al3 = ", aI31, " Al 2 = ", aI21];
  Print[" R04 = ", hI, " R04 = ", sI];
  Print[" rI = ", rI, " pP 1 = ", pPq, " pKd1 = ", pKd1, " pKs1 = ", pKs1, " R = ", RW];
  {t}
];
RPO4 = 0.184238 RPO4 = 0.87782 R = 0.111111
Al3 = 0.0830428 Al 2 = 7.40786 * 10^-8
R04 = 0.175519 R04 = 0.117748
rI = 0.449742 pP 1 = 2.14 pKd1 = 5 pKs1 = 1.99 RW = 0.121068
RPO4 = 0.08449 RPO4 = 0.83491 R = 0.111111
Al3 = 0.0830144 Al 2 = 0.000044609
R04 = 0.1118 R04 = 0.0747032
rI = 0.495402 pP 1 = 1.79172 pKd1 = 4.11428 pKs1 = 1.93148 RW = 0.00948442
RPO4 = 0.0827919 RPO4 = 0.830941 R = 0.111111
Al3 = 0.0830091 Al 2 = 0.0000419727
R04 = 0.109782 R04 = 0.0748429
rI = 0.499847 pP 1 = 1.79789 pKd1 = 4.07789 pKs1 = 1.93937 RW = 0.000704823
RPO4 = 0.0830386 RPO4 = 0.83058 R = 0.111111
Al3 = 0.0830078 Al 2 = 0.000042384
R04 = 0.109381 R04 = 0.0749189
rI = 0.490249 pP 1 = 1.79432 pKd1 = 4.07481 pKs1 = 1.93268 RW = 0.000084239
RPO4 = 0.0830419 RPO4 = 0.830323 R = 0.111111
Al3 = 0.0830078 Al 2 = 0.0000423814
R04 = 0.109386 R04 = 0.0749294
rI = 0.490285 pP 1 = 1.79821 pKd1 = 4.07428 pKs1 = 1.93241 RW = 0.0004 * 10^-8
RPO4 = 0.0830434 RPO4 = 0.830327 R = 0.111111
Al3 = 0.0830078 Al 2 = 0.0000423842
R04 = 0.109384 R04 = 0.0749314
rI = 0.490286 pP 1 = 1.7942 pKd1 = 4.07416 pKs1 = 1.9324 RW = 2.48483 * 10^-8

```



```

"Mostrar E1 alimento t=0"
Clear[p, a1, a, p1, p0w, w, p0p, p, p0a1, Kd1, p0a, Kd, FT, p0pa, p0a11, p0a1, pi, hpa, hi, rpi, a131, a121, a121,
  hpi, rpi, a1, r1, R0, r0];
p = 0.4883; a1 = 0.088; a = 0.1487; p0 = 1.14749;
p0w = 14; Kd = 10^(-14); p0p = 2.16; Kp = 10^(-2.16); p0a1 = 5; Kd1 = 10^(-5); p0a = 1.99; Kd = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0a1 = p0a -  $\frac{p1^{0.5}}{1 + p1^{0.5}}$  / (p1 + rpi) /. Solve[p0a1 == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^(-p0a)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]] / (hpa + p - pi);
  p0a11 = p0a1 -  $\frac{2.04 p1^{0.5}}{1 + p1^{0.5}}$  / (a131 + a121) /. Solve[p0a11 == -Log[10,  $\frac{(a1 - a131) + 10^(-p0a)}{a131}$ ], {a131}][[1]] / (a121 + a1 - a131);
  p0a = p0a -  $\frac{2 p1^{0.5}}{1 + p1^{0.5}}$  / (hpi + rpi) /. Solve[p0a == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^(-p0a)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]] / (a1 + a - hpi);
  hi = 10^(-p0) / r1 + 0.5 (hpa + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 a131 + 2^2 a121 + 2^2 a1 + hpi);
  R0 = hi + 3 a131 + 2 a121 - hpa -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 a1 - hpi; FT = r1;
  . (6)
Print["R004 = ", hpa, " R004 = ", pi, " R = ", hi];
Print[" A13 = ", a131, " A1 2 = ", a121];
Print[" R04 = ", hpi, " R04 = ", a1, " R0 = ", R0];

R004 = 1.18822 R004 = 0.182987 R = 0.0712649
A13 = 0.0778918 A1 2 = 0.00117078
R04 = 1.0496218 R04 = 1.0000084 R0 = 1.0825110^2

```

```

"Mostrar E1 alimento t=150"
Clear[p, a1, a, p1, p0w, w, p0p, p, p0a1, Kd1, p0a, Kd, FT, p0pa, p0a11, p0a1, pi, hpa, hi, rpi, a131, a121, a121,
  hpi, rpi, a1, r1, R0, r0];
p = 0.5156; a1 = 0.094; a = 0.1564; p0 = 1.1443056;
p0w = 14; Kd = 10^(-14); p0p = 2.16; Kp = 10^(-2.16); p0a1 = 5; Kd1 = 10^(-5); p0a = 1.99; Kd = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0a1 = p0a -  $\frac{p1^{0.5}}{1 + p1^{0.5}}$  / (p1 + rpi) /. Solve[p0a1 == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^(-p0a)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]] / (hpa + p - pi);
  p0a11 = p0a1 -  $\frac{2.04 p1^{0.5}}{1 + p1^{0.5}}$  / (a131 + a121) /. Solve[p0a11 == -Log[10,  $\frac{(a1 - a131) + 10^(-p0a)}{a131}$ ], {a131}][[1]] / (a121 + a1 - a131);
  p0a = p0a -  $\frac{2 p1^{0.5}}{1 + p1^{0.5}}$  / (hpi + rpi) /. Solve[p0a == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^(-p0a)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]] / (a1 + a - hpi);
  hi = 10^(-p0) / r1 + 0.5 (hpa + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 a131 + 2^2 a121 + 2^2 a1 + hpi);
  R0 = hi + 3 a131 + 2 a121 - hpa -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 a1 - hpi; FT = r1;
  . (6)
Print["R004 = ", hpa, " R004 = ", pi, " R = ", hi];
Print[" A13 = ", a131, " A1 2 = ", a121];
Print[" R04 = ", hpi, " R04 = ", a1, " R0 = ", R0];

R004 = 1.1121 R004 = 1.4138 R = 0.0718429
A13 = 0.0938969 A1 2 = 0.00113158
R04 = 1.0717817 R04 = 1.0048493 R0 = 2.0269110^2

```

```

"Mostrar E1 alimento t=240"
Clear[p, a1, a, p1, p0w, w, p0p, p, p0a1, Kd1, p0a, Kd, FT, p0pa, p0a11, p0a1, pi, hpa, hi, rpi, a131, a121, a121,
  hpi, rpi, a1, r1, R0, r0];
p = 0.4790; a1 = 0.088; a = 0.1431; p0 = 1.1742764;
p0w = 14; Kd = 10^(-14); p0p = 2.16; Kp = 10^(-2.16); p0a1 = 5; Kd1 = 10^(-5); p0a = 1.99; Kd = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0a1 = p0a -  $\frac{p1^{0.5}}{1 + p1^{0.5}}$  / (p1 + rpi) /. Solve[p0a1 == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^(-p0a)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]] / (hpa + p - pi);
  p0a11 = p0a1 -  $\frac{2.04 p1^{0.5}}{1 + p1^{0.5}}$  / (a131 + a121) /. Solve[p0a11 == -Log[10,  $\frac{(a1 - a131) + 10^(-p0a)}{a131}$ ], {a131}][[1]] / (a121 + a1 - a131);
  p0a = p0a -  $\frac{2 p1^{0.5}}{1 + p1^{0.5}}$  / (hpi + rpi) /. Solve[p0a == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^(-p0a)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]] / (a1 + a - hpi);
  hi = 10^(-p0) / r1 + 0.5 (hpa + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 a131 + 2^2 a121 + 2^2 a1 + hpi);
  R0 = hi + 3 a131 + 2 a121 - hpa -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 a1 - hpi; FT = r1;
  . (6)
Print["R004 = ", hpa, " R004 = ", pi, " R = ", hi];
Print[" A13 = ", a131, " A1 2 = ", a121];
Print[" R04 = ", hpi, " R04 = ", a1, " R0 = ", R0];

R004 = 1.11824 R004 = 0.270264 R = 0.0488802
A13 = 0.0778918 A1 2 = 0.00119614
R04 = 1.0443318 R04 = 1.0707947 R0 = 2.0641010^2

```

```

"Mostrar E1 alimento t=360"
Clear[p, a1, a, p1, p0w, w, p0p, p, p0a1, Kd1, p0a, Kd, FT, p0pa, p0a11, p0a1, pi, hpa, hi, rpi, a131, a121, a121,
  hpi, rpi, a1, r1, R0, r0];
p = 0.4935; a1 = 0.092; a = 0.1438; p0 = 1.190454;
p0w = 14; Kd = 10^(-14); p0p = 2.16; Kp = 10^(-2.16); p0a1 = 5; Kd1 = 10^(-5); p0a = 1.99; Kd = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0a1 = p0a -  $\frac{p1^{0.5}}{1 + p1^{0.5}}$  / (p1 + rpi) /. Solve[p0a1 == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^(-p0a)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]] / (hpa + p - pi);
  p0a11 = p0a1 -  $\frac{2.04 p1^{0.5}}{1 + p1^{0.5}}$  / (a131 + a121) /. Solve[p0a11 == -Log[10,  $\frac{(a1 - a131) + 10^(-p0a)}{a131}$ ], {a131}][[1]] / (a121 + a1 - a131);
  p0a = p0a -  $\frac{2 p1^{0.5}}{1 + p1^{0.5}}$  / (hpi + rpi) /. Solve[p0a == -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^(-p0a)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]] / (a1 + a - hpi);
  hi = 10^(-p0) / r1 + 0.5 (hpa + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 a131 + 2^2 a121 + 2^2 a1 + hpi);
  R0 = hi + 3 a131 + 2 a121 - hpa -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 a1 - hpi; FT = r1;
  . (6)
Print["R004 = ", hpa, " R004 = ", pi, " R = ", hi];
Print[" A13 = ", a131, " A1 2 = ", a121];
Print[" R04 = ", hpi, " R04 = ", a1, " R0 = ", R0];

R004 = 1.11879 R004 = 0.277321 R = 0.044488
A13 = 0.0927992 A1 2 = 0.00120789
R04 = 1.0420128 R04 = 1.0009942 R0 = 2.0793310^2

```

```

"Medio Electrolito t=0"
Clear[s, pI, pW, Kw, pKa, Ka, FT, pKai, ai, hai, hi, xi, zI, zII];
s = 0.1005; pI = 0.9084004; pW = 14; Kw = 10^(-14); pKa = 1.99; Ka = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKai = pKa -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$ ; hai = shai /. Solve[pKai = -Log[10,  $\frac{(s - shai) + 10^(-pI)}{shai}$ ], (shai)][[1]]; ai = s - hai;
  hi = 10^(-pI); xi = 0.5 (hai + 2^2 ai - hi -  $\frac{Kw}{hi}$ ); zI = hi - hai - 2 ai -  $\frac{Kw}{hi}$ ; FT = xi;
  . (6)
Print["H3O4 = ", hai, " SO4 = ", ai, " H = ", hi, " H2PO4 = ", hai - ai, " pKa 1 = ", pKai, " zI = ", zI];

H3O4 = 0.0778192 SO4 = 0.0221808 H = 0.123481 H2PO4 = 0.1008 pKa 1 = 1.43444 zI = 7.344*10^-3

"Medioza H2I producto t=120"
Clear[p, ai, s, pI, pW, Kw, pKp, Kp, pKai, Kai, pKa, Ka, FT, pKpi, pKali, pKai, pi, hpi, hi, xpi, al3i, cal3i, al2i,
  hai, shai, ai, zI, zII, no3];
p = 0.0043; ai = 0.0001; s = 0.1156; pI = 0.851742;
pW = 14; Kw = 10^(-14); pKp = 2.16; Kp = 10^(-2.16); pKai = 5; Kai = 10^(-5); pKa = 1.99; Ka = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKpi = pKp -  $\frac{FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$ ; pi = xpi /. Solve[pKpi = -Log[10,  $\frac{(p - xpi) + 10^(-pI)}{xpi}$ ], (xpi)][[1]]; hpi = p - pi;
  pKali = pKai -  $\frac{2.04 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$ ; al3i = cal3i /. Solve[pKali = -Log[10,  $\frac{(al - cal3i) + 10^(-pI)}{cal3i}$ ], (cal3i)][[1]]; al2i = ai - al3i;
  pKai = pKa -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$ ; hai = shai /. Solve[pKai = -Log[10,  $\frac{(s - shai) + 10^(-pI)}{shai}$ ], (shai)][[1]]; ai = s - hai;
  hi = 10^(-pI); xi = 0.5 (hpi - hi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 3^2 al3i - 2^2 al2i - 2^2 ai - hai);
  zI = hi - 3 al3i - 2 al2i - hpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 ai - hai; FT = xi;
  . (6)
Print["H2PO4 = ", hpi, " H3PO4 = ", pi, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al3i, " Al 2 = ", al2i];
Print[" HSO4 = ", hai, " SO4 = ", ai, " zI = ", zI];

H2PO4 = 0.00378944 H3PO4 = 0.00391404 H = 0.140408
Al3 = 0.000099723 Al 2 = 2.77045*10^-3
HSO4 = 0.0905877 SO4 = 0.0250123 zI = 4.74592*10^-3

"Medioza H2I producto t=240"
Clear[p, ai, s, pI, pW, Kw, pKp, Kp, pKai, Kai, pKa, Ka, FT, pKpi, pKali, pKai, pi, hpi, hi, xpi, al3i, cal3i, al2i,
  hai, shai, ai, zI, zII, no3];
p = 0.0081; ai = 0.0001; s = 0.1239; pI = 0.822974;
pW = 14; Kw = 10^(-14); pKp = 2.16; Kp = 10^(-2.16); pKai = 5; Kai = 10^(-5); pKa = 1.99; Ka = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKpi = pKp -  $\frac{FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$ ; pi = xpi /. Solve[pKpi = -Log[10,  $\frac{(p - xpi) + 10^(-pI)}{xpi}$ ], (xpi)][[1]]; hpi = p - pi;
  pKali = pKai -  $\frac{2.04 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$ ; al3i = cal3i /. Solve[pKali = -Log[10,  $\frac{(al - cal3i) + 10^(-pI)}{cal3i}$ ], (cal3i)][[1]]; al2i = ai - al3i;
  pKai = pKa -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$ ; hai = shai /. Solve[pKai = -Log[10,  $\frac{(s - shai) + 10^(-pI)}{shai}$ ], (shai)][[1]]; ai = s - hai;
  hi = 10^(-pI); xi = 0.5 (hpi - hi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 3^2 al3i - 2^2 al2i - 2^2 ai - hai);
  zI = hi - 3 al3i - 2 al2i - hpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 ai - hai; FT = xi;
  . (6)
Print["H2PO4 = ", hpi, " H3PO4 = ", pi, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al3i, " Al 2 = ", al2i];
Print[" HSO4 = ", hai, " SO4 = ", ai, " zI = ", zI];

H2PO4 = 0.00047848 H3PO4 = 0.00742432 H = 0.100323
Al3 = 0.0000999733 Al 2 = 2.47253*10^-3
HSO4 = 0.0970523 SO4 = 0.0260478 zI = -1.92277*10^-3

"Medioza H2I producto t=360"
Clear[p, ai, s, pI, pW, Kw, pKp, Kp, pKai, Kai, pKa, Ka, FT, pKpi, pKali, pKai, pi, hpi, hi, xpi, al3i, cal3i, al2i,
  hai, shai, ai, zI, zII, no3];
p = 0.0126; ai = 0.0001; s = 0.1405; H = 0.771515;
pW = 14; Kw = 10^(-14); pKp = 2.16; Kp = 10^(-2.16); pKai = 5; Kai = 10^(-5); pKa = 1.99; Ka = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKpi = pKp -  $\frac{FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$ ; pi = xpi /. Solve[pKpi = -Log[10,  $\frac{(p - xpi) + 10^(-pI)}{xpi}$ ], (xpi)][[1]]; hpi = p - pi;
  pKali = pKai -  $\frac{2.04 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$ ; al3i = cal3i /. Solve[pKali = -Log[10,  $\frac{(al - cal3i) + 10^(-pI)}{cal3i}$ ], (cal3i)][[1]]; al2i = ai - al3i;
  pKai = pKa -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$ ; hai = shai /. Solve[pKai = -Log[10,  $\frac{(s - shai) + 10^(-pI)}{shai}$ ], (shai)][[1]]; ai = s - hai;
  hi = 10^(-pI); xi = 0.5 (hpi - hi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 3^2 al3i - 2^2 al2i - 2^2 ai - hai);
  zI = hi - 3 al3i - 2 al2i - hpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 ai - hai; FT = xi;
  . (6)
Print["H2PO4 = ", hpi, " H3PO4 = ", pi, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al3i, " Al 2 = ", al2i];
Print[" HSO4 = ", hai, " SO4 = ", ai, " zI = ", zI];

H2PO4 = 0.000944323 H3PO4 = 0.0116307 H = 0.149333
Al3 = 0.0000999749 Al 2 = 2.50901*10^-3
HSO4 = 0.112433 SO4 = 0.0280466 zI = -1.44315*10^-3

```



```

"Modo Electrostatico t=0"
Clear[s, pE, pW, Kw, pKa, Ka, FT, pKa1, a1, hai, hi, rpi, rE, E0];
s = 0.109; pE = 0.8757473; pW = 14; Kw = 10^(-14); pKa = 1.99; Ka = 10^(-1.99);
FT = 0;

Do[
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$  / hai - rhai /. Solve[pKa1 = -Log[10,  $\frac{(s - rhai) + 10^s (-pE)}{rhai}$ ], {rhai}][[1]] / ai - s - hai;
  hi = 10^s (-pE) / rE + 0.5 (hai + 2^2 ai + hi +  $\frac{Kw}{hi}$ ) / E0 + hi - hai - 2 ai -  $\frac{Kw}{hi}$  / FT + rE;
  (* (6) *)
  Print["E004 = ", hai, " S04 = ", ai, " E = ", hi, " E004 = ", hai + ai, " pKa 1 = ", pKa1, " E0 = ", E0];

  E004 = 0.0945772 S04 = 0.0241228 E = 0.133125 E004 = 0.109 pKa 1 = 1.82211 E0 = -1.34093.10^8

"Metodo E0 producto t=120"
Clear[p, a1, s, pE, pW, Kw, pKa, Ka, FT, pKa1, pKa2, pKa3, pKa4, pKa5, pKa6, pKa7, pKa8, pKa9, pKa10, a11, a12, a13,
  hai, rhai, ai, rE, E0, oc0];
p = 0.0093; a1 = 0.0001; s = 0.1182; pE = 0.8415992;
pW = 14; Kw = 10^(-14); pKa = 2.16; pKa2 = 10^(-2.16); pKa3 = 5; Ka1 = 10^(-5); pKa4 = 1.99; Ka = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$  / pi + rpi /. Solve[pKa1 = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^s (-pE)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; rpi = p - pi;
  pKa11 = pKa1 -  $\frac{2.04 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$  / a11 + r11 /. Solve[pKa11 = -Log[10,  $\frac{(a1 - r11) + 10^s (-pE)}{r11}$ ], {r11}][[1]]; a12 = a1 - a11;
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$  / hai - rhai /. Solve[pKa1 = -Log[10,  $\frac{(s - rhai) + 10^s (-pE)}{rhai}$ ], {rhai}][[1]] / ai - s - hai;
  hi = 10^s (-pE) / rE + 0.5 (rpi + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 a11 + 2^2 a12 + 2^2 ai + hai);
  E0 = hi + 3 a11 + 2 a12 - rpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 ai - hai / FT + rE;
  (* (6) *)
  Print["E0P04 = ", rpi, " E0P04 = ", pi, " E = ", hi];
  Print[" A13 = ", a11, " A1 2 = ", a12];
  Print[" E004 = ", hai, " S04 = ", ai, " E0 = ", E0];

  E0P04 = 0.000799701 E0P04 = 0.0085003 E = 0.144013
  A13 = 0.0000999727 A1 2 = 2.73492.10^8
  E004 = 0.09207 S04 = 0.023113 E0 = 1.22844.10^8

"Metodo E0 producto t=240"
Clear[p, a1, s, pE, pW, Kw, pKa, Ka, FT, pKa1, pKa2, pKa3, pKa4, pKa5, pKa6, pKa7, pKa8, pKa9, pKa10, a11, a12, a13,
  hai, rhai, ai, rE, E0, oc0];
p = 0.0200; a1 = 0.0001; s = 0.1368; pE = 0.790553;
pW = 14; Kw = 10^(-14); pKa = 2.16; pKa2 = 10^(-2.16); pKa3 = 5; Ka1 = 10^(-5); pKa4 = 1.99; Ka = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$  / pi + rpi /. Solve[pKa1 = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^s (-pE)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; rpi = p - pi;
  pKa11 = pKa1 -  $\frac{2.04 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$  / a11 + r11 /. Solve[pKa11 = -Log[10,  $\frac{(a1 - r11) + 10^s (-pE)}{r11}$ ], {r11}][[1]]; a12 = a1 - a11;
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$  / hai - rhai /. Solve[pKa1 = -Log[10,  $\frac{(s - rhai) + 10^s (-pE)}{rhai}$ ], {rhai}][[1]] / ai - s - hai;
  hi = 10^s (-pE) / rE + 0.5 (rpi + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 a11 + 2^2 a12 + 2^2 ai + hai);
  E0 = hi + 3 a11 + 2 a12 - rpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 ai - hai / FT + rE;
  (* (6) *)
  Print["E0P04 = ", rpi, " E0P04 = ", pi, " E = ", hi];
  Print[" A13 = ", a11, " A1 2 = ", a12];
  Print[" E004 = ", hai, " S04 = ", ai, " E0 = ", E0];

  E0P04 = 0.00155722 E0P04 = 0.018428 E = 0.163622
  A13 = 0.0000999746 A1 2 = 2.53493.10^8
  E004 = 0.108123 S04 = 0.0278743 E0 = 2.22743.10^8

"Metodo E0 producto t=360"
Clear[p, a1, s, pE, pW, Kw, pKa, Ka, FT, pKa1, pKa2, pKa3, pKa4, pKa5, pKa6, pKa7, pKa8, pKa9, pKa10, a11, a12, a13,
  hai, rhai, ai, rE, E0, oc0];
p = 0.0304; a1 = 0.0001; s = 0.1523; pE = 0.73013;
pW = 14; Kw = 10^(-14); pKa = 2.16; pKa2 = 10^(-2.16); pKa3 = 5; Ka1 = 10^(-5); pKa4 = 1.99; Ka = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$  / pi + rpi /. Solve[pKa1 = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^s (-pE)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; rpi = p - pi;
  pKa11 = pKa1 -  $\frac{2.04 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$  / a11 + r11 /. Solve[pKa11 = -Log[10,  $\frac{(a1 - r11) + 10^s (-pE)}{r11}$ ], {r11}][[1]]; a12 = a1 - a11;
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 + FT^{0.5}}$  / hai - rhai /. Solve[pKa1 = -Log[10,  $\frac{(s - rhai) + 10^s (-pE)}{rhai}$ ], {rhai}][[1]] / ai - s - hai;
  hi = 10^s (-pE) / rE + 0.5 (rpi + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 a11 + 2^2 a12 + 2^2 ai + hai);
  E0 = hi + 3 a11 + 2 a12 - rpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 ai - hai / FT + rE;
  (* (6) *)
  Print["E0P04 = ", rpi, " E0P04 = ", pi, " E = ", hi];
  Print[" A13 = ", a11, " A1 2 = ", a12];
  Print[" E004 = ", hai, " S04 = ", ai, " E0 = ", E0];

  E0P04 = 0.00220234 E0P04 = 0.021987 E = 0.182574
  A13 = 0.0000999746 A1 2 = 2.40348.10^8
  E004 = 0.122927 S04 = 0.0297711 E0 = 1.94734.10^8

```

```

"Maestra ED3 alimento t=0"
Clear[p, al, s, p0, p0v, W, p0p, Sp, p0al, Kd, p0a, Ks, FT, p0pi, p0k1, p0a1, p1, lpi, li, rpi, al1, ral1, al2,
  hai, thai, ai, r1, R0, m0];
p = 0.4714; al = 0.008; s = 0.1222; p0 = 1.1269051;
p0v = 14; W = 10^(-14); p0p = 2.16; Sp = 10^(-2.16); p0al = 5; Kd = 10^(-5); p0a = 1.99; Ks = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0i = p0p -  $\frac{pT^{0.5}}{1 + pT^{0.5}}$ ; p1 = rpi /. Solve[p0i = -Log[10,  $\frac{(p - p0i) + 10^s(-p0)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]/lpi + p - p0;
  p0k1 = p0k1 -  $\frac{2.04 pT^{0.5}}{1 + pT^{0.5}}$ ; al1 = ral1 /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{ral - ral1 + 10^s(-p0)}{ral1}$ ], {ral1}][[1]]/al1 + al - al1;
  p0a = p0a -  $\frac{2 pT^{0.5}}{1 + pT^{0.5}}$ ; hai = thai /. Solve[p0a = -Log[10,  $\frac{(s - thai) + 10^s(-p0)}{thai}$ ], {thai}][[1]]/ai + s - hai;
  hi = 10^(-p0) * r1 + 0.5 (lpi + hi -  $\frac{Wv}{li}$  + 3*2 al1 + 2*2 al2 + 2*2 ai + hai);
  Wv = hi + 3 al1 + 2 al2 - lpi -  $\frac{Wv}{li}$  - 2 ai - hai; FT = r1;
  . (6)
Print["R0P04 = ", lpi, " R0P04 = ", p0, " S = ", ai];
Print[" Al1 = ", al1, " Al 2 = ", al2];
Print[" R04 = ", hai, " R04 = ", ai, " R0 = ", R0];

R0P04 = 0.126404 R0P04 = 0.207944 S = 0.1272446
Al1 = 0.0079902 Al 2 = 0.000100708
R04 = 0.0716034 R04 = 0.000816 R0 = 0.81209*10^8

```

```

"Maestra ED3 alimento t=120"
Clear[p, al, s, p0, p0v, W, p0p, Sp, p0al, Kd, p0a, Ks, FT, p0pi, p0k1, p0a1, p1, lpi, li, rpi, al1, ral1, al2,
  hai, thai, ai, r1, R0, m0];
p = 0.4932; al = 0.009; s = 0.1545; p0 = 1.130034;
p0v = 14; W = 10^(-14); p0p = 2.16; Sp = 10^(-2.16); p0al = 5; Kd = 10^(-5); p0a = 1.99; Ks = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0i = p0p -  $\frac{pT^{0.5}}{1 + pT^{0.5}}$ ; p1 = rpi /. Solve[p0i = -Log[10,  $\frac{(p - p0i) + 10^s(-p0)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]/lpi + p - p0;
  p0k1 = p0k1 -  $\frac{2.04 pT^{0.5}}{1 + pT^{0.5}}$ ; al1 = ral1 /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{ral - ral1 + 10^s(-p0)}{ral1}$ ], {ral1}][[1]]/al1 + al - al1;
  p0a = p0a -  $\frac{2 pT^{0.5}}{1 + pT^{0.5}}$ ; hai = thai /. Solve[p0a = -Log[10,  $\frac{(s - thai) + 10^s(-p0)}{thai}$ ], {thai}][[1]]/ai + s - hai;
  hi = 10^(-p0) * r1 + 0.5 (lpi + hi -  $\frac{Wv}{li}$  + 3*2 al1 + 2*2 al2 + 2*2 ai + hai);
  Wv = hi + 3 al1 + 2 al2 - lpi -  $\frac{Wv}{li}$  - 2 ai - hai; FT = r1;
  . (6)
Print["R0P04 = ", lpi, " R0P04 = ", p0, " S = ", ai];
Print[" Al1 = ", al1, " Al 2 = ", al2];
Print[" R04 = ", hai, " R04 = ", ai, " R0 = ", R0];

R0P04 = 0.139101 R0P04 = 0.209099 S = 0.1734746
Al1 = 0.0088901 Al 2 = 0.000101107
R04 = 0.0727234 R04 = 0.0017944 R0 = 1.00247*10^8

```

```

"Maestra ED3 alimento t=240"
Clear[p, al, s, p0, p0v, W, p0p, Sp, p0al, Kd, p0a, Ks, FT, p0pi, p0k1, p0a1, p1, lpi, li, rpi, al1, ral1, al2,
  hai, thai, ai, r1, R0, m0];
p = 0.4992; al = 0.009; s = 0.1579; p0 = 1.1277221;
p0v = 14; W = 10^(-14); p0p = 2.16; Sp = 10^(-2.16); p0al = 5; Kd = 10^(-5); p0a = 1.99; Ks = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0i = p0p -  $\frac{pT^{0.5}}{1 + pT^{0.5}}$ ; p1 = rpi /. Solve[p0i = -Log[10,  $\frac{(p - p0i) + 10^s(-p0)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]/lpi + p - p0;
  p0k1 = p0k1 -  $\frac{2.04 pT^{0.5}}{1 + pT^{0.5}}$ ; al1 = ral1 /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{ral - ral1 + 10^s(-p0)}{ral1}$ ], {ral1}][[1]]/al1 + al - al1;
  p0a = p0a -  $\frac{2 pT^{0.5}}{1 + pT^{0.5}}$ ; hai = thai /. Solve[p0a = -Log[10,  $\frac{(s - thai) + 10^s(-p0)}{thai}$ ], {thai}][[1]]/ai + s - hai;
  hi = 10^(-p0) * r1 + 0.5 (lpi + hi -  $\frac{Wv}{li}$  + 3*2 al1 + 2*2 al2 + 2*2 ai + hai);
  Wv = hi + 3 al1 + 2 al2 - lpi -  $\frac{Wv}{li}$  - 2 ai - hai; FT = r1;
  . (6)
Print["R0P04 = ", lpi, " R0P04 = ", p0, " S = ", ai];
Print[" Al1 = ", al1, " Al 2 = ", al2];
Print[" R04 = ", hai, " R04 = ", ai, " R0 = ", R0];

R0P04 = 0.101449 R0P04 = 0.207707 S = 0.1702104
Al1 = 0.0089010 Al 2 = 0.0000997428
R04 = 0.0701821 R04 = 0.0027479 R0 = 1.9603*10^8

```

```

"Maestra ED3 alimento t=360"
Clear[p, al, s, p0, p0v, W, p0p, Sp, p0al, Kd, p0a, Ks, FT, p0pi, p0k1, p0a1, p1, lpi, li, rpi, al1, ral1, al2,
  hai, thai, ai, r1, R0, m0];
p = 0.4990; al = 0.009; s = 0.1604; p0 = 1.11500546;
p0v = 14; W = 10^(-14); p0p = 2.16; Sp = 10^(-2.16); p0al = 5; Kd = 10^(-5); p0a = 1.99; Ks = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0i = p0p -  $\frac{pT^{0.5}}{1 + pT^{0.5}}$ ; p1 = rpi /. Solve[p0i = -Log[10,  $\frac{(p - p0i) + 10^s(-p0)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]/lpi + p - p0;
  p0k1 = p0k1 -  $\frac{2.04 pT^{0.5}}{1 + pT^{0.5}}$ ; al1 = ral1 /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{ral - ral1 + 10^s(-p0)}{ral1}$ ], {ral1}][[1]]/al1 + al - al1;
  p0a = p0a -  $\frac{2 pT^{0.5}}{1 + pT^{0.5}}$ ; hai = thai /. Solve[p0a = -Log[10,  $\frac{(s - thai) + 10^s(-p0)}{thai}$ ], {thai}][[1]]/ai + s - hai;
  hi = 10^(-p0) * r1 + 0.5 (lpi + hi -  $\frac{Wv}{li}$  + 3*2 al1 + 2*2 al2 + 2*2 ai + hai);
  Wv = hi + 3 al1 + 2 al2 - lpi -  $\frac{Wv}{li}$  - 2 ai - hai; FT = r1;
  . (6)
Print["R0P04 = ", lpi, " R0P04 = ", p0, " S = ", ai];
Print[" Al1 = ", al1, " Al 2 = ", al2];
Print[" R04 = ", hai, " R04 = ", ai, " R0 = ", R0];

R0P04 = 0.100071 R0P04 = 0.207603 S = 0.1707246
Al1 = 0.0089010 Al 2 = 0.000097948
R04 = 0.0707708 R04 = 0.0000296 R0 = 4.00074*10^8

```

```

"RED Electrolito t=0"
Clear[s, p0, p0w, Ew, p0s, Ee, FT, p0al, ai, hai, hi, rai, rE, E0];
s = 0.1016; p0 = 0.9040267; p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0s = 1.99; Ee = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0al = p0s -  $\frac{2 FT^2 s}{1 + FT^2 s}$ ; hai = rai /. Solve[p0al = -Log[10,  $\frac{(s - rai) + 10^*( - p0)}{rai}$ ], {rai}][[1]]; ai = s - hai;
  hi = 10^*( - p0); rE = 0.5 (hai + 2*ai - hi +  $\frac{Ew}{hi}$ ); E0 = hi - hai - 2 ai -  $\frac{Ew}{hi}$ ; FT = rE;
  . (6)
Print["E004 = ", hai, " E04 = ", ai, " E = ", hi, " E004 = ", hai + ai, " p0s i = ", p0s, " p0al = ", E0, " E0 = ", E0];

E004 = 0.0784633 E04 = 0.0111307 E = 0.124731 E004 = 0.1016 p0s i = 1.43854 E0 = -2.07067*10^4

"Manzana RED producto t=120"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ew, p0p, Ee, p0al, Kal, p0s, Ee, FT, p0pl, p0all, p0al, pi, lpi, hi, rpi, al3i, al2i, al2i,
  hai, rai, ai, rE, E0, r0];
p = 0.0022; al = 0.0001; s = 0.1201; p0 = 0.836601;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0p = 2.16; Ee = 10^(-2.16); p0al = 5; Kal = 10^(-5); p0s = 1.99; Ee = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0pl = p0p -  $\frac{FT^2 s}{1 + FT^2 s}$ ; pi = rpi /. Solve[p0pl = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^*( - p0)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; lpi = p - pi;
  p0all = p0al -  $\frac{2.04 FT^2 s}{1 + FT^2 s}$ ; al3i = al2i /. Solve[p0all = -Log[10,  $\frac{(al - al3i) + 10^*( - p0)}{al3i}$ ], {al3i}][[1]]; al2i = al - al3i;
  p0al = p0s -  $\frac{2 FT^2 s}{1 + FT^2 s}$ ; hai = rai /. Solve[p0al = -Log[10,  $\frac{(s - rai) + 10^*( - p0)}{rai}$ ], {rai}][[1]]; ai = s - hai;
  hi = 10^*( - p0); rE = 0.5 (lpi + hi +  $\frac{Ew}{hi}$  + 3*al3i + 2*al2i + 2*ai - hai);
  E0 = hi + 3 al3i + 2 al2i - lpi -  $\frac{Ew}{hi}$  - 2 ai - hai; FT = rE;
  . (6)
Print["E004 = ", lpi, " E004 = ", pi, " E = ", hi];
Print[" Al3 = ", al3i, " Al 2 = ", al2i];
Print[" E04 = ", hai, " E04 = ", ai, " E0 = ", E0];

E004 = 0.000187766 E004 = 0.00011218 E = 0.145392
Al3 = 0.9000999723 Al 2 = 2.71949*10^4
E04 = 0.034495 E04 = 0.015605 E0 = 1.17933*10^5

"Manzana RED producto t=240"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ew, p0p, Ee, p0al, Kal, p0s, Ee, FT, p0pl, p0all, p0al, pi, lpi, hi, rpi, al3i, al2i, al2i,
  hai, rai, ai, rE, E0, r0];
p = 0.0045; al = 0.0001; s = 0.1250; p0 = 0.8502086;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0p = 2.16; Ee = 10^(-2.16); p0al = 5; Kal = 10^(-5); p0s = 1.99; Ee = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0pl = p0p -  $\frac{FT^2 s}{1 + FT^2 s}$ ; pi = rpi /. Solve[p0pl = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^*( - p0)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; lpi = p - pi;
  p0all = p0al -  $\frac{2.04 FT^2 s}{1 + FT^2 s}$ ; al3i = al2i /. Solve[p0all = -Log[10,  $\frac{(al - al3i) + 10^*( - p0)}{al3i}$ ], {al3i}][[1]]; al2i = al - al3i;
  p0al = p0s -  $\frac{2 FT^2 s}{1 + FT^2 s}$ ; hai = rai /. Solve[p0al = -Log[10,  $\frac{(s - rai) + 10^*( - p0)}{rai}$ ], {rai}][[1]]; ai = s - hai;
  hi = 10^*( - p0); rE = 0.5 (lpi + hi +  $\frac{Ew}{hi}$  + 3*al3i + 2*al2i + 2*ai - hai);
  E0 = hi + 3 al3i + 2 al2i - lpi -  $\frac{Ew}{hi}$  - 2 ai - hai; FT = rE;
  . (6)
Print["E004 = ", lpi, " E004 = ", pi, " E = ", hi];
Print[" Al3 = ", al3i, " Al 2 = ", al2i];
Print[" E04 = ", hai, " E04 = ", ai, " E0 = ", E0];

E004 = 0.00037713 E004 = 0.00412629 E = 0.151283
Al3 = 0.0000999794 Al 2 = 1.46381*10^5
E04 = 0.0987903 E04 = 0.0242097 E0 = -4.08814*10^5

"Manzana RED producto t=360"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ew, p0p, Ee, p0al, Kal, p0s, Ee, FT, p0pl, p0all, p0al, pi, lpi, hi, rpi, al3i, al2i, al2i,
  hai, rai, ai, rE, E0, r0];
p = 0.0069; al = 0.0001; s = 0.1402; p0 = 0.774145;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0p = 2.16; Ee = 10^(-2.16); p0al = 5; Kal = 10^(-5); p0s = 1.99; Ee = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0pl = p0p -  $\frac{FT^2 s}{1 + FT^2 s}$ ; pi = rpi /. Solve[p0pl = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^*( - p0)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; lpi = p - pi;
  p0all = p0al -  $\frac{2.04 FT^2 s}{1 + FT^2 s}$ ; al3i = al2i /. Solve[p0all = -Log[10,  $\frac{(al - al3i) + 10^*( - p0)}{al3i}$ ], {al3i}][[1]]; al2i = al - al3i;
  p0al = p0s -  $\frac{2 FT^2 s}{1 + FT^2 s}$ ; hai = rai /. Solve[p0al = -Log[10,  $\frac{(s - rai) + 10^*( - p0)}{rai}$ ], {rai}][[1]]; ai = s - hai;
  hi = 10^*( - p0); rE = 0.5 (lpi + hi +  $\frac{Ew}{hi}$  + 3*al3i + 2*al2i + 2*ai - hai);
  E0 = hi + 3 al3i + 2 al2i - lpi -  $\frac{Ew}{hi}$  - 2 ai - hai; FT = rE;
  . (6)
Print["E004 = ", lpi, " E004 = ", pi, " E = ", hi];
Print[" Al3 = ", al3i, " Al 2 = ", al2i];
Print[" E04 = ", hai, " E04 = ", ai, " E0 = ", E0];

E004 = 0.000830666 E004 = 0.00439113 E = 0.148494
Al3 = 0.0000999748 Al 2 = 2.91827*10^5
E04 = 0.111234 E04 = 0.0204615 E0 = 1.24800*10^6

```

```

"Mostramos ED4 alimento t=0"
Clear[p, al, s, pH, pW, W, pQ, Wp, pKd, Kd, pW, W, FT, pQp, pKd1, pKd, pt, lpt, ht, rpt, al3, rnl3, al2];
lpt, rnl, al, r1, W, ncb];
p = 2.4148; al = 0.425; s = 0.6241; pH = 0.82477383;
pW = 14; W = 10^(-14); pQ = 2.14; Wp = 10^(-2.14); pKd = 5; Kd = 10^(-5); pW = 1.99; W = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
pQ = pQ -  $\frac{pW^2}{1 + pW^2}$  / pt + rpt /. Solve[pQ == -Log[10,  $\frac{(1 - pH) + 10^(-pH)}{pQ}$ ], {rpt}][[1]] / lpt + p - pt;
pKd1 + pKd -  $\frac{2.04 pW^2}{1 + pW^2}$  / al3 + rnl3 /. Solve[pKd1 == -Log[10,  $\frac{(al - rnl3) + 10^(-pH)}{rnl3}$ ], {rnl3}][[1]] / al2 + al - al3;
pKd = pKd -  $\frac{2 pW^2}{1 + pW^2}$  / lpt + rpt /. Solve[pKd == -Log[10,  $\frac{(1 - rpt) + 10^(-pH)}{rpt}$ ], {rpt}][[1]] / al + s - lpt;
ht = 10^(-pH); r1 = 0.5 (lpt + ht +  $\frac{W}{ht}$  + 3^2 al3 + 2^2 al2 + 2^2 al + lpt);
W = ht + 3 al3 + 2 al2 + lpt -  $\frac{W}{ht}$  - 2 al - lpt; FT = r1;
. (4)
Print["H2PO4 = ", lpt, " HPO4 = ", pt, " H = ", ht];
Print[" Al3 = ", al3, " Al 2 = ", al2];
Print[" HCO4 = ", lpt, " CO4 = ", al, " W = ", W];

H2PO4 = 0.41249 HPO4 = 2.11217 H = 0.149732
Al3 = 0.424436 Al 2 = 0.00164323
HCO4 = 0.236837 CO4 = 0.147401 W = 5.81131*10^(-14)

```

```

"Mostramos ED4 alimento t=120"
Clear[p, al, s, pH, pW, W, pQ, Wp, pKd, Kd, pW, W, FT, pQp, pKd1, pKd, pt, lpt, ht, rpt, al3, rnl3, al2];
lpt, rnl, al, r1, W, ncb];
p = 2.1961; al = 0.367; s = 0.5938; pH = 0.8472961;
pW = 14; W = 10^(-14); pQ = 2.14; Wp = 10^(-2.14); pKd = 5; Kd = 10^(-5); pW = 1.99; W = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
pQ = pQ -  $\frac{pW^2}{1 + pW^2}$  / pt + rpt /. Solve[pQ == -Log[10,  $\frac{(1 - pH) + 10^(-pH)}{pQ}$ ], {rpt}][[1]] / lpt + p - pt;
pKd1 + pKd -  $\frac{2.04 pW^2}{1 + pW^2}$  / al3 + rnl3 /. Solve[pKd1 == -Log[10,  $\frac{(al - rnl3) + 10^(-pH)}{rnl3}$ ], {rnl3}][[1]] / al2 + al - al3;
pKd = pKd -  $\frac{2 pW^2}{1 + pW^2}$  / lpt + rpt /. Solve[pKd == -Log[10,  $\frac{(1 - rpt) + 10^(-pH)}{rpt}$ ], {rpt}][[1]] / al + s - lpt;
ht = 10^(-pH); r1 = 0.5 (lpt + ht +  $\frac{W}{ht}$  + 3^2 al3 + 2^2 al2 + 2^2 al + lpt);
W = ht + 3 al3 + 2 al2 + lpt -  $\frac{W}{ht}$  - 2 al - lpt; FT = r1;
. (4)
Print["H2PO4 = ", lpt, " HPO4 = ", pt, " H = ", ht];
Print[" Al3 = ", al3, " Al 2 = ", al2];
Print[" HCO4 = ", lpt, " CO4 = ", al, " W = ", W];

H2PO4 = 0.374902 HPO4 = 1.9231 H = 0.142134
Al3 = 0.394459 Al 2 = 0.00144258
HCO4 = 0.23301 CO4 = 0.13302 W = 2.3664*10^(-14)

```

```

"Mostramos ED4 alimento t=240"
Clear[p, al, s, pH, pW, W, pQ, Wp, pKd, Kd, pW, W, FT, pQp, pKd1, pKd, pt, lpt, ht, rpt, al3, rnl3, al2];
lpt, rnl, al, r1, W, ncb];
p = 2.1442; al = 0.379; s = 0.5708; pH = 0.86204714;
pW = 14; W = 10^(-14); pQ = 2.14; Wp = 10^(-2.14); pKd = 5; Kd = 10^(-5); pW = 1.99; W = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
pQ = pQ -  $\frac{pW^2}{1 + pW^2}$  / pt + rpt /. Solve[pQ == -Log[10,  $\frac{(1 - pH) + 10^(-pH)}{pQ}$ ], {rpt}][[1]] / lpt + p - pt;
pKd1 + pKd -  $\frac{2.04 pW^2}{1 + pW^2}$  / al3 + rnl3 /. Solve[pKd1 == -Log[10,  $\frac{(al - rnl3) + 10^(-pH)}{rnl3}$ ], {rnl3}][[1]] / al2 + al - al3;
pKd = pKd -  $\frac{2 pW^2}{1 + pW^2}$  / lpt + rpt /. Solve[pKd == -Log[10,  $\frac{(1 - rpt) + 10^(-pH)}{rpt}$ ], {rpt}][[1]] / al + s - lpt;
ht = 10^(-pH); r1 = 0.5 (lpt + ht +  $\frac{W}{ht}$  + 3^2 al3 + 2^2 al2 + 2^2 al + lpt);
W = ht + 3 al3 + 2 al2 + lpt -  $\frac{W}{ht}$  - 2 al - lpt; FT = r1;
. (4)
Print["H2PO4 = ", lpt, " HPO4 = ", pt, " H = ", ht];
Print[" Al3 = ", al3, " Al 2 = ", al2];
Print[" HCO4 = ", lpt, " CO4 = ", al, " W = ", W];

H2PO4 = 0.374108 HPO4 = 1.74391 H = 0.137339
Al3 = 0.373459 Al 2 = 0.00124462
HCO4 = 0.240113 CO4 = 0.132877 W = 3.34394*10^(-14)

```

```

"Mostramos ED4 alimento t=360"
Clear[p, al, s, pH, pW, W, pQ, Wp, pKd, Kd, pW, W, FT, pQp, pKd1, pKd, pt, lpt, ht, rpt, al3, rnl3, al2];
lpt, rnl, al, r1, W, ncb];
p = 2.3806; al = 0.421; s = 0.6394; pH = 0.836457;
pW = 14; W = 10^(-14); pQ = 2.14; Wp = 10^(-2.14); pKd = 5; Kd = 10^(-5); pW = 1.99; W = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
pQ = pQ -  $\frac{pW^2}{1 + pW^2}$  / pt + rpt /. Solve[pQ == -Log[10,  $\frac{(1 - pH) + 10^(-pH)}{pQ}$ ], {rpt}][[1]] / lpt + p - pt;
pKd1 + pKd -  $\frac{2.04 pW^2}{1 + pW^2}$  / al3 + rnl3 /. Solve[pKd1 == -Log[10,  $\frac{(al - rnl3) + 10^(-pH)}{rnl3}$ ], {rnl3}][[1]] / al2 + al - al3;
pKd = pKd -  $\frac{2 pW^2}{1 + pW^2}$  / lpt + rpt /. Solve[pKd == -Log[10,  $\frac{(1 - rpt) + 10^(-pH)}{rpt}$ ], {rpt}][[1]] / al + s - lpt;
ht = 10^(-pH); r1 = 0.5 (lpt + ht +  $\frac{W}{ht}$  + 3^2 al3 + 2^2 al2 + 2^2 al + lpt);
W = ht + 3 al3 + 2 al2 + lpt -  $\frac{W}{ht}$  - 2 al - lpt; FT = r1;
. (4)
Print["H2PO4 = ", lpt, " HPO4 = ", pt, " H = ", ht];
Print[" Al3 = ", al3, " Al 2 = ", al2];
Print[" HCO4 = ", lpt, " CO4 = ", al, " W = ", W];

H2PO4 = 0.404478 HPO4 = 1.97412 H = 0.148338
Al3 = 0.421427 Al 2 = 0.00187246
HCO4 = 0.27879 CO4 = 0.14211 W = 2.82497*10^(-14)

```

```

**M4 Electrolito t=0**
Clear[s, p0, p0w, Ew, p0E, Ew, p0E, Ks, FI, p0Ks, al, hui, hi, rui, rI, E0];
s = 0.0994; p0 = 0.912821; p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0E = 1.99; Ew = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  p0Ks = p0E -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; hui = rui / . Solve[p0Ks = -Log[10,  $\frac{(s - rui) \cdot 10^* (-p0E)}{rui}$ ], {rui}][[1]]; ai = s - hui;
  hi = 10^* (-p0); rI = 0.5 (hui - 2^* 2 ai + hi -  $\frac{Ew}{hi}$ ); E0 = hi - hui - 2 ai -  $\frac{Ew}{hi}$ ; FI = rI;
  . (6)
Print["E04 = ", hui, " S04 = ", ai, " E = ", hi, " E04 = ", hui + ai, " p0E i = ", p0E, " E0 = ", E0];

E04 = 0.0745497 S04 = 0.0226303 E = 0.111111 E04 = 0.0994 p0E i = 1.43037 E0 = 1.43017*10^0

**Muestra M4 producto t=120**
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ew, p0E, Ks, FI, p0Ks, al3, rui, rI, E0, al21,
  hui, rui, ai, rI, E0, r03];
p = 0.0033; al = 0.0001; s = 0.1073; p0 = 0.9019079;
p0w = 14; Ew = 10^* (-14); p0E = 2.16; Ew = 10^* (-2.16); p0Ks = 5; Ks = 10^* (-5); p0E = 1.99; Ew = 10^* (-1.99); FI = 0;
Do[
  p0Ks = p0E -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; pI = rui / . Solve[p0Ks = -Log[10,  $\frac{(p - rui) \cdot 10^* (-p0E)}{rui}$ ], {rui}][[1]]; lqi = p - pI;
  p0Ks = p0E -  $\frac{2.04 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; al3i = rui3 / . Solve[p0Ks = -Log[10,  $\frac{(al - rui3) \cdot 10^* (-p0E)}{rui3}$ ], {rui3}][[1]]; al21 = al - al3i;
  p0Ks = p0E -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; hui = rui / . Solve[p0Ks = -Log[10,  $\frac{(s - rui) \cdot 10^* (-p0E)}{rui}$ ], {rui}][[1]]; ai = s - hui;
  hi = 10^* (-p0); rI = 0.5 (lqi + hi -  $\frac{Ew}{hi}$  - 3^* 2 al3i - 2^* 2 al21 - 2^* 2 ai - hui);
  E0 = hi - 3 al3i - 2 al21 - lqi -  $\frac{Ew}{hi}$  - 2 ai - hui; FI = rI;
  . (6)
Print["E04 = ", lqi, " E04 = ", pI, " E = ", hi];
Print[" Al3 = ", al3i, " Al 2 = ", al21];
Print[" E04 = ", hui, " S04 = ", ai, " E0 = ", E0];

E04 = 0.00002117 E04 = 0.00299480 E = 0.111111
Al3 = 0.000099712 Al 2 = 2.87817*10^0
E04 = 0.0030704 S04 = 0.0198256 E0 = 1.08641*10^0

**Muestra M4 producto t=240**
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ew, p0E, Ks, FI, p0Ks, al3, rui, rI, E0, al21,
  hui, rui, ai, rI, E0, r03];
p = 0.0063; al = 0.0001; s = 0.1149; p0 = 0.9036863;
p0w = 14; Ew = 10^* (-14); p0E = 2.16; Ew = 10^* (-2.16); p0Ks = 5; Ks = 10^* (-5); p0E = 1.99; Ew = 10^* (-1.99); FI = 0;
Do[
  p0Ks = p0E -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; pI = rui / . Solve[p0Ks = -Log[10,  $\frac{(p - rui) \cdot 10^* (-p0E)}{rui}$ ], {rui}][[1]]; lqi = p - pI;
  p0Ks = p0E -  $\frac{2.04 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; al3i = rui3 / . Solve[p0Ks = -Log[10,  $\frac{(al - rui3) \cdot 10^* (-p0E)}{rui3}$ ], {rui3}][[1]]; al21 = al - al3i;
  p0Ks = p0E -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; hui = rui / . Solve[p0Ks = -Log[10,  $\frac{(s - rui) \cdot 10^* (-p0E)}{rui}$ ], {rui}][[1]]; ai = s - hui;
  hi = 10^* (-p0); rI = 0.5 (lqi + hi -  $\frac{Ew}{hi}$  - 3^* 2 al3i - 2^* 2 al21 - 2^* 2 ai - hui);
  E0 = hi - 3 al3i - 2 al21 - lqi -  $\frac{Ew}{hi}$  - 2 ai - hui; FI = rI;
  . (6)
Print["E04 = ", lqi, " E04 = ", pI, " E = ", hi];
Print[" Al3 = ", al3i, " Al 2 = ", al21];
Print[" E04 = ", hui, " S04 = ", ai, " E0 = ", E0];

E04 = 0.00052357 E04 = 0.00574744 E = 0.14004
Al3 = 0.000099722 Al 2 = 2.77894*10^0
E04 = 0.0099427 S04 = 0.0248078 E0 = -2.17907*10^0

**Muestra M4 producto t=360**
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ew, p0E, Ks, FI, p0Ks, al3, rui, rI, E0, al21,
  hui, rui, ai, rI, E0, r03];
p = 0.0097; al = 0.0001; s = 0.1277; p0 = 0.9104696;
p0w = 14; Ew = 10^* (-14); p0E = 2.16; Ew = 10^* (-2.16); p0Ks = 5; Ks = 10^* (-5); p0E = 1.99; Ew = 10^* (-1.99); FI = 0;
Do[
  p0Ks = p0E -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; pI = rui / . Solve[p0Ks = -Log[10,  $\frac{(p - rui) \cdot 10^* (-p0E)}{rui}$ ], {rui}][[1]]; lqi = p - pI;
  p0Ks = p0E -  $\frac{2.04 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; al3i = rui3 / . Solve[p0Ks = -Log[10,  $\frac{(al - rui3) \cdot 10^* (-p0E)}{rui3}$ ], {rui3}][[1]]; al21 = al - al3i;
  p0Ks = p0E -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; hui = rui / . Solve[p0Ks = -Log[10,  $\frac{(s - rui) \cdot 10^* (-p0E)}{rui}$ ], {rui}][[1]]; ai = s - hui;
  hi = 10^* (-p0); rI = 0.5 (lqi + hi -  $\frac{Ew}{hi}$  - 3^* 2 al3i - 2^* 2 al21 - 2^* 2 ai - hui);
  E0 = hi - 3 al3i - 2 al21 - lqi -  $\frac{Ew}{hi}$  - 2 ai - hui; FI = rI;
  . (6)
Print["E04 = ", lqi, " E04 = ", pI, " E = ", hi];
Print[" Al3 = ", al3i, " Al 2 = ", al21];
Print[" E04 = ", hui, " S04 = ", ai, " E0 = ", E0];

E04 = 0.000792808 E04 = 0.00890719 E = 0.154707
Al3 = 0.000099727 Al 2 = 2.62151*10^0
E04 = 0.011184 S04 = 0.0248143 E0 = 1.78356*10^0

```



```

"Masetas EDS alimento t=0"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Rv, p0p, Rp, p0Al, KAl, p0B, Rv, FT, p0Pa, p0Al1, p0B1, p1, hpa, h1, rpi, al11, rAl11, al12,
    hAl, rAl1, al, r1, Rv, m0];
p = 0.3079; al = 0.067; s = 0.1012; p0 = 1.20053017;
p0w = 14; Rv = 10^(-14); p0p = 2.14; Rp = 10^(-2.14); p0Al = 5; KAl = 10^(-5); p0B = 1.99; Rv = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    p0Al = p0 -  $\frac{FT^2}{1 - FT^2}$  / (p + rpi); Solve[p0Al = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^s (1 - p0)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; hpa = p - p1;
    p0Al1 = p0Al -  $\frac{2.04 FT^2}{1 - FT^2}$  / (al11 + rAl11); Solve[p0Al1 = -Log[10,  $\frac{(al1 - rAl11) + 10^s (1 - p0)}{rAl11}$ ], {rAl11}][[1]]; al21 = al - al11;
    p0B1 = p0B -  $\frac{2 FT^2}{1 - FT^2}$  / (hAl + rAl1); Solve[p0B1 = -Log[10,  $\frac{(h - rAl1) + 10^s (1 - p0)}{rAl1}$ ], {rAl1}][[1]]; al = s - hAl;
    h1 = 10^(-p0) / r1 + 0.5 (hpa + h1 -  $\frac{Rv}{h1}$  + 3*2*al11 + 2*2*al21 + 2*2*al + hAl);
    Rv = h1 + 3*al11 + 2*al21 - hpa -  $\frac{Rv}{h1}$  - 2*al - hAl; FT = r1;
    , {0}]
Print["R0P0A = ", hpa, " R0P0B = ", p1, " Rv = ", h1];
Print[" Al1 = ", al11, " Al 2 = ", al21];
Print[" R0A = ", hAl, " R0B = ", al, " Rv = ", Rv];

```

R0P0A = 0.1942104 R0P0B = 0.27349 Rv = 0.182461
 Al1 = 0.1668795 Al 2 = 0.00076449
 R0A = 0.1631949 R0B = 0.047131 Rv = 1.8214e-11

```

"Masetas EDS alimento t=100"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Rv, p0p, Rp, p0Al, KAl, p0B, Rv, FT, p0Pa, p0Al1, p0B1, p1, hpa, h1, rpi, al11, rAl11, al12,
    hAl, rAl1, al, r1, Rv, m0];
p = 0.3734; al = 0.069; s = 0.1069; p0 = 1.2952104;
p0w = 14; Rv = 10^(-14); p0p = 2.14; Rp = 10^(-2.14); p0Al = 5; KAl = 10^(-5); p0B = 1.99; Rv = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    p0Al = p0 -  $\frac{FT^2}{1 - FT^2}$  / (p + rpi); Solve[p0Al = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^s (1 - p0)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; hpa = p - p1;
    p0Al1 = p0Al -  $\frac{2.04 FT^2}{1 - FT^2}$  / (al11 + rAl11); Solve[p0Al1 = -Log[10,  $\frac{(al1 - rAl11) + 10^s (1 - p0)}{rAl11}$ ], {rAl11}][[1]]; al21 = al - al11;
    p0B1 = p0B -  $\frac{2 FT^2}{1 - FT^2}$  / (hAl + rAl1); Solve[p0B1 = -Log[10,  $\frac{(h - rAl1) + 10^s (1 - p0)}{rAl1}$ ], {rAl1}][[1]]; al = s - hAl;
    h1 = 10^(-p0) / r1 + 0.5 (hpa + h1 -  $\frac{Rv}{h1}$  + 3*2*al11 + 2*2*al21 + 2*2*al + hAl);
    Rv = h1 + 3*al11 + 2*al21 - hpa -  $\frac{Rv}{h1}$  - 2*al - hAl; FT = r1;
    , {0}]
Print["R0P0A = ", hpa, " R0P0B = ", p1, " Rv = ", h1];
Print[" Al1 = ", al11, " Al 2 = ", al21];
Print[" R0A = ", hAl, " R0B = ", al, " Rv = ", Rv];

```

R0P0A = 0.1942917 R0P0B = 0.273117 Rv = 0.180395
 Al1 = 0.1679046 Al 2 = 0.00096415
 R0A = 0.1614514 R0B = 0.047604 Rv = 1.9941e-11

```

"Masetas EDS alimento t=240"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Rv, p0p, Rp, p0Al, KAl, p0B, Rv, FT, p0Pa, p0Al1, p0B1, p1, hpa, h1, rpi, al11, rAl11, al12,
    hAl, rAl1, al, r1, Rv, m0];
p = 0.3780; al = 0.069; s = 0.0957; p0 = 1.3146648;
p0w = 14; Rv = 10^(-14); p0p = 2.14; Rp = 10^(-2.14); p0Al = 5; KAl = 10^(-5); p0B = 1.99; Rv = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    p0Al = p0 -  $\frac{FT^2}{1 - FT^2}$  / (p + rpi); Solve[p0Al = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^s (1 - p0)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; hpa = p - p1;
    p0Al1 = p0Al -  $\frac{2.04 FT^2}{1 - FT^2}$  / (al11 + rAl11); Solve[p0Al1 = -Log[10,  $\frac{(al1 - rAl11) + 10^s (1 - p0)}{rAl11}$ ], {rAl11}][[1]]; al21 = al - al11;
    p0B1 = p0B -  $\frac{2 FT^2}{1 - FT^2}$  / (hAl + rAl1); Solve[p0B1 = -Log[10,  $\frac{(h - rAl1) + 10^s (1 - p0)}{rAl1}$ ], {rAl1}][[1]]; al = s - hAl;
    h1 = 10^(-p0) / r1 + 0.5 (hpa + h1 -  $\frac{Rv}{h1}$  + 3*2*al11 + 2*2*al21 + 2*2*al + hAl);
    Rv = h1 + 3*al11 + 2*al21 - hpa -  $\frac{Rv}{h1}$  - 2*al - hAl; FT = r1;
    , {0}]
Print["R0P0A = ", hpa, " R0P0B = ", p1, " Rv = ", h1];
Print[" Al1 = ", al11, " Al 2 = ", al21];
Print[" R0A = ", hAl, " R0B = ", al, " Rv = ", Rv];

```

R0P0A = 0.182977 R0P0B = 0.276023 Rv = 0.161646
 Al1 = 0.1668994 Al 2 = 0.00111432
 R0A = 0.1590237 R0B = 0.046763 Rv = 1.0008e-11

```

"Masetas EDS alimento t=360"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Rv, p0p, Rp, p0Al, KAl, p0B, Rv, FT, p0Pa, p0Al1, p0B1, p1, hpa, h1, rpi, al11, rAl11, al12,
    hAl, rAl1, al, r1, Rv, m0];
p = 0.3734; al = 0.069; s = 0.0890; p0 = 1.3438565;
p0w = 14; Rv = 10^(-14); p0p = 2.14; Rp = 10^(-2.14); p0Al = 5; KAl = 10^(-5); p0B = 1.99; Rv = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    p0Al = p0 -  $\frac{FT^2}{1 - FT^2}$  / (p + rpi); Solve[p0Al = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^s (1 - p0)}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; hpa = p - p1;
    p0Al1 = p0Al -  $\frac{2.04 FT^2}{1 - FT^2}$  / (al11 + rAl11); Solve[p0Al1 = -Log[10,  $\frac{(al1 - rAl11) + 10^s (1 - p0)}{rAl11}$ ], {rAl11}][[1]]; al21 = al - al11;
    p0B1 = p0B -  $\frac{2 FT^2}{1 - FT^2}$  / (hAl + rAl1); Solve[p0B1 = -Log[10,  $\frac{(h - rAl1) + 10^s (1 - p0)}{rAl1}$ ], {rAl1}][[1]]; al = s - hAl;
    h1 = 10^(-p0) / r1 + 0.5 (hpa + h1 -  $\frac{Rv}{h1}$  + 3*2*al11 + 2*2*al21 + 2*2*al + hAl);
    Rv = h1 + 3*al11 + 2*al21 - hpa -  $\frac{Rv}{h1}$  - 2*al - hAl; FT = r1;
    , {0}]
Print["R0P0A = ", hpa, " R0P0B = ", p1, " Rv = ", h1];
Print[" Al1 = ", al11, " Al 2 = ", al21];
Print[" R0A = ", hAl, " R0B = ", al, " Rv = ", Rv];

```

R0P0A = 0.184011 R0P0B = 0.287287 Rv = 0.1643167
 Al1 = 0.1679942 Al 2 = 0.00118499
 R0A = 0.1581109 R0B = 0.046861 Rv = 1.36189e-11

```

**E5_Electrolito t=0**
Clear[a, pE, pFw, Ew, pKa, Ka, FI, pKa1, a1, hcl, h1, xni, r1, E0];
s = 0.0089; pE = 0.9148461; pFw = 14; Ew = 10^(-14); pKa = 1.99; Ka = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; hcl = shcl /. Solve[pKa1 == -Log[10,  $\frac{(s - shcl) + 10^*( - pE)}{shcl}$ ], {shcl}][[1]]; a1 = s - hcl;
  h1 = 10^*( - pE); r1 = 0.5 (hcl + 2^2 a1 + h1 -  $\frac{Ew}{h1}$ ); E0 = h1 - hcl - 2 a1 -  $\frac{Ew}{h1}$ ; FI = r1;
  . (6)
Print["E04 = ", hcl, " S04 = ", a1, " E = ", h1, " E0E04 = ", hcl + a1, " pKa1 = ", pKa1, " E0 = ", E0];

E04 = 0.074183 S04 = 0.022747 E = 0.121642 E0E04 = 0.0989 pKa1 = 1.43824 E0 = 1.43974*10^0

**Muestra E5 producto t=120**
Clear[p, a1, s, pE, pFw, Ew, pKa, Ka, FI, pKa1, pKa2, pKa3, pKa4, pKa5, pKa6, pKa7, pKa8, pKa9, pKa10, pKa11, pKa12,
  hcl, shcl, a1, r1, E0, xni];
p = 0.0010; a1 = 0.0001; s = 0.1048; pE = 0.89209042;
pFw = 14; Ew = 10^(-14); pKa = 2.16; Ka = 10^(-2.16); pKa1 = 5; Ka1 = 10^(-5); pKa2 = 1.99; Ka2 = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; p1 = r1 /. Solve[pKa1 == -Log[10,  $\frac{(p - r1) + 10^*( - pE)}{r1}$ ], {r1}][[1]]; hcl = p - p1;
  pKa11 = pKa1 -  $\frac{2.04 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; a11 = r11 /. Solve[pKa11 == -Log[10,  $\frac{(a1 - r11) + 10^*( - pE)}{r11}$ ], {r11}][[1]]; a12 = a1 - a11;
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; hcl = shcl /. Solve[pKa1 == -Log[10,  $\frac{(s - shcl) + 10^*( - pE)}{shcl}$ ], {shcl}][[1]]; a1 = s - hcl;
  h1 = 10^*( - pE); r1 = 0.5 (hcl + h1 -  $\frac{Ew}{h1}$  + 3^2 a11 + 2^2 a12 + 2^2 a1 - hcl);
  E0 = h1 - 3 a11 - 2 a12 - hcl -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 a1 - hcl; FI = r1;
  . (6)
Print["E0E04 = ", hcl, " E0E04 = ", p1, " E = ", h1];
Print[" A13 = ", a11, " A1 2 = ", a12];
Print[" E04 = ", hcl, " S04 = ", a1, " E0 = ", E0];

E0E04 = 0.000093894 E0E04 = 0.000904611 E = 0.128204
A13 = 0.0000999708 A1 2 = 2.81887*10^-8
E04 = 0.0011871 S04 = 0.0234129 E0 = 2.81094*10^-8

**Muestra E5 producto t=240**
Clear[p, a1, s, pE, pFw, Ew, pKa, Ka, FI, pKa1, pKa2, pKa3, pKa4, pKa5, pKa6, pKa7, pKa8, pKa9, pKa10, pKa11, pKa12,
  hcl, shcl, a1, r1, E0, xni];
p = 0.0022; a1 = 0.0001; s = 0.1116; pE = 0.86645065;
pFw = 14; Ew = 10^(-14); pKa = 2.16; Ka = 10^(-2.16); pKa1 = 5; Ka1 = 10^(-5); pKa2 = 1.99; Ka2 = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; p1 = r1 /. Solve[pKa1 == -Log[10,  $\frac{(p - r1) + 10^*( - pE)}{r1}$ ], {r1}][[1]]; hcl = p - p1;
  pKa11 = pKa1 -  $\frac{2.04 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; a11 = r11 /. Solve[pKa11 == -Log[10,  $\frac{(a1 - r11) + 10^*( - pE)}{r11}$ ], {r11}][[1]]; a12 = a1 - a11;
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; hcl = shcl /. Solve[pKa1 == -Log[10,  $\frac{(s - shcl) + 10^*( - pE)}{shcl}$ ], {shcl}][[1]]; a1 = s - hcl;
  h1 = 10^*( - pE); r1 = 0.5 (hcl + h1 -  $\frac{Ew}{h1}$  + 3^2 a11 + 2^2 a12 + 2^2 a1 - hcl);
  E0 = h1 - 3 a11 - 2 a12 - hcl -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 a1 - hcl; FI = r1;
  . (6)
Print["E0E04 = ", hcl, " E0E04 = ", p1, " E = ", h1];
Print[" A13 = ", a11, " A1 2 = ", a12];
Print[" E04 = ", hcl, " S04 = ", a1, " E0 = ", E0];

E0E04 = 0.000197028 E0E04 = 0.00200297 E = 0.134003
A13 = 0.0000999718 A1 2 = 2.82243*10^-8
E04 = 0.0070938 S04 = 0.0249041 E0 = -9.82227*10^-8

**Muestra E5 producto t=360**
Clear[p, a1, s, pE, pFw, Ew, pKa, Ka, FI, pKa1, pKa2, pKa3, pKa4, pKa5, pKa6, pKa7, pKa8, pKa9, pKa10, pKa11, pKa12,
  hcl, shcl, a1, r1, E0, xni];
p = 0.0033; a1 = 0.0001; s = 0.1136; pE = 0.85830775;
pFw = 14; Ew = 10^(-14); pKa = 2.16; Ka = 10^(-2.16); pKa1 = 5; Ka1 = 10^(-5); pKa2 = 1.99; Ka2 = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; p1 = r1 /. Solve[pKa1 == -Log[10,  $\frac{(p - r1) + 10^*( - pE)}{r1}$ ], {r1}][[1]]; hcl = p - p1;
  pKa11 = pKa1 -  $\frac{2.04 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; a11 = r11 /. Solve[pKa11 == -Log[10,  $\frac{(a1 - r11) + 10^*( - pE)}{r11}$ ], {r11}][[1]]; a12 = a1 - a11;
  pKa1 = pKa -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; hcl = shcl /. Solve[pKa1 == -Log[10,  $\frac{(s - shcl) + 10^*( - pE)}{shcl}$ ], {shcl}][[1]]; a1 = s - hcl;
  h1 = 10^*( - pE); r1 = 0.5 (hcl + h1 -  $\frac{Ew}{h1}$  + 3^2 a11 + 2^2 a12 + 2^2 a1 - hcl);
  E0 = h1 - 3 a11 - 2 a12 - hcl -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 a1 - hcl; FI = r1;
  . (6)
Print["E0E04 = ", hcl, " E0E04 = ", p1, " E = ", h1];
Print[" A13 = ", a11, " A1 2 = ", a12];
Print[" E04 = ", hcl, " S04 = ", a1, " E0 = ", E0];

E0E04 = 0.000291444 E0E04 = 0.00300026 E = 0.138877
A13 = 0.0000999711 A1 2 = 2.7932*10^-8
E04 = 0.0280143 S04 = 0.0247857 E0 = -7.87366*10^-8

```

```

"Matriz E4 alimento t=0"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ew, p0p, p0d, Kd, p0b, E0, FT, p0pt, p0k1, p0k2, g0, h0, h1, r0t, al31, r0k1, al21,
    h01, r0t1, al, r1, E0, n0];
p = 0.4841; al = 0.087; s = 0.1519; p0 = 1.13567397;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0p = 2.16; E0 = 10^(-2.16); p0d = 5; Kd = 10^(-5); p0b = 1.99; E0 = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    p0k1 = p0k2 =  $\frac{FT^{0.5}}{1 - FT^{0.5}}$ ; g0 = r0t /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{(E - r0t) + 10^(-p0)}{r0t}$ ], {r0t}][[1]]; h0 = p - p0;
    p0k1 = p0d -  $\frac{2.04 FT^{0.5}}{1 - FT^{0.5}}$ ; al31 = r0k1 /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{(al - r0k1) + 10^(-p0)}{r0k1}$ ], {r0k1}][[1]]; al21 = al - al31;
    p0k2 = p0b -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 - FT^{0.5}}$ ; h01 = r0t1 /. Solve[p0k2 = -Log[10,  $\frac{(E - r0t1) + 10^(-p0)}{r0t1}$ ], {r0t1}][[1]]; al = s - h01;
    h1 = 10^(-p0); r1 = 0.5 (h0 + h1 +  $\frac{Ew}{h1}$  + 3*2 al31 + 2*2 al21 + 2*2 al + h01);
    E0 = h1 + 3 al31 + 2 al21 - h01 -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 al - h01; FT = r1;
, {6}]
Print["E0E04 = ", E0, " E0E04 = ", p0, " E0 = ", h0];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" E0E4 = ", h01, " E0E4 = ", al, " E0 = ", E0];

```

E0E04 = 0.102041 E0E04 = 0.102049 E0 = 0.071499
 Al3 = 0.049012 Al 2 = 0.00099879
 E0E4 = 0.074702 E0E4 = 0.081189 E0 = 1.88409 10^(-3)

```

"Matriz E4 alimento t=100"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ew, p0p, p0d, Kd, p0b, E0, FT, p0pt, p0k1, p0k2, g0, h0, h1, r0t, al31, r0k1, al21,
    h01, r0t1, al, r1, E0, n0];
p = 0.4825; al = 0.087; s = 0.1408; p0 = 1.17720387;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0p = 2.16; E0 = 10^(-2.16); p0d = 5; Kd = 10^(-5); p0b = 1.99; E0 = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    p0k1 = p0k2 =  $\frac{FT^{0.5}}{1 - FT^{0.5}}$ ; g0 = r0t /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{(E - r0t) + 10^(-p0)}{r0t}$ ], {r0t}][[1]]; h0 = p - p0;
    p0k1 = p0d -  $\frac{2.04 FT^{0.5}}{1 - FT^{0.5}}$ ; al31 = r0k1 /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{(al - r0k1) + 10^(-p0)}{r0k1}$ ], {r0k1}][[1]]; al21 = al - al31;
    p0k2 = p0b -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 - FT^{0.5}}$ ; h01 = r0t1 /. Solve[p0k2 = -Log[10,  $\frac{(E - r0t1) + 10^(-p0)}{r0t1}$ ], {r0t1}][[1]]; al = s - h01;
    h1 = 10^(-p0); r1 = 0.5 (h0 + h1 +  $\frac{Ew}{h1}$  + 3*2 al31 + 2*2 al21 + 2*2 al + h01);
    E0 = h1 + 3 al31 + 2 al21 - h01 -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 al - h01; FT = r1;
, {6}]
Print["E0E04 = ", E0, " E0E04 = ", p0, " E0 = ", h0];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" E0E4 = ", h01, " E0E4 = ", al, " E0 = ", E0];

```

E0E04 = 0.109041 E0E04 = 0.170229 E0 = 0.0488961
 Al3 = 0.048932 Al 2 = 0.0011782
 E0E4 = 0.0434724 E0E4 = 0.0770274 E0 = -1.80113 10^(-3)

```

"Matriz E4 alimento t=240"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ew, p0p, p0d, Kd, p0b, E0, FT, p0pt, p0k1, p0k2, g0, h0, h1, r0t, al31, r0k1, al21,
    h01, r0t1, al, r1, E0, n0];
p = 0.4856; al = 0.089; s = 0.1327; p0 = 1.21534656;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0p = 2.16; E0 = 10^(-2.16); p0d = 5; Kd = 10^(-5); p0b = 1.99; E0 = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    p0k1 = p0k2 =  $\frac{FT^{0.5}}{1 - FT^{0.5}}$ ; g0 = r0t /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{(E - r0t) + 10^(-p0)}{r0t}$ ], {r0t}][[1]]; h0 = p - p0;
    p0k1 = p0d -  $\frac{2.04 FT^{0.5}}{1 - FT^{0.5}}$ ; al31 = r0k1 /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{(al - r0k1) + 10^(-p0)}{r0k1}$ ], {r0k1}][[1]]; al21 = al - al31;
    p0k2 = p0b -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 - FT^{0.5}}$ ; h01 = r0t1 /. Solve[p0k2 = -Log[10,  $\frac{(E - r0t1) + 10^(-p0)}{r0t1}$ ], {r0t1}][[1]]; al = s - h01;
    h1 = 10^(-p0); r1 = 0.5 (h0 + h1 +  $\frac{Ew}{h1}$  + 3*2 al31 + 2*2 al21 + 2*2 al + h01);
    E0 = h1 + 3 al31 + 2 al21 - h01 -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 al - h01; FT = r1;
, {6}]
Print["E0E04 = ", E0, " E0E04 = ", p0, " E0 = ", h0];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" E0E4 = ", h01, " E0E4 = ", al, " E0 = ", E0];

```

E0E04 = 0.117748 E0E04 = 0.147818 E0 = 0.1607881
 Al3 = 0.0378838 Al 2 = 0.00019334
 E0E4 = 0.0844998 E0E4 = 0.0742122 E0 = -1.81188 10^(-3)

```

"Matriz E4 alimento t=360"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ew, p0p, p0d, Kd, p0b, E0, FT, p0pt, p0k1, p0k2, g0, h0, h1, r0t, al31, r0k1, al21,
    h01, r0t1, al, r1, E0, n0];
p = 0.4873; al = 0.089; s = 0.1221; p0 = 1.25948884;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0p = 2.16; E0 = 10^(-2.16); p0d = 5; Kd = 10^(-5); p0b = 1.99; E0 = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    p0k1 = p0k2 =  $\frac{FT^{0.5}}{1 - FT^{0.5}}$ ; g0 = r0t /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{(E - r0t) + 10^(-p0)}{r0t}$ ], {r0t}][[1]]; h0 = p - p0;
    p0k1 = p0d -  $\frac{2.04 FT^{0.5}}{1 - FT^{0.5}}$ ; al31 = r0k1 /. Solve[p0k1 = -Log[10,  $\frac{(al - r0k1) + 10^(-p0)}{r0k1}$ ], {r0k1}][[1]]; al21 = al - al31;
    p0k2 = p0b -  $\frac{2 FT^{0.5}}{1 - FT^{0.5}}$ ; h01 = r0t1 /. Solve[p0k2 = -Log[10,  $\frac{(E - r0t1) + 10^(-p0)}{r0t1}$ ], {r0t1}][[1]]; al = s - h01;
    h1 = 10^(-p0); r1 = 0.5 (h0 + h1 +  $\frac{Ew}{h1}$  + 3*2 al31 + 2*2 al21 + 2*2 al + h01);
    E0 = h1 + 3 al31 + 2 al21 - h01 -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 al - h01; FT = r1;
, {6}]
Print["E0E04 = ", E0, " E0E04 = ", p0, " E0 = ", h0];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" E0E4 = ", h01, " E0E4 = ", al, " E0 = ", E0];

```

E0E04 = 0.117179 E0E04 = 0.140111 E0 = 0.0801189
 Al3 = 0.0388472 Al 2 = 0.00012777
 E0E4 = 0.0484824 E0E4 = 0.0724074 E0 = 1.87812 10^(-3)

```

"ME6_Electrolito_t=0"
Clear[s, p0, p0w, Ks, p0s, Ks, FI, p0al, al, hoi, hi, est, rI, E0];
s = 0.1038; p0 = 0.8954155; p0w = 14; Ks = 10^(-14); p0s = 1.99; Ks = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  p0al = p0s -  $\frac{2 \cdot FI^2 \cdot s}{1 + FI^2 \cdot s}$ ; hoi = hoi /. Solve[p0al = -Log[10,  $\frac{(s - hoi) \cdot 10^* (-p0)}{rI}$ ], (hoi)][[1]]; al = s - hoi;
  hi = 10^* (-p0) + rI + 0.5 (hoi - 2^* 2 al - hi -  $\frac{rI}{hi}$ ); E0 = hi - hoi - 2 al -  $\frac{rI}{hi}$ ; FI = rI;
  (6)
Print["E004 = ", hoi, " S04 = ", al, " H = ", hi, " E204 = ", hoi - al, " p0s i = ", p0al, " E0 = ", E0];

```

E004 = 0.0033713 S04 = 0.0234203 H = 0.1171229 E204 = 0.1038 p0s i = 1.43077 E0 = 1.95247 * 10^0

```

"Mezcla ME6 producto t=120"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ks, p0p, Kp, p0al, Ks, p0s, Ks, FI, p0pd, p0ali, p0ai, pi, lpi, hi, rpi, al3i, rai3i, al2i,
  hoi, hoi, al, rI, E0, r03];
p = 0.0025; al = 0.0001; s = 0.1116; p0 = 0.866372;
p0w = 14; Ks = 10^(-14); p0p = 2.16; Kp = 10^(-2.16); p0al = 5; Ks = 10^(-5); p0s = 1.99; Ks = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  p0pi = p0p -  $\frac{FI^2 \cdot s}{1 + FI^2 \cdot s}$ ; pi = rpi /. Solve[p0pi = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) \cdot 10^* (-p0)}{rpi}$ ], (rpi)][[1]]; lpi = p - pi;
  p0ali = p0al -  $\frac{2 \cdot 04 \cdot FI^2 \cdot s}{1 + FI^2 \cdot s}$ ; al3i = rai3i /. Solve[p0ali = -Log[10,  $\frac{(al - rai3i) \cdot 10^* (-p0)}{rai3i}$ ], (rai3i)][[1]]; al2i = al - al3i;
  p0ai = p0s -  $\frac{2 \cdot FI^2 \cdot s}{1 + FI^2 \cdot s}$ ; hoi = hoi /. Solve[p0ai = -Log[10,  $\frac{(s - hoi) \cdot 10^* (-p0)}{rI}$ ], (hoi)][[1]]; al = s - hoi;
  hi = 10^* (-p0) + rI + 0.5 (lpi - hi -  $\frac{rI}{hi}$  + 3^* 2 al3i + 2^* 2 al2i + 2^* 2 al - hoi);
  E0 = hi - 3 al3i - 2 al2i - lpi -  $\frac{rI}{hi}$  - 2 al - hoi; FI = rI;
  (6)
Print["E004 = ", lpi, " E004 = ", pi, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al3i, " Al 2 = ", al2i];
Print[" E004 = ", hoi, " S04 = ", al, " E0 = ", E0];

```

E004 = 0.000223873 E004 = 0.000276113 H = 0.134022
 Al3 = 0.000098718 Al 2 = 2.82211 * 10^-8
 E004 = 0.07708 S04 = 0.024504 E0 = 4.17676 * 10^0

```

"Mezcla ME6 producto t=240"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ks, p0p, Kp, p0al, Ks, p0s, Ks, FI, p0pd, p0ali, p0ai, pi, lpi, hi, rpi, al3i, rai3i, al2i,
  hoi, hoi, al, rI, E0, r03];
p = 0.0052; al = 0.0001; s = 0.1188; p0 = 0.84053905;
p0w = 14; Ks = 10^(-14); p0p = 2.16; Kp = 10^(-2.16); p0al = 5; Ks = 10^(-5); p0s = 1.99; Ks = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  p0pi = p0p -  $\frac{FI^2 \cdot s}{1 + FI^2 \cdot s}$ ; pi = rpi /. Solve[p0pi = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) \cdot 10^* (-p0)}{rpi}$ ], (rpi)][[1]]; lpi = p - pi;
  p0ali = p0al -  $\frac{2 \cdot 04 \cdot FI^2 \cdot s}{1 + FI^2 \cdot s}$ ; al3i = rai3i /. Solve[p0ali = -Log[10,  $\frac{(al - rai3i) \cdot 10^* (-p0)}{rai3i}$ ], (rai3i)][[1]]; al2i = al - al3i;
  p0ai = p0s -  $\frac{2 \cdot FI^2 \cdot s}{1 + FI^2 \cdot s}$ ; hoi = hoi /. Solve[p0ai = -Log[10,  $\frac{(s - hoi) \cdot 10^* (-p0)}{rI}$ ], (hoi)][[1]]; al = s - hoi;
  hi = 10^* (-p0) + rI + 0.5 (lpi - hi -  $\frac{rI}{hi}$  + 3^* 2 al3i + 2^* 2 al2i + 2^* 2 al - hoi);
  E0 = hi - 3 al3i + 2 al2i - lpi -  $\frac{rI}{hi}$  - 2 al - hoi; FI = rI;
  (6)
Print["E004 = ", lpi, " E004 = ", pi, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al3i, " Al 2 = ", al2i];
Print[" E004 = ", hoi, " S04 = ", al, " E0 = ", E0];

```

E004 = 0.000446409 E004 = 0.00475328 H = 0.144326
 Al3 = 0.000098727 Al 2 = 2.70182 * 10^-8
 E004 = 0.093818 S04 = 0.0254182 E0 = -1.38823 * 10^-3

```

"Mezcla ME6 producto t=360"
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ks, p0p, Kp, p0al, Ks, p0s, Ks, FI, p0pd, p0ali, p0ai, pi, lpi, hi, rpi, al3i, rai3i, al2i,
  hoi, hoi, al, rI, E0, r03];
p = 0.0090; al = 0.0001; s = 0.1450; p0 = 0.75944418;
p0w = 14; Ks = 10^(-14); p0p = 2.16; Kp = 10^(-2.16); p0al = 5; Ks = 10^(-5); p0s = 1.99; Ks = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  p0pi = p0p -  $\frac{FI^2 \cdot s}{1 + FI^2 \cdot s}$ ; pi = rpi /. Solve[p0pi = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) \cdot 10^* (-p0)}{rpi}$ ], (rpi)][[1]]; lpi = p - pi;
  p0ali = p0al -  $\frac{2 \cdot 04 \cdot FI^2 \cdot s}{1 + FI^2 \cdot s}$ ; al3i = rai3i /. Solve[p0ali = -Log[10,  $\frac{(al - rai3i) \cdot 10^* (-p0)}{rai3i}$ ], (rai3i)][[1]]; al2i = al - al3i;
  p0ai = p0s -  $\frac{2 \cdot FI^2 \cdot s}{1 + FI^2 \cdot s}$ ; hoi = hoi /. Solve[p0ai = -Log[10,  $\frac{(s - hoi) \cdot 10^* (-p0)}{rI}$ ], (hoi)][[1]]; al = s - hoi;
  hi = 10^* (-p0) + rI + 0.5 (lpi - hi -  $\frac{rI}{hi}$  + 3^* 2 al3i + 2^* 2 al2i + 2^* 2 al - hoi);
  E0 = hi - 3 al3i + 2 al2i - lpi -  $\frac{rI}{hi}$  - 2 al - hoi; FI = rI;
  (6)
Print["E004 = ", lpi, " E004 = ", pi, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al3i, " Al 2 = ", al2i];
Print[" E004 = ", hoi, " S04 = ", al, " E0 = ", E0];

```

E004 = 0.000478004 E004 = 0.0001332 H = 0.174003
 Al3 = 0.000098783 Al 2 = 2.47289 * 10^-8
 E004 = 0.114374 S04 = 0.0284258 E0 = 9.28418 * 10^-2

```

"Masena E27 Alimento t=0"
Clear[p, al, s, pH, pSW, Kw, pSP, Sp, pKdL, KdL, pSO, Kw, FT, pSPd, pKdLi, pSOi, pi, Ipi, hi, rpi, alLi, raiLi, aiLi,
    hui, rhui, si, rI, RH, rcoI];
p = 0.492; al = 0.094; s = 2.1476; pH = 1.12933046;
pSW = 14; Kw = 10^(-14); pSP = 2.14; Sp = 10^(-2.14); pKdL = 5; KdL = 10^(-5); pSO = 1.99; SO = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    pSPd = pSP -  $\frac{pSW^2}{1 + pSW^2}$ ; pi = rpi /. Solve[pSPd = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^{(p - pH)}}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; Ipi = p - pi;
    pKdLi = pKdL -  $\frac{2.04 pSW^2}{1 + pSW^2}$ ; alLi = raiLi /. Solve[pKdLi = -Log[10,  $\frac{(al - raiLi) + 10^{(p - pH)}}{raiLi}$ ], {raiLi}][[1]]; aiLi = al - alLi;
    pSOi = pSO -  $\frac{2 pSW^2}{1 + pSW^2}$ ; hui = rhui /. Solve[pSOi = -Log[10,  $\frac{(s - rhui) + 10^{(p - pH)}}{rhui}$ ], {rhui}][[1]]; si = s - hui;
    hi = 10^(p - pH); rI = 0.5 (Ipi + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 alLi + 2^2 aiLi + 2^2 si + hui);
    RH = hi + 3 alLi + 2 aiLi - Ipi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 si - hui; FT = rI;
    - (6)
Print["R2PO4 = ", Ipi, " H2PO4 = ", pi, " H+ = ", hui];
Print[" Al3+ = ", alLi, " Al 2+ = ", aiLi];
Print[" HCO4 = ", hui, " HCO4 = ", si, " OH = ", RH];

```

R2PO4 = 2.11132 H2PO4 = 2.19041 H+ = 0.074249
 Al3+ = 0.018079 Al 2+ = 0.000821423
 HCO4 = 0.070231 HCO4 = 0.0749719 OH = 6.3197·10⁻¹⁷

```

"Masena E27 Alimento t=120"
Clear[p, al, s, pH, pSW, Kw, pSP, Sp, pKdL, KdL, pSO, Kw, FT, pSPd, pKdLi, pSOi, pi, Ipi, hi, rpi, alLi, raiLi, aiLi,
    hui, rhui, si, rI, RH, rcoI];
p = 0.4779; al = 0.092; s = 0.1273; pH = 1.20023777;
pSW = 14; Kw = 10^(-14); pSP = 2.14; Sp = 10^(-2.14); pKdL = 5; KdL = 10^(-5); pSO = 1.99; SO = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    pSPd = pSP -  $\frac{pSW^2}{1 + pSW^2}$ ; pi = rpi /. Solve[pSPd = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^{(p - pH)}}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; Ipi = p - pi;
    pKdLi = pKdL -  $\frac{2.04 pSW^2}{1 + pSW^2}$ ; alLi = raiLi /. Solve[pKdLi = -Log[10,  $\frac{(al - raiLi) + 10^{(p - pH)}}{raiLi}$ ], {raiLi}][[1]]; aiLi = al - alLi;
    pSOi = pSO -  $\frac{2 pSW^2}{1 + pSW^2}$ ; hui = rhui /. Solve[pSOi = -Log[10,  $\frac{(s - rhui) + 10^{(p - pH)}}{rhui}$ ], {rhui}][[1]]; si = s - hui;
    hi = 10^(p - pH); rI = 0.5 (Ipi + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 alLi + 2^2 aiLi + 2^2 si + hui);
    RH = hi + 3 alLi + 2 aiLi - Ipi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 si - hui; FT = rI;
    - (6)
Print["R2PO4 = ", Ipi, " H2PO4 = ", pi, " H+ = ", hui];
Print[" Al3+ = ", alLi, " Al 2+ = ", aiLi];
Print[" HCO4 = ", hui, " HCO4 = ", si, " OH = ", RH];

```

R2PO4 = 0.11119 H2PO4 = 0.249715 H+ = 0.0480941
 Al3+ = 0.0119497 Al 2+ = 0.00123334
 HCO4 = 0.0681343 HCO4 = 0.0704427 OH = 6.46347·10⁻¹⁷

```

"Masena E27 Alimento t=240"
Clear[p, al, s, pH, pSW, Kw, pSP, Sp, pKdL, KdL, pSO, Kw, FT, pSPd, pKdLi, pSOi, pi, Ipi, hi, rpi, alLi, raiLi, aiLi,
    hui, rhui, si, rI, RH, rcoI];
p = 0.4845; al = 0.085; s = 0.1127; pH = 1.2777933;
pSW = 14; Kw = 10^(-14); pSP = 2.14; Sp = 10^(-2.14); pKdL = 5; KdL = 10^(-5); pSO = 1.99; SO = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    pSPd = pSP -  $\frac{pSW^2}{1 + pSW^2}$ ; pi = rpi /. Solve[pSPd = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^{(p - pH)}}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; Ipi = p - pi;
    pKdLi = pKdL -  $\frac{2.04 pSW^2}{1 + pSW^2}$ ; alLi = raiLi /. Solve[pKdLi = -Log[10,  $\frac{(al - raiLi) + 10^{(p - pH)}}{raiLi}$ ], {raiLi}][[1]]; aiLi = al - alLi;
    pSOi = pSO -  $\frac{2 pSW^2}{1 + pSW^2}$ ; hui = rhui /. Solve[pSOi = -Log[10,  $\frac{(s - rhui) + 10^{(p - pH)}}{rhui}$ ], {rhui}][[1]]; si = s - hui;
    hi = 10^(p - pH); rI = 0.5 (Ipi + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 alLi + 2^2 aiLi + 2^2 si + hui);
    RH = hi + 3 alLi + 2 aiLi - Ipi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 si - hui; FT = rI;
    - (6)
Print["R2PO4 = ", Ipi, " H2PO4 = ", pi, " H+ = ", hui];
Print[" Al3+ = ", alLi, " Al 2+ = ", aiLi];
Print[" HCO4 = ", hui, " HCO4 = ", si, " OH = ", RH];

```

R2PO4 = 0.128246 H2PO4 = 0.334134 H+ = 0.0922379
 Al3+ = 0.0149726 Al 2+ = 0.00127428
 HCO4 = 0.0431194 HCO4 = 0.0471444 OH = 1.19119·10⁻¹⁷

```

"Masena E27 Alimento t=360"
Clear[p, al, s, pH, pSW, Kw, pSP, Sp, pKdL, KdL, pSO, Kw, FT, pSPd, pKdLi, pSOi, pi, Ipi, hi, rpi, alLi, raiLi, aiLi,
    hui, rhui, si, rI, RH, rcoI];
p = 0.4714; al = 0.084; s = 0.0956; pH = 1.34962942;
pSW = 14; Kw = 10^(-14); pSP = 2.14; Sp = 10^(-2.14); pKdL = 5; KdL = 10^(-5); pSO = 1.99; SO = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
    pSPd = pSP -  $\frac{pSW^2}{1 + pSW^2}$ ; pi = rpi /. Solve[pSPd = -Log[10,  $\frac{(p - rpi) + 10^{(p - pH)}}{rpi}$ ], {rpi}][[1]]; Ipi = p - pi;
    pKdLi = pKdL -  $\frac{2.04 pSW^2}{1 + pSW^2}$ ; alLi = raiLi /. Solve[pKdLi = -Log[10,  $\frac{(al - raiLi) + 10^{(p - pH)}}{raiLi}$ ], {raiLi}][[1]]; aiLi = al - alLi;
    pSOi = pSO -  $\frac{2 pSW^2}{1 + pSW^2}$ ; hui = rhui /. Solve[pSOi = -Log[10,  $\frac{(s - rhui) + 10^{(p - pH)}}{rhui}$ ], {rhui}][[1]]; si = s - hui;
    hi = 10^(p - pH); rI = 0.5 (Ipi + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 alLi + 2^2 aiLi + 2^2 si + hui);
    RH = hi + 3 alLi + 2 aiLi - Ipi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 si - hui; FT = rI;
    - (6)
Print["R2PO4 = ", Ipi, " H2PO4 = ", pi, " H+ = ", hui];
Print[" Al3+ = ", alLi, " Al 2+ = ", aiLi];
Print[" HCO4 = ", hui, " HCO4 = ", si, " OH = ", RH];

```

R2PO4 = 0.140477 H2PO4 = 0.231921 H+ = 0.046719
 Al3+ = 0.010161 Al 2+ = 0.00144941
 HCO4 = 0.0181181 HCO4 = 0.0404849 OH = 4.87791·10⁻¹⁸

```

**EJ7_Electrolito t=0**
Clear[p, al, s, pE, pEw, Ew, pE, pEal, al, h, hi, xi, E];
s = 0.1048; pE = 0.8915599; pEw = 14; Ew = 10^(-14); pEa = 1.99; Ea = 10^(-1.99); E = 0;
Do[
  pEal = pEa -  $\frac{2 F E^0}{1 + F E^0}$  / h; h = h; /. Solve[pEal == -Log[10,  $\frac{(s - shal) + 10^*( - pE)}{shal}$ ], (shal)][[1]]; xi = s - h;
  hi = 10^(-pE) / xi + 0.5 (h; h = 2^2 xi + hi -  $\frac{Ew}{hi}$ ); E = hi - h; h = 2 xi -  $\frac{Ew}{hi}$ ; E = xi;
  . (6)
Print["E04 = ", h, " S04 = ", s, " E = ", h, " E004 = ", h, " al = ", pE, " E = ", pE, " E = ", E];

E04 = 0.011269 S04 = 0.012642 E = 0.120363 E004 = 0.1048 pE = 1.42908 E = -1.16242*10^0

**Muestra EJ7 producto t=120**
Clear[p, al, s, pE, pEw, Ew, pE, pEal, al, h, hi, xi, E];
h = h; shal, al, xi, E, E0;
p = 0.0055; al = 0.0001; s = 0.1186; pE = 0.84114563;
pEw = 14; Ew = 10^(-14); pEa = 2.16; Ea = 10^(-2.16); pEal = 5; Ea = 10^(-5); pEa = 1.99; Ea = 10^(-1.99); E = 0;
Do[
  pEal = pEa -  $\frac{2 F E^0}{1 + F E^0}$  / p; p = p; /. Solve[pEal == -Log[10,  $\frac{(p - pEal) + 10^*( - pE)}{pE}$ ], (pE)][[1]]; h = p - p;
  pEal = pEa -  $\frac{2.04 F E^0}{1 + F E^0}$  / al; al = al; /. Solve[pEal == -Log[10,  $\frac{(al - al31) + 10^*( - pE)}{al31}$ ], (al31)][[1]]; al21 = al - al31;
  pEal = pEa -  $\frac{2 F E^0}{1 + F E^0}$  / h; h = h; /. Solve[pEal == -Log[10,  $\frac{(s - shal) + 10^*( - pE)}{shal}$ ], (shal)][[1]]; xi = s - h;
  hi = 10^(-pE) / xi + 0.5 (h; h =  $\frac{Ew}{hi} + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 xi + h$ );
  E = hi - 3 al31 + 2 al21 - h; h =  $\frac{Ew}{hi} - 2 xi - h$ ; E = xi;
  . (6)
Print["E04 = ", h, " E004 = ", p, " E = ", h];
Print[" al3 = ", al31, " al 2 = ", al21];
Print[" E04 = ", h, " S04 = ", s, " E = ", E];

E04 = 0.000471425 E004 = 0.00002737 E = 0.146142
al3 = 0.0000999727 al 2 = 2.73388*10^0
E04 = 0.0912096 S04 = 0.0239605 E = 7.05029*10^0

**Muestra EJ7 producto t=240**
Clear[p, al, s, pE, pEw, Ew, pE, pEal, al, h, hi, xi, E];
h = h; shal, al, xi, E, E0;
p = 0.0123; al = 0.0001; s = 0.1376; pE = 0.77996;
pEw = 14; Ew = 10^(-14); pEa = 2.16; Ea = 10^(-2.16); pEal = 5; Ea = 10^(-5); pEa = 1.99; Ea = 10^(-1.99); E = 0;
Do[
  pEal = pEa -  $\frac{2 F E^0}{1 + F E^0}$  / p; p = p; /. Solve[pEal == -Log[10,  $\frac{(p - pEal) + 10^*( - pE)}{pE}$ ], (pE)][[1]]; h = p - p;
  pEal = pEa -  $\frac{2.04 F E^0}{1 + F E^0}$  / al; al = al; /. Solve[pEal == -Log[10,  $\frac{(al - al31) + 10^*( - pE)}{al31}$ ], (al31)][[1]]; al21 = al - al31;
  pEal = pEa -  $\frac{2 F E^0}{1 + F E^0}$  / h; h = h; /. Solve[pEal == -Log[10,  $\frac{(s - shal) + 10^*( - pE)}{shal}$ ], (shal)][[1]]; xi = s - h;
  hi = 10^(-pE) / xi + 0.5 (h; h =  $\frac{Ew}{hi} + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 xi + h$ );
  E = hi - 3 al31 + 2 al21 - h; h =  $\frac{Ew}{hi} - 2 xi - h$ ; E = xi;
  . (6)
Print["E04 = ", h, " E004 = ", p, " E = ", h];
Print[" al3 = ", al31, " al 2 = ", al21];
Print[" E04 = ", h, " S04 = ", s, " E = ", E];

E04 = 0.000954409 E004 = 0.0113426 E = 0.165974
al3 = 0.0000999747 al 2 = 2.53496*10^0
E04 = 0.109882 S04 = 0.0277178 E = 2.92745*10^0

**Muestra EJ7 producto t=360**
Clear[p, al, s, pE, pEw, Ew, pE, pEal, al, h, hi, xi, E];
h = h; shal, al, xi, E, E0;
p = 0.0195; al = 0.0001; s = 0.1541; pE = 0.7331916;
pEw = 14; Ew = 10^(-14); pEa = 2.16; Ea = 10^(-2.16); pEal = 5; Ea = 10^(-5); pEa = 1.99; Ea = 10^(-1.99); E = 0;
Do[
  pEal = pEa -  $\frac{2 F E^0}{1 + F E^0}$  / p; p = p; /. Solve[pEal == -Log[10,  $\frac{(p - pEal) + 10^*( - pE)}{pE}$ ], (pE)][[1]]; h = p - p;
  pEal = pEa -  $\frac{2.04 F E^0}{1 + F E^0}$  / al; al = al; /. Solve[pEal == -Log[10,  $\frac{(al - al31) + 10^*( - pE)}{al31}$ ], (al31)][[1]]; al21 = al - al31;
  pEal = pEa -  $\frac{2 F E^0}{1 + F E^0}$  / h; h = h; /. Solve[pEal == -Log[10,  $\frac{(s - shal) + 10^*( - pE)}{shal}$ ], (shal)][[1]]; xi = s - h;
  hi = 10^(-pE) / xi + 0.5 (h; h =  $\frac{Ew}{hi} + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 xi + h$ );
  E = hi - 3 al31 + 2 al21 - h; h =  $\frac{Ew}{hi} - 2 xi - h$ ; E = xi;
  . (6)
Print["E04 = ", h, " E004 = ", p, " E = ", h];
Print[" al3 = ", al31, " al 2 = ", al21];
Print[" E04 = ", h, " S04 = ", s, " E = ", E];

E04 = 0.00140472 E004 = 0.0180953 E = 0.184945
al3 = 0.0000999776 al 2 = 2.39847*10^0
E04 = 0.124959 S04 = 0.0284408 E = 1.62941*10^0

```

```

**Nuestra 10ª alimento t=0**
Clear[p, al, s, pH, pSW, Kw, pSP, qp, pGAl, KAl, pGK, Kw, FI, pGPa, pGAl1, pGAl, pt, hpt, hi, rpt, al31, al21, al21,
  hai, rhai, st, z1, EM, ncol];
p = 0.3708; al = 0.007; s = 0.1024; pH = 1.371502705;
pSW = 14; Kw = 10^(-14); pSP = 2.16; qp = 10^(-2.16); pGAl = 5; KAl = 10^(-5); pGK = 1.99; Kw = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  pGPa = pSP -  $\frac{pH^2}{1 + pH^2}$ ; pt = rpt /. Solve[pGPa == -Log[10,  $\frac{(p - rpt) + 10^*(p - pH)}{qp}$ ], {rpt}][[1]]; hpt = p - pt;
  pGAl1 = pGAl -  $\frac{2.04 \cdot pH^2}{1 + pH^2}$ ; al31 = al31 /. Solve[pGAl1 == -Log[10,  $\frac{(al - al31) + 10^*(p - pH)}{al31}$ ], {al31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pGK1 = pGK -  $\frac{2 \cdot pH^2}{1 + pH^2}$ ; hai = rhai /. Solve[pGK1 == -Log[10,  $\frac{(h - rhai) + 10^*(p - pH)}{rhai}$ ], {rhai}][[1]]; st = s - hai;
  hi = 10^*(pH); z1 = 0.5 (hpt + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 st - hai);
  EM = hi + 3 al31 + 2 al21 - hpt -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 st - hai; FI = z1;
  . (6)
Print["EM04 = ", EM, " H004 = ", pt, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" H04 = ", hai, " S04 = ", st, " EM = ", EM];

```

EM04 = 1.093033 H004 = 0.277118 H = 3.282079
 Al3 = 0.046312 Al 2 = 0.00039818
 H04 = 0.044460 S04 = 1.382182 EM = 7.938811e-12

```

**Nuestra 10ª alimento t=120**
Clear[p, al, s, pH, pSW, Kw, pSP, qp, pGAl, KAl, pGK, Kw, FI, pGPa, pGAl1, pGAl, pt, hpt, hi, rpt, al31, al21, al21,
  hai, rhai, st, z1, EM, ncol];
p = 0.3626; al = 0.007; s = 0.0919; pH = 1.369702625;
pSW = 14; Kw = 10^(-14); pSP = 2.16; qp = 10^(-2.16); pGAl = 5; KAl = 10^(-5); pGK = 1.99; Kw = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  pGPa = pSP -  $\frac{pH^2}{1 + pH^2}$ ; pt = rpt /. Solve[pGPa == -Log[10,  $\frac{(p - rpt) + 10^*(p - pH)}{qp}$ ], {rpt}][[1]]; hpt = p - pt;
  pGAl1 = pGAl -  $\frac{2.04 \cdot pH^2}{1 + pH^2}$ ; al31 = al31 /. Solve[pGAl1 == -Log[10,  $\frac{(al - al31) + 10^*(p - pH)}{al31}$ ], {al31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pGK1 = pGK -  $\frac{2 \cdot pH^2}{1 + pH^2}$ ; hai = rhai /. Solve[pGK1 == -Log[10,  $\frac{(h - rhai) + 10^*(p - pH)}{rhai}$ ], {rhai}][[1]]; st = s - hai;
  hi = 10^*(pH); z1 = 0.5 (hpt + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 st - hai);
  EM = hi + 3 al31 + 2 al21 - hpt -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 st - hai; FI = z1;
  . (6)
Print["EM04 = ", EM, " H004 = ", pt, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" H04 = ", hai, " S04 = ", st, " EM = ", EM];

```

EM04 = 1.129207 H004 = 1.262213 H = 1.041623
 Al3 = 0.046678 Al 2 = 0.00112232
 H04 = 1.001723 S04 = 1.392227 EM = 1.937611e-9

```

**Nuestra 10ª alimento t=240**
Clear[p, al, s, pH, pSW, Kw, pSP, qp, pGAl, KAl, pGK, Kw, FI, pGPa, pGAl1, pGAl, pt, hpt, hi, rpt, al31, al21, al21,
  hai, rhai, st, z1, EM, ncol];
p = 0.3544; al = 0.008; s = 0.0647; pH = 1.4904115;
pSW = 14; Kw = 10^(-14); pSP = 2.16; qp = 10^(-2.16); pGAl = 5; KAl = 10^(-5); pGK = 1.99; Kw = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  pGPa = pSP -  $\frac{pH^2}{1 + pH^2}$ ; pt = rpt /. Solve[pGPa == -Log[10,  $\frac{(p - rpt) + 10^*(p - pH)}{qp}$ ], {rpt}][[1]]; hpt = p - pt;
  pGAl1 = pGAl -  $\frac{2.04 \cdot pH^2}{1 + pH^2}$ ; al31 = al31 /. Solve[pGAl1 == -Log[10,  $\frac{(al - al31) + 10^*(p - pH)}{al31}$ ], {al31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pGK1 = pGK -  $\frac{2 \cdot pH^2}{1 + pH^2}$ ; hai = rhai /. Solve[pGK1 == -Log[10,  $\frac{(h - rhai) + 10^*(p - pH)}{rhai}$ ], {rhai}][[1]]; st = s - hai;
  hi = 10^*(pH); z1 = 0.5 (hpt + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 st - hai);
  EM = hi + 3 al31 + 2 al21 - hpt -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 st - hai; FI = z1;
  . (6)
Print["EM04 = ", EM, " H004 = ", pt, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" H04 = ", hai, " S04 = ", st, " EM = ", EM];

```

EM04 = 1.12701 H004 = 1.12701 H = 0.013443
 Al3 = 0.047607 Al 2 = 0.00146278
 H04 = 0.027046 S04 = 0.043904 EM = 4.742581e-10

```

**Nuestra 10ª alimento t=360**
Clear[p, al, s, pH, pSW, Kw, pSP, qp, pGAl, KAl, pGK, Kw, FI, pGPa, pGAl1, pGAl, pt, hpt, hi, rpt, al31, al21, al21,
  hai, rhai, st, z1, EM, ncol];
p = 0.3497; al = 0.070; s = 0.0513; pH = 1.40485207;
pSW = 14; Kw = 10^(-14); pSP = 2.16; qp = 10^(-2.16); pGAl = 5; KAl = 10^(-5); pGK = 1.99; Kw = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  pGPa = pSP -  $\frac{pH^2}{1 + pH^2}$ ; pt = rpt /. Solve[pGPa == -Log[10,  $\frac{(p - rpt) + 10^*(p - pH)}{qp}$ ], {rpt}][[1]]; hpt = p - pt;
  pGAl1 = pGAl -  $\frac{2.04 \cdot pH^2}{1 + pH^2}$ ; al31 = al31 /. Solve[pGAl1 == -Log[10,  $\frac{(al - al31) + 10^*(p - pH)}{al31}$ ], {al31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pGK1 = pGK -  $\frac{2 \cdot pH^2}{1 + pH^2}$ ; hai = rhai /. Solve[pGK1 == -Log[10,  $\frac{(h - rhai) + 10^*(p - pH)}{rhai}$ ], {rhai}][[1]]; st = s - hai;
  hi = 10^*(pH); z1 = 0.5 (hpt + hi +  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 st - hai);
  EM = hi + 3 al31 + 2 al21 - hpt -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 st - hai; FI = z1;
  . (6)
Print["EM04 = ", EM, " H004 = ", pt, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" H04 = ", hai, " S04 = ", st, " EM = ", EM];

```

EM04 = 0.148944 H004 = 0.210364 H = 0.0249338
 Al3 = 0.049974 Al 2 = 0.00182842
 H04 = 0.013797 S04 = 0.027028 EM = 1.838191e-8


```

"Maestra EN alimento t=0"
Clear[p, al, s, pfi, pfw, kw, pfp, Rp, pKd1, Kd1, pKd, Kw, FT, pKpi, pKd11, pKd1, pt, hpi, hi, rpi, al31, ra31, al21,
  hpi, rpi, si, r1, EN, no3];
p = 2.2297; al = 0.370; s = 0.5741; pfi = 0.833779829;
pfw = 14; Kw = 10^(-14); pfp = 2.14; Rp = 10^(-2.14); pKd1 = 5; Kd1 = 10^(-5); pKd = 1.99; Kw = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKd = pfp -  $\frac{pfi^2}{1 - pfi^2}$ ; pt = rpi /. Solve[pKd == -Log[10,  $\frac{(P - pKd) + 10^(-pfi)}{pKd}$ ], {rpi}][[1]] / hpi + p - pt;
  pKd11 = pKd1 -  $\frac{2.04 pfi^2}{1 - pfi^2}$ ; al31 = ra31 /. Solve[pKd11 == -Log[10,  $\frac{(al - ra31) + 10^(-pfi)}{ra31}$ ], {ra31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pKd1 = pKd -  $\frac{2 pfi^2}{1 - pfi^2}$ ; hpi = rpi /. Solve[pKd1 == -Log[10,  $\frac{(s - hpi) + 10^(-pfi)}{hpi}$ ], {hpi}][[1]]; si = s - hpi;
  hi = 10^(-pfi) / r1 + 0.5 (hpi + hi -  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 si - hpi);
  EN = hi + 3 al31 + 2 al21 - hpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 si - hpi; FT = r1;
  . (6)]
Print["H2PO4 = ", hpi, " H2PO4 = ", pt, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" HCO4 = ", hpi, " HCO4 = ", si, " EN = ", EN];

H2PO4 = 1.344912 H2PO4 = 1.34112 H = 1.144423
Al3 = 0.343336 Al 2 = 0.200493449
HCO4 = 0.230312 HCO4 = 0.112102 EN = 1.00776 * 10^0

```

```

"Maestra EN alimento t=100"
Clear[p, al, s, pfi, pfw, kw, pfp, Rp, pKd1, Kd1, pKd, Kw, FT, pKpi, pKd11, pKd1, pt, hpi, hi, rpi, al31, ra31, al21,
  hpi, rpi, si, r1, EN, no3];
p = 2.1874; al = 0.364; s = 0.5569; pfi = 0.8479612;
pfw = 14; Kw = 10^(-14); pfp = 2.14; Rp = 10^(-2.14); pKd1 = 5; Kd1 = 10^(-5); pKd = 1.99; Kw = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKd = pfp -  $\frac{pfi^2}{1 - pfi^2}$ ; pt = rpi /. Solve[pKd == -Log[10,  $\frac{(P - pKd) + 10^(-pfi)}{pKd}$ ], {rpi}][[1]] / hpi + p - pt;
  pKd11 = pKd1 -  $\frac{2.04 pfi^2}{1 - pfi^2}$ ; al31 = ra31 /. Solve[pKd11 == -Log[10,  $\frac{(al - ra31) + 10^(-pfi)}{ra31}$ ], {ra31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pKd1 = pKd -  $\frac{2 pfi^2}{1 - pfi^2}$ ; hpi = rpi /. Solve[pKd1 == -Log[10,  $\frac{(s - hpi) + 10^(-pfi)}{hpi}$ ], {hpi}][[1]]; si = s - hpi;
  hi = 10^(-pfi) / r1 + 0.5 (hpi + hi -  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 si - hpi);
  EN = hi + 3 al31 + 2 al21 - hpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 si - hpi; FT = r1;
  . (6)]
Print["H2PO4 = ", hpi, " H2PO4 = ", pt, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" HCO4 = ", hpi, " HCO4 = ", si, " EN = ", EN];

H2PO4 = 2.363041 H2PO4 = 1.11909 H = 2.142118
Al3 = 0.349332 Al 2 = 0.200497772
HCO4 = 0.246138 HCO4 = 0.1101702 EN = 0.40292 * 10^0

```

```

"Maestra EN alimento t=240"
Clear[p, al, s, pfi, pfw, kw, pfp, Rp, pKd1, Kd1, pKd, Kw, FT, pKpi, pKd11, pKd1, pt, hpi, hi, rpi, al31, ra31, al21,
  hpi, rpi, si, r1, EN, no3];
p = 2.1581; al = 0.360; s = 0.5413; pfi = 0.86309205;
pfw = 14; Kw = 10^(-14); pfp = 2.14; Rp = 10^(-2.14); pKd1 = 5; Kd1 = 10^(-5); pKd = 1.99; Kw = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKd = pfp -  $\frac{pfi^2}{1 - pfi^2}$ ; pt = rpi /. Solve[pKd == -Log[10,  $\frac{(P - pKd) + 10^(-pfi)}{pKd}$ ], {rpi}][[1]] / hpi + p - pt;
  pKd11 = pKd1 -  $\frac{2.04 pfi^2}{1 - pfi^2}$ ; al31 = ra31 /. Solve[pKd11 == -Log[10,  $\frac{(al - ra31) + 10^(-pfi)}{ra31}$ ], {ra31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pKd1 = pKd -  $\frac{2 pfi^2}{1 - pfi^2}$ ; hpi = rpi /. Solve[pKd1 == -Log[10,  $\frac{(s - hpi) + 10^(-pfi)}{hpi}$ ], {hpi}][[1]]; si = s - hpi;
  hi = 10^(-pfi) / r1 + 0.5 (hpi + hi -  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 si - hpi);
  EN = hi + 3 al31 + 2 al21 - hpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 si - hpi; FT = r1;
  . (6)]
Print["H2PO4 = ", hpi, " H2PO4 = ", pt, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" HCO4 = ", hpi, " HCO4 = ", si, " EN = ", EN];

H2PO4 = 0.371131 H2PO4 = 1.78832 H = 0.107811
Al3 = 0.349423 Al 2 = 0.2004749
HCO4 = 0.237718 HCO4 = 0.103048 EN = 7.41197 * 10^-01

```

```

"Maestra EN alimento t=360"
Clear[p, al, s, pfi, pfw, kw, pfp, Rp, pKd1, Kd1, pKd, Kw, FT, pKpi, pKd11, pKd1, pt, hpi, hi, rpi, al31, ra31, al21,
  hpi, rpi, si, r1, EN, no3];
p = 2.1435; al = 0.362; s = 0.5438; pfi = 0.863942081;
pfw = 14; Kw = 10^(-14); pfp = 2.14; Rp = 10^(-2.14); pKd1 = 5; Kd1 = 10^(-5); pKd = 1.99; Kw = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKd = pfp -  $\frac{pfi^2}{1 - pfi^2}$ ; pt = rpi /. Solve[pKd == -Log[10,  $\frac{(P - pKd) + 10^(-pfi)}{pKd}$ ], {rpi}][[1]] / hpi + p - pt;
  pKd11 = pKd1 -  $\frac{2.04 pfi^2}{1 - pfi^2}$ ; al31 = ra31 /. Solve[pKd11 == -Log[10,  $\frac{(al - ra31) + 10^(-pfi)}{ra31}$ ], {ra31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pKd1 = pKd -  $\frac{2 pfi^2}{1 - pfi^2}$ ; hpi = rpi /. Solve[pKd1 == -Log[10,  $\frac{(s - hpi) + 10^(-pfi)}{hpi}$ ], {hpi}][[1]]; si = s - hpi;
  hi = 10^(-pfi) / r1 + 0.5 (hpi + hi -  $\frac{Kw}{hi}$  + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 si - hpi);
  EN = hi + 3 al31 + 2 al21 - hpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2 si - hpi; FT = r1;
  . (6)]
Print["H2PO4 = ", hpi, " H2PO4 = ", pt, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" HCO4 = ", hpi, " HCO4 = ", si, " EN = ", EN];

H2PO4 = 0.377714 H2PO4 = 1.78977 H = 0.107422
Al3 = 0.341421 Al 2 = 0.200479113
HCO4 = 0.233331 HCO4 = 0.103418 EN = 3.84042 * 10^-01

```

```

**E9 Electroalito t=0**
Clear[s, p0, p0w, Ew, p0s, E0, FI, p0al, al, h0, h1, x1, xI, E0];
s = 0.1019; p0 = 0.90284170; p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0s = 1.99; E0 = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  p0al = p0s -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; h0 = h0I /. Solve[p0al = -Log[10,  $\frac{(s - h0I) \cdot 10^{(-p0)}}{h0I}$ ], {h0I}][[1]]; al = s - h0I;
  h1 = 10^(-p0); xI = 0.5 (h0I - 2^2 al - h1 +  $\frac{Ew}{h1}$ ); E0 = h1 - h0I - 2 al -  $\frac{Ew}{h1}$ ; FI = xI;
  (6)
Print["E904 = ", h0I, " S04 = ", al, " E = ", h1, " E904 = ", h0I - al, " p0s 1 = ", p0s, " E0 = ", E0];

E904 = 0.5787258 S04 = 0.3231715 E = 0.128071 E904 = 0.1019 p0s 1 = 1.43602 E0 = -1.62179*10^0

```

```

**Muestra E9 producto t=120**
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ew, p0p, E0, p0al, Eal, p0s, E0, FI, p0pd, p0ali, p0al, pd, lpd, h1, xpd, al3I, al3I, al2I,
  h0I, x0I, al, xI, E0, x0I];
p = 0.0035; al = 0.0001; s = 0.1103; p0 = 0.9702145;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0p = 2.16; E0 = 10^(-2.16); p0al = 5; Eal = 10^(-5); p0s = 1.99; E0 = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  p0pd = p0p -  $\frac{FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; pd = xpd /. Solve[p0pd = -Log[10,  $\frac{(p - xpd) \cdot 10^{(-p0)}}{xpd}$ ], {xpd}][[1]]; lpd = p - pd;
  p0ali = p0al -  $\frac{2.04 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; al3I = al3I /. Solve[p0ali = -Log[10,  $\frac{(al - al3I) \cdot 10^{(-p0)}}{al3I}$ ], {al3I}][[1]]; al2I = al - al3I;
  p0al = p0s -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; h0I = h0I /. Solve[p0al = -Log[10,  $\frac{(s - h0I) \cdot 10^{(-p0)}}{h0I}$ ], {h0I}][[1]]; al = s - h0I;
  h1 = 10^(-p0); xI = 0.5 (lpd + h1 +  $\frac{Ew}{h1}$  + 3^2 al3I + 2^2 al2I + 2^2 al + h0I);
  E0 = h1 + 3 al3I + 2 al2I + lpd -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 al - h0I; FI = xI;
  (6)
Print["E904 = ", lpd, " E904 = ", pd, " E = ", h1];
Print[" Al3 = ", al3I, " Al 2 = ", al2I];
Print[" E04 = ", h0I, " S04 = ", al, " E0 = ", E0];

E904 = 0.000315499 E904 = 0.0001143 E = 0.134441
Al3 = 0.0000999716 Al 2 = 2.37705*10^-5
E04 = 0.003744 S04 = 0.0041256 E0 = 1.90139*10^0

```

```

**Muestra E9 producto t=240**
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ew, p0p, E0, p0al, Eal, p0s, E0, FI, p0pd, p0ali, p0al, pd, lpd, h1, xpd, al3I, al3I, al2I,
  h0I, x0I, al, xI, E0, x0I];
p = 0.0075; al = 0.0001; s = 0.1192; p0 = 0.8366452;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0p = 2.16; E0 = 10^(-2.16); p0al = 5; Eal = 10^(-5); p0s = 1.99; E0 = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  p0pd = p0p -  $\frac{FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; pd = xpd /. Solve[p0pd = -Log[10,  $\frac{(p - xpd) \cdot 10^{(-p0)}}{xpd}$ ], {xpd}][[1]]; lpd = p - pd;
  p0ali = p0al -  $\frac{2.04 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; al3I = al3I /. Solve[p0ali = -Log[10,  $\frac{(al - al3I) \cdot 10^{(-p0)}}{al3I}$ ], {al3I}][[1]]; al2I = al - al3I;
  p0al = p0s -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; h0I = h0I /. Solve[p0al = -Log[10,  $\frac{(s - h0I) \cdot 10^{(-p0)}}{h0I}$ ], {h0I}][[1]]; al = s - h0I;
  h1 = 10^(-p0); xI = 0.5 (lpd + h1 +  $\frac{Ew}{h1}$  + 3^2 al3I + 2^2 al2I + 2^2 al + h0I);
  E0 = h1 + 3 al3I + 2 al2I + lpd -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 al - h0I; FI = xI;
  (6)
Print["E904 = ", lpd, " E904 = ", pd, " E = ", h1];
Print[" Al3 = ", al3I, " Al 2 = ", al2I];
Print[" E04 = ", h0I, " S04 = ", al, " E0 = ", E0];

E904 = 0.000641343 E904 = 0.0001143 E = 0.144596
Al3 = 0.0000999727 Al 2 = 2.7251*10^-5
E04 = 0.0037443 S04 = 0.0041257 E0 = 1.91342*10^0

```

```

**Muestra E9 producto t=360**
Clear[p, al, s, p0, p0w, Ew, p0p, E0, p0al, Eal, p0s, E0, FI, p0pd, p0ali, p0al, pd, lpd, h1, xpd, al3I, al3I, al2I,
  h0I, x0I, al, xI, E0, x0I];
p = 0.0108; al = 0.0001; s = 0.1298; p0 = 0.813096656;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0p = 2.16; E0 = 10^(-2.16); p0al = 5; Eal = 10^(-5); p0s = 1.99; E0 = 10^(-1.99); FI = 0;
Do[
  p0pd = p0p -  $\frac{FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; pd = xpd /. Solve[p0pd = -Log[10,  $\frac{(p - xpd) \cdot 10^{(-p0)}}{xpd}$ ], {xpd}][[1]]; lpd = p - pd;
  p0ali = p0al -  $\frac{2.04 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; al3I = al3I /. Solve[p0ali = -Log[10,  $\frac{(al - al3I) \cdot 10^{(-p0)}}{al3I}$ ], {al3I}][[1]]; al2I = al - al3I;
  p0al = p0s -  $\frac{2 FI^{0.5}}{1 + FI^{0.5}}$ ; h0I = h0I /. Solve[p0al = -Log[10,  $\frac{(s - h0I) \cdot 10^{(-p0)}}{h0I}$ ], {h0I}][[1]]; al = s - h0I;
  h1 = 10^(-p0); xI = 0.5 (lpd + h1 +  $\frac{Ew}{h1}$  + 3^2 al3I + 2^2 al2I + 2^2 al + h0I);
  E0 = h1 + 3 al3I + 2 al2I + lpd -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 al - h0I; FI = xI;
  (6)
Print["E904 = ", lpd, " E904 = ", pd, " E = ", h1];
Print[" Al3 = ", al3I, " Al 2 = ", al2I];
Print[" E04 = ", h0I, " S04 = ", al, " E0 = ", E0];

E904 = 0.000884457 E904 = 0.0001143 E = 0.153751
Al3 = 0.0000999736 Al 2 = 2.63085*10^-5
E04 = 0.004065 S04 = 0.0041247 E0 = 1.93817*10^0

```

```

"Masetas E110 alimento t=0"
Clear[p, al, s, pfi, pfw, fw, pfp, hp, pfoL, Kol, pfo, Ks, FT, pfpL, pfoLl, pfoL, pi, hpi, hi, rpi, alN, raiN, ai2L,
  hai, zhai, si, zI, EN, no0];
p = 2.2984; al = 0.383; s = 0.5997; pfi = 0.8210780157;
pfw = 14; Kw = 10^(-14); pfp = 2.14; hp = 10^(-2.14); pfoL = 5; Kol = 10^(-5); pfo = 1.99; Ks = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pfoL = pfo -  $\frac{FT^{n+1}}{1 + FT^{n+1}}$  / pi + rpi /. Solve[pfoL = -Log[10,  $\frac{(p - pfo) + 10^n \cdot pfo}{pfo}$ ], {rpi}][[1]]; hpi = p - pfo;
  pfoLl = pfoL -  $\frac{2.04 FT^{n+1}}{1 + FT^{n+1}}$  / alN + raiN /. Solve[pfoLl = -Log[10,  $\frac{(al - raiN) + 10^n \cdot pfoL}{raiN}$ ], {raiN}][[1]]; ai2L = al - alN;
  pfoL = pfo -  $\frac{2 FT^{n+1}}{1 + FT^{n+1}}$  / hai + zhai /. Solve[pfoL = -Log[10,  $\frac{(s - zhai) + 10^n \cdot pfoL}{zhai}$ ], {zhai}][[1]]; si = s - hai;
  hi = 10^(-pfo) * zI + 0.5 (hpi + hi -  $\frac{Kw}{hi}$  + 3*2*alN + 2*2*ai2L + 2*2*si + hai);
  EN = hi + 3*alN + 2*ai2L - hpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2*si - hai; FT = zI;
  . (4)]
Print["H2O4 = ", hpi, " H2O6 = ", pi, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", alN, " Al 2 = ", ai2L];
Print[" HCO = ", hai, " SO = ", si, " EN = ", EN];

H2O4 = 0.871123 H2O6 = 1.93423 H = 1.11392
Al3 = 0.361323 Al 2 = 0.000476933
HCO = 0.272117 SO = 0.327603 EN = 1.75846 * 10^(-2)

```

```

"Masetas E110 alimento t=120"
Clear[p, al, s, pfi, pfw, fw, pfp, hp, pfoL, Kol, pfo, Ks, FT, pfpL, pfoLl, pfoL, pi, hpi, hi, rpi, alN, raiN, ai2L,
  hai, zhai, si, zI, EN, no0];
p = 2.0777; al = 0.347; s = 0.5353; pfi = 0.8534097569;
pfw = 14; Kw = 10^(-14); pfp = 2.14; hp = 10^(-2.14); pfoL = 5; Kol = 10^(-5); pfo = 1.99; Ks = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pfoL = pfo -  $\frac{FT^{n+1}}{1 + FT^{n+1}}$  / pi + rpi /. Solve[pfoL = -Log[10,  $\frac{(p - pfo) + 10^n \cdot pfo}{pfo}$ ], {rpi}][[1]]; hpi = p - pfo;
  pfoLl = pfoL -  $\frac{2.04 FT^{n+1}}{1 + FT^{n+1}}$  / alN + raiN /. Solve[pfoLl = -Log[10,  $\frac{(al - raiN) + 10^n \cdot pfoL}{raiN}$ ], {raiN}][[1]]; ai2L = al - alN;
  pfoL = pfo -  $\frac{2 FT^{n+1}}{1 + FT^{n+1}}$  / hai + zhai /. Solve[pfoL = -Log[10,  $\frac{(s - zhai) + 10^n \cdot pfoL}{zhai}$ ], {zhai}][[1]]; si = s - hai;
  hi = 10^(-pfo) * zI + 0.5 (hpi + hi -  $\frac{Kw}{hi}$  + 3*2*alN + 2*2*ai2L + 2*2*si + hai);
  EN = hi + 3*alN + 2*ai2L - hpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2*si - hai; FT = zI;
  . (4)]
Print["H2O4 = ", hpi, " H2O6 = ", pi, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", alN, " Al 2 = ", ai2L];
Print[" HCO = ", hai, " SO = ", si, " EN = ", EN];

H2O4 = 0.382089 H2O6 = 1.2779 H = 0.242149
Al3 = 0.346889 Al 2 = 0.000467988
HCO = 0.139189 SO = 0.238421 EN = 1.7443 * 10^(-2)

```

```

"Masetas E110 alimento t=240"
Clear[p, al, s, pfi, pfw, fw, pfp, hp, pfoL, Kol, pfo, Ks, FT, pfpL, pfoLl, pfoL, pi, hpi, hi, rpi, alN, raiN, ai2L,
  hai, zhai, si, zI, EN, no0];
p = 2.0361; al = 0.340; s = 0.5094; pfi = 0.8680799567;
pfw = 14; Kw = 10^(-14); pfp = 2.14; hp = 10^(-2.14); pfoL = 5; Kol = 10^(-5); pfo = 1.99; Ks = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pfoL = pfo -  $\frac{FT^{n+1}}{1 + FT^{n+1}}$  / pi + rpi /. Solve[pfoL = -Log[10,  $\frac{(p - pfo) + 10^n \cdot pfo}{pfo}$ ], {rpi}][[1]]; hpi = p - pfo;
  pfoLl = pfoL -  $\frac{2.04 FT^{n+1}}{1 + FT^{n+1}}$  / alN + raiN /. Solve[pfoLl = -Log[10,  $\frac{(al - raiN) + 10^n \cdot pfoL}{raiN}$ ], {raiN}][[1]]; ai2L = al - alN;
  pfoL = pfo -  $\frac{2 FT^{n+1}}{1 + FT^{n+1}}$  / hai + zhai /. Solve[pfoL = -Log[10,  $\frac{(s - zhai) + 10^n \cdot pfoL}{zhai}$ ], {zhai}][[1]]; si = s - hai;
  hi = 10^(-pfo) * zI + 0.5 (hpi + hi -  $\frac{Kw}{hi}$  + 3*2*alN + 2*2*ai2L + 2*2*si + hai);
  EN = hi + 3*alN + 2*ai2L - hpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2*si - hai; FT = zI;
  . (4)]
Print["H2O4 = ", hpi, " H2O6 = ", pi, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", alN, " Al 2 = ", ai2L];
Print[" HCO = ", hai, " SO = ", si, " EN = ", EN];

H2O4 = 0.180109 H2O6 = 1.67619 H = 0.121388
Al3 = 0.341342 Al 2 = 0.000468182
HCO = 0.121707 SO = 0.207682 EN = 1.10461 * 10^(-2)

```

```

"Masetas E110 alimento t=360"
Clear[p, al, s, pfi, pfw, fw, pfp, hp, pfoL, Kol, pfo, Ks, FT, pfpL, pfoLl, pfoL, pi, hpi, hi, rpi, alN, raiN, ai2L,
  hai, zhai, si, zI, EN, no0];
p = 2.0300; al = 0.340; s = 0.4997; pfi = 0.8946289304;
pfw = 14; Kw = 10^(-14); pfp = 2.14; hp = 10^(-2.14); pfoL = 5; Kol = 10^(-5); pfo = 1.99; Ks = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pfoL = pfo -  $\frac{FT^{n+1}}{1 + FT^{n+1}}$  / pi + rpi /. Solve[pfoL = -Log[10,  $\frac{(p - pfo) + 10^n \cdot pfo}{pfo}$ ], {rpi}][[1]]; hpi = p - pfo;
  pfoLl = pfoL -  $\frac{2.04 FT^{n+1}}{1 + FT^{n+1}}$  / alN + raiN /. Solve[pfoLl = -Log[10,  $\frac{(al - raiN) + 10^n \cdot pfoL}{raiN}$ ], {raiN}][[1]]; ai2L = al - alN;
  pfoL = pfo -  $\frac{2 FT^{n+1}}{1 + FT^{n+1}}$  / hai + zhai /. Solve[pfoL = -Log[10,  $\frac{(s - zhai) + 10^n \cdot pfoL}{zhai}$ ], {zhai}][[1]]; si = s - hai;
  hi = 10^(-pfo) * zI + 0.5 (hpi + hi -  $\frac{Kw}{hi}$  + 3*2*alN + 2*2*ai2L + 2*2*si + hai);
  EN = hi + 3*alN + 2*ai2L - hpi -  $\frac{Kw}{hi}$  - 2*si - hai; FT = zI;
  . (4)]
Print["H2O4 = ", hpi, " H2O6 = ", pi, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", alN, " Al 2 = ", ai2L];
Print[" HCO = ", hai, " SO = ", si, " EN = ", EN];

H2O4 = 0.149317 H2O6 = 1.46543 H = 0.127049
Al3 = 0.342324 Al 2 = 0.000479382
HCO = 0.118222 SO = 0.194499 EN = 1.87402 * 10^(-2)

```

```

"Masita E110 producto t-0"
Clear[p, al, a, p0, p0w, Ew, p0a, Ew, FT, p0al, al, h0, h1, r0, r1, E0];
a = 0.1011; p0 = 0.90600095; p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0a = 1.99; Ew = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0al = p0a -  $\frac{2 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$ ; h0 = h0 /. Solve[p0al = -Log[10,  $\frac{(a - h0) + 10^*(p0)}{h0}$ ], {h0}][[1]]; al = a - h0;
  h1 = 10^*(p0); r1 = 0.5 (h0 + 2^2 al + h1 -  $\frac{Ew}{h1}$ ); E1 = h1 - h0 - 2 al -  $\frac{Ew}{h1}$ ; FT = r1;
  . (6)
Print["E04 = ", h0, " S04 = ", al, " E = ", h1, " E204 = ", h0 + al, " p0a = ", p0al, " E1 = ", E1];

```

E04 = 0.0781373 S04 = 0.0230427 E = 0.124163 E204 = 0.1011 p0a = 1.4354 E1 = 1.09727*10^-7

```

"Masita E110 producto t-120"
Clear[p, al, a, p0, p0w, Ew, p0p, Ew, p0al, Eal, p0a, Ew, FT, p0pl, p0all, p0el, p1, hpl, h1, rpl, al31, al21, al21,
  h0, h0al, al, r1, E0, r0];
p = 0.0081; al = 0.0001; a = 0.1143; p0 = 0.85536283;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0p = 2.16; Ew = 10^(-2.16); p0al = 5; Eal = 10^(-5); p0a = 1.99; Ew = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0pl = p0p -  $\frac{p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$ ; p1 = rpl /. Solve[p0pl = -Log[10,  $\frac{(p - rpl) + 10^*(p0)}{rpl}$ ], {rpl}][[1]]; hpl = p - p1;
  p0all = p0al -  $\frac{2.04 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$ ; al31 = al31 /. Solve[p0all = -Log[10,  $\frac{(al - al31) + 10^*(p0)}{al31}$ ], {al31}][[1]]; al21 = al - al31;
  p0el = p0e -  $\frac{2 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$ ; h0 = h0 /. Solve[p0el = -Log[10,  $\frac{(a - h0) + 10^*(p0)}{h0}$ ], {h0}][[1]]; al = a - h0;
  h1 = 10^*(p0); r1 = 0.5 (hpl + h1 -  $\frac{Ew}{h1}$  + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 al + h0);
  E1 = h1 - 3 al31 + 2 al21 - hpl -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 al - h0; FT = r1;
  . (6)
Print["E204 = ", hpl, " E304 = ", p1, " E = ", h1];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" E04 = ", h0, " S04 = ", al, " E1 = ", E1];

```

E204 = 0.000712318 E304 = 0.0078748 E = 0.138429
 Al3 = 0.0000989722 Al 2 = 1.76248*10^-4
 E04 = 0.0294858 S04 = 0.0248164 E1 = -5.6043*10^-9

```

"Masita E110 producto t-240"
Clear[p, al, a, p0, p0w, Ew, p0p, Ew, p0al, Eal, p0a, Ew, FT, p0pl, p0all, p0el, p1, hpl, h1, rpl, al31, al21, al21,
  h0, h0al, al, r1, E0, r0];
p = 0.0155; al = 0.0001; a = 0.1309; p0 = 0.799367897;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0p = 2.16; Ew = 10^(-2.16); p0al = 5; Eal = 10^(-5); p0a = 1.99; Ew = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0pl = p0p -  $\frac{p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$ ; p1 = rpl /. Solve[p0pl = -Log[10,  $\frac{(p - rpl) + 10^*(p0)}{rpl}$ ], {rpl}][[1]]; hpl = p - p1;
  p0all = p0al -  $\frac{2.04 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$ ; al31 = al31 /. Solve[p0all = -Log[10,  $\frac{(al - al31) + 10^*(p0)}{al31}$ ], {al31}][[1]]; al21 = al - al31;
  p0el = p0e -  $\frac{2 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$ ; h0 = h0 /. Solve[p0el = -Log[10,  $\frac{(a - h0) + 10^*(p0)}{h0}$ ], {h0}][[1]]; al = a - h0;
  h1 = 10^*(p0); r1 = 0.5 (hpl + h1 -  $\frac{Ew}{h1}$  + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 al + h0);
  E1 = h1 - 3 al31 + 2 al21 - hpl -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 al - h0; FT = r1;
  . (6)
Print["E204 = ", hpl, " E304 = ", p1, " E = ", h1];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" E04 = ", h0, " S04 = ", al, " E1 = ", E1];

```

E204 = 0.00124394 E304 = 0.0142561 E = 0.13872
 Al3 = 0.0000989774 Al 2 = 1.58823*10^-4
 E04 = 0.104024 S04 = 0.0248742 E1 = 1.76239*10^-9

```

"Masita E110 producto t-360"
Clear[p, al, a, p0, p0w, Ew, p0p, Ew, p0al, Eal, p0a, Ew, FT, p0pl, p0all, p0el, p1, hpl, h1, rpl, al31, al21, al21,
  h0, h0al, al, r1, E0, r0];
p = 0.0227; al = 0.0001; a = 0.1468; p0 = 0.75214777;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0p = 2.16; Ew = 10^(-2.16); p0al = 5; Eal = 10^(-5); p0a = 1.99; Ew = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  p0pl = p0p -  $\frac{p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$ ; p1 = rpl /. Solve[p0pl = -Log[10,  $\frac{(p - rpl) + 10^*(p0)}{rpl}$ ], {rpl}][[1]]; hpl = p - p1;
  p0all = p0al -  $\frac{2.04 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$ ; al31 = al31 /. Solve[p0all = -Log[10,  $\frac{(al - al31) + 10^*(p0)}{al31}$ ], {al31}][[1]]; al21 = al - al31;
  p0el = p0e -  $\frac{2 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$ ; h0 = h0 /. Solve[p0el = -Log[10,  $\frac{(a - h0) + 10^*(p0)}{h0}$ ], {h0}][[1]]; al = a - h0;
  h1 = 10^*(p0); r1 = 0.5 (hpl + h1 -  $\frac{Ew}{h1}$  + 3^2 al31 + 2^2 al21 + 2^2 al + h0);
  E1 = h1 - 3 al31 + 2 al21 - hpl -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 al - h0; FT = r1;
  . (6)
Print["E204 = ", hpl, " E304 = ", p1, " E = ", h1];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" E04 = ", h0, " S04 = ", al, " E1 = ", E1];

```

E204 = 0.00165682 E304 = 0.0218138 E = 0.176961
 Al3 = 0.0000989785 Al 2 = 1.45033*10^-4
 E04 = 0.118034 S04 = 0.0257441 E1 = -7.4371*10^-9

```

"Mostramos EMI1 alimento t=0"
Clear[p, al, s, pR, pRw, Rw, pRp, Rp, pRal, Kal, pRw, Rr, FT, pRp1, pRall, pRai, pi, lpi, hi, xpi, al31, al33, al21,
  hai, shai, si, rT, RH, no3];
p = 0.3627; al = 0.066; a = 0.0997; pR = 1.283923949;
pRw = 14; Rr = 10^(-14); pRp = 2.16; Rp = 10^(-2.16); pRal = 5; Kal = 10^(-5); pRw = 1.99; Rr = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pRp1 = pRp -  $\frac{pR^2 \cdot s}{1 + pR^2 \cdot s}$ ; pi = xpi /. Solve[pRp1 = -Log[10,  $\frac{(p - xpi) \cdot 10^(-pR)}{xpi}$ ], {xpi}][[1]]; lpi = p - pi;
  pRall = pRai -  $\frac{2.04 pR^2 \cdot s}{1 + pR^2 \cdot s}$ ; al31 = al33 /. Solve[pRall = -Log[10,  $\frac{(al - al31) \cdot 10^(-pR)}{al31}$ ], {al31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pRai = pRw -  $\frac{2 pR^2 \cdot s}{1 + pR^2 \cdot s}$ ; hai = shai /. Solve[pRai = -Log[10,  $\frac{(s - shai) \cdot 10^(-pR)}{shai}$ ], {shai}][[1]]; si = s - hai;
  hi = 10^(-pR); rT = 0.5 (lpi + hi -  $\frac{Rr}{hi}$  - 3^2 al31 - 2^2 al21 - 2^2 si - hai);
  RH = hi - 3 al31 - 2 al21 - lpi -  $\frac{Rr}{hi}$  - 2 si - hai; FT = rT;
  . (6)
Print["H3P04 = ", lpi, " H3P04 = ", pi, " R = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" H304 = ", hai, " S04 = ", si, " RH = ", RH];

H3P04 = 0.0812682 H3P04 = 0.269434 R = 0.0820087
Al3 = 0.0439108 Al 2 = 0.00009344
H304 = 0.0427945 S04 = 0.0439535 RH = 1.43308 \cdot 10^(-11)

"Mostramos EMI1 alimento t=120"
Clear[p, al, s, pR, pRw, Rw, pRp, Rp, pRal, Kal, pRw, Rr, FT, pRp1, pRall, pRai, pi, lpi, hi, xpi, al31, al33, al21,
  hai, shai, si, rT, RH, no3];
p = 0.3519; al = 0.065; a = 0.0884; pR = 1.341775603;
pRw = 14; Rr = 10^(-14); pRp = 2.16; Rp = 10^(-2.16); pRal = 5; Kal = 10^(-5); pRw = 1.99; Rr = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pRp1 = pRp -  $\frac{pR^2 \cdot s}{1 + pR^2 \cdot s}$ ; pi = xpi /. Solve[pRp1 = -Log[10,  $\frac{(p - xpi) \cdot 10^(-pR)}{xpi}$ ], {xpi}][[1]]; lpi = p - pi;
  pRall = pRai -  $\frac{2.04 pR^2 \cdot s}{1 + pR^2 \cdot s}$ ; al31 = al33 /. Solve[pRall = -Log[10,  $\frac{(al - al31) \cdot 10^(-pR)}{al31}$ ], {al31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pRai = pRw -  $\frac{2 pR^2 \cdot s}{1 + pR^2 \cdot s}$ ; hai = shai /. Solve[pRai = -Log[10,  $\frac{(s - shai) \cdot 10^(-pR)}{shai}$ ], {shai}][[1]]; si = s - hai;
  hi = 10^(-pR); rT = 0.5 (lpi + hi -  $\frac{Rr}{hi}$  - 3^2 al31 - 2^2 al21 - 2^2 si - hai);
  RH = hi - 3 al31 - 2 al21 - lpi -  $\frac{Rr}{hi}$  - 2 si - hai; FT = rT;
  . (6)
Print["H3P04 = ", lpi, " H3P04 = ", pi, " R = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" H304 = ", hai, " S04 = ", si, " RH = ", RH];

H3P04 = 0.1990443 H3P04 = 0.252334 R = 0.0455223
Al3 = 0.0449016 Al 2 = 0.000094249
H304 = 0.0354424 S04 = 0.0329574 RH = 2.97822 \cdot 10^(-11)

"Mostramos EMI1 alimento t=240"
Clear[p, al, s, pR, pRw, Rw, pRp, Rp, pRal, Kal, pRw, Rr, FT, pRp1, pRall, pRai, pi, lpi, hi, xpi, al31, al33, al21,
  hai, shai, si, rT, RH, no3];
p = 0.3462; al = 0.064; a = 0.0790; pR = 1.394654505;
pRw = 14; Rr = 10^(-14); pRp = 2.16; Rp = 10^(-2.16); pRal = 5; Kal = 10^(-5); pRw = 1.99; Rr = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pRp1 = pRp -  $\frac{pR^2 \cdot s}{1 + pR^2 \cdot s}$ ; pi = xpi /. Solve[pRp1 = -Log[10,  $\frac{(p - xpi) \cdot 10^(-pR)}{xpi}$ ], {xpi}][[1]]; lpi = p - pi;
  pRall = pRai -  $\frac{2.04 pR^2 \cdot s}{1 + pR^2 \cdot s}$ ; al31 = al33 /. Solve[pRall = -Log[10,  $\frac{(al - al31) \cdot 10^(-pR)}{al31}$ ], {al31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pRai = pRw -  $\frac{2 pR^2 \cdot s}{1 + pR^2 \cdot s}$ ; hai = shai /. Solve[pRai = -Log[10,  $\frac{(s - shai) \cdot 10^(-pR)}{shai}$ ], {shai}][[1]]; si = s - hai;
  hi = 10^(-pR); rT = 0.5 (lpi + hi -  $\frac{Rr}{hi}$  - 3^2 al31 - 2^2 al21 - 2^2 si - hai);
  RH = hi - 3 al31 - 2 al21 - lpi -  $\frac{Rr}{hi}$  - 2 si - hai; FT = rT;
  . (6)
Print["H3P04 = ", lpi, " H3P04 = ", pi, " R = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" H304 = ", hai, " S04 = ", si, " RH = ", RH];

H3P04 = 0.105547 H3P04 = 0.240453 R = 0.0430028
Al3 = 0.0430924 Al 2 = 0.000107449
H304 = 0.0293508 S04 = 0.0439492 RH = 1.46723 \cdot 10^(-11)

"Mostramos EMI1 alimento t=360"
Clear[p, al, s, pR, pRw, Rw, pRp, Rp, pRal, Kal, pRw, Rr, FT, pRp1, pRall, pRai, pi, lpi, hi, xpi, al31, al33, al21,
  hai, shai, si, rT, RH, no3];
p = 0.3532; al = 0.066; a = 0.0711; pR = 1.443414625;
pRw = 14; Rr = 10^(-14); pRp = 2.16; Rp = 10^(-2.16); pRal = 5; Kal = 10^(-5); pRw = 1.99; Rr = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pRp1 = pRp -  $\frac{pR^2 \cdot s}{1 + pR^2 \cdot s}$ ; pi = xpi /. Solve[pRp1 = -Log[10,  $\frac{(p - xpi) \cdot 10^(-pR)}{xpi}$ ], {xpi}][[1]]; lpi = p - pi;
  pRall = pRai -  $\frac{2.04 pR^2 \cdot s}{1 + pR^2 \cdot s}$ ; al31 = al33 /. Solve[pRall = -Log[10,  $\frac{(al - al31) \cdot 10^(-pR)}{al31}$ ], {al31}][[1]]; al21 = al - al31;
  pRai = pRw -  $\frac{2 pR^2 \cdot s}{1 + pR^2 \cdot s}$ ; hai = shai /. Solve[pRai = -Log[10,  $\frac{(s - shai) \cdot 10^(-pR)}{shai}$ ], {shai}][[1]]; si = s - hai;
  hi = 10^(-pR); rT = 0.5 (lpi + hi -  $\frac{Rr}{hi}$  - 3^2 al31 - 2^2 al21 - 2^2 si - hai);
  RH = hi - 3 al31 - 2 al21 - lpi -  $\frac{Rr}{hi}$  - 2 si - hai; FT = rT;
  . (6)
Print["H3P04 = ", lpi, " H3P04 = ", pi, " R = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" H304 = ", hai, " S04 = ", si, " RH = ", RH];

H3P04 = 0.114507 H3P04 = 0.236693 R = 0.0360223
Al3 = 0.0405793 Al 2 = 0.000124735
H304 = 0.024808 S04 = 0.046292 RH = 2.06301 \cdot 10^(-11)

```



```

"Newton III elemento 6-0"
Clear[y, xl, x, yf, pfa, fa, pfp, fp, pfa1, ffa1, pfa, fa, FT, pfa, pfa1, pfa, ga, hpa, ha, rpa, a13, ea13, a12,
    ha, hpa, ea, xl, hpa, ea13];
p = 0.3005; xl = 0.070; a = 0.1070; pfa = 1.207947030;
pfa = 14; fa = 10^(-14); pfp = 2.14; fp = 10^(-2.14); pfa1 = 5; ffa1 = 10^(-5); pfa = 1.90; fa = 10^(-1.90); FT = 0;
fa]
pfa = pfa - (pfa^2) / (1 + pfa^2) + fa + rpa /. Solve[pfa == -Log[10, (10^-pfa) + 10^(-pfa)], {pfa}][[1]]; hpa = p - pfa;
pfa1 = pfa1 - (2.04 pfa^2) / (1 + pfa^2) + a13 + ea13 /. Solve[pfa1 == -Log[10, (10^-pfa1) + 10^(-pfa1)], {pfa1}][[1]]; a12 = xl - a13;
pfa = pfa - (2 pfa^2) / (1 + pfa^2) + hpa + rpa /. Solve[pfa == -Log[10, (10^-pfa) + 10^(-pfa)], {pfa}][[1]]; ea = a - hpa;
fa = 10^(-pfa); a1 = 0.0 (hpa + fa + (fa/ha) + 3^2 a13 + 2^2 a12 + 2^2 ea + hpa);
hpa = hpa + 3 a13 + 2 a12 - hpa - (fa/ha) - 2 ea - hpa; FT = a1;
Print["R204 = ", hpa, " R204 = ", pfa, " fa = ", fa];
Print[" A13 = ", a13, " A1 2 = ", a12];
Print[" R04 = ", hpa, " R04 = ", ea, " h = ", h];
R204 = 0.207070 R204 = 0.207010 fa = 0.000000
A13 = 0.140010 A1 2 = 0.00001400
R04 = 0.040004 R04 = 0.040004 h = 0.27045-10^00

```

```

"Newton III elemento 6-10"
Clear[y, xl, x, yf, pfa, fa, pfp, fp, pfa1, ffa1, pfa, fa, FT, pfa, pfa1, pfa, ga, hpa, ha, rpa, a13, ea13, a12,
    ha, hpa, ea, xl, hpa, ea13];
p = 0.3005; xl = 0.067; a = 0.1060; pfa = 1.204267700;
pfa = 14; fa = 10^(-14); pfp = 2.14; fp = 10^(-2.14); pfa1 = 5; ffa1 = 10^(-5); pfa = 1.90; fa = 10^(-1.90); FT = 0;
fa]
pfa = pfa - (pfa^2) / (1 + pfa^2) + fa + rpa /. Solve[pfa == -Log[10, (10^-pfa) + 10^(-pfa)], {pfa}][[1]]; hpa = p - pfa;
pfa1 = pfa1 - (2.04 pfa^2) / (1 + pfa^2) + a13 + ea13 /. Solve[pfa1 == -Log[10, (10^-pfa1) + 10^(-pfa1)], {pfa1}][[1]]; a12 = xl - a13;
pfa = pfa - (2 pfa^2) / (1 + pfa^2) + hpa + rpa /. Solve[pfa == -Log[10, (10^-pfa) + 10^(-pfa)], {pfa}][[1]]; ea = a - hpa;
fa = 10^(-pfa); a1 = 0.0 (hpa + fa + (fa/ha) + 3^2 a13 + 2^2 a12 + 2^2 ea + hpa);
hpa = hpa + 3 a13 + 2 a12 - hpa - (fa/ha) - 2 ea - hpa; FT = a1;
Print["R204 = ", hpa, " R204 = ", pfa, " fa = ", fa];
Print[" A13 = ", a13, " A1 2 = ", a12];
Print[" R04 = ", hpa, " R04 = ", ea, " h = ", h];
R204 = 0.206000 R204 = 0.206117 fa = 0.000000
A13 = 0.140000 A1 2 = 0.00000400
R04 = 0.040000 R04 = 0.040000 h = 0.27045-10^00

```

```

"Newton III elemento 6-10"
Clear[y, xl, x, yf, pfa, fa, pfp, fp, pfa1, ffa1, pfa, fa, FT, pfa, pfa1, pfa, ga, hpa, ha, rpa, a13, ea13, a12,
    ha, hpa, ea, xl, hpa, ea13];
p = 0.3701; xl = 0.063; a = 0.0722; pfa = 1.000000000;
pfa = 14; fa = 10^(-14); pfp = 2.14; fp = 10^(-2.14); pfa1 = 5; ffa1 = 10^(-5); pfa = 1.90; fa = 10^(-1.90); FT = 0;
fa]
pfa = pfa - (pfa^2) / (1 + pfa^2) + fa + rpa /. Solve[pfa == -Log[10, (10^-pfa) + 10^(-pfa)], {pfa}][[1]]; hpa = p - pfa;
pfa1 = pfa1 - (2.04 pfa^2) / (1 + pfa^2) + a13 + ea13 /. Solve[pfa1 == -Log[10, (10^-pfa1) + 10^(-pfa1)], {pfa1}][[1]]; a12 = xl - a13;
pfa = pfa - (2 pfa^2) / (1 + pfa^2) + hpa + rpa /. Solve[pfa == -Log[10, (10^-pfa) + 10^(-pfa)], {pfa}][[1]]; ea = a - hpa;
fa = 10^(-pfa); a1 = 0.0 (hpa + fa + (fa/ha) + 3^2 a13 + 2^2 a12 + 2^2 ea + hpa);
hpa = hpa + 3 a13 + 2 a12 - hpa - (fa/ha) - 2 ea - hpa; FT = a1;
Print["R204 = ", hpa, " R204 = ", pfa, " fa = ", fa];
Print[" A13 = ", a13, " A1 2 = ", a12];
Print[" R04 = ", hpa, " R04 = ", ea, " h = ", h];
R204 = 0.112397 R204 = 0.202209 fa = 0.000000
A13 = 0.040000 A1 2 = 0.00000000
R04 = 0.027070 R04 = 0.044423 h = 0.27045-10^00

```

```

"Newton III elemento 6-10"
Clear[y, xl, x, yf, pfa, fa, pfp, fp, pfa1, ffa1, pfa, fa, FT, pfa, pfa1, pfa, ga, hpa, ha, rpa, a13, ea13, a12,
    ha, hpa, ea, xl, hpa, ea13];
p = 0.3000; xl = 0.000; a = 0.0000; pfa = 1.000000000;
pfa = 14; fa = 10^(-14); pfp = 2.14; fp = 10^(-2.14); pfa1 = 5; ffa1 = 10^(-5); pfa = 1.90; fa = 10^(-1.90); FT = 0;
fa]
pfa = pfa - (pfa^2) / (1 + pfa^2) + fa + rpa /. Solve[pfa == -Log[10, (10^-pfa) + 10^(-pfa)], {pfa}][[1]]; hpa = p - pfa;
pfa1 = pfa1 - (2.04 pfa^2) / (1 + pfa^2) + a13 + ea13 /. Solve[pfa1 == -Log[10, (10^-pfa1) + 10^(-pfa1)], {pfa1}][[1]]; a12 = xl - a13;
pfa = pfa - (2 pfa^2) / (1 + pfa^2) + hpa + rpa /. Solve[pfa == -Log[10, (10^-pfa) + 10^(-pfa)], {pfa}][[1]]; ea = a - hpa;
fa = 10^(-pfa); a1 = 0.0 (hpa + fa + (fa/ha) + 3^2 a13 + 2^2 a12 + 2^2 ea + hpa);
hpa = hpa + 3 a13 + 2 a12 - hpa - (fa/ha) - 2 ea - hpa; FT = a1;
Print["R204 = ", hpa, " R204 = ", pfa, " fa = ", fa];
Print[" A13 = ", a13, " A1 2 = ", a12];
Print[" R04 = ", hpa, " R04 = ", ea, " h = ", h];
R204 = 0.120216 R204 = 0.140070 fa = 0.000000
A13 = 0.000000 A1 2 = 0.00000000
R04 = 0.000000 R04 = 0.000000 h = 0.27045-10^00

```

```

**EJ2 Electrostatica b-07
Clear[p, al, a, p0, p0w, Ew, p0a, E0, FT, p0a1, al, h0, h1, r01, r1, E0];
a = 0.1053; p0 = 0.0006564; p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0a = 1.99; E0 = 10^(-1.99); FT = 0;
D0[
p0a1 = p0a -  $\frac{2 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$  / (h1 + r0a1) / Solve[p0a1 == -Log[10,  $\frac{(p - r0a1) + 10^a (-p0)}{r0a1}$ ]], (r0a1)[[1]] / al + a - h0];
h1 = 10^a (-p0) / r1 + 0.5 (h0 + 2^2 a1 +  $\frac{Ew}{h1}$ ) / (E0 - h1 - h0 - 2 a1 -  $\frac{Ew}{h1}$ ); FT = r1;
]; (4)
Print["E0a = ", h0, " E0b = ", a1, " E0c = ", h1, " E0d = ", h0 + a1, " p0a = ", p0a, " E0 = ", E0];

E0a = 0.105300 E0b = 0.023602 E0c = 0.12393 E0d = 0.1553 p0a = 1.42224 E0 = -1.50112 10^(-2)

**Ejercicio EJ2 producto b-1207
Clear[p, al, a, p0, p0w, Ew, p0a, E0, FT, p0a1, p0a11, p0a1, p0, h0, h1, r01, a131, r0131, a121,
h0, r0a1, al, r1, E0, r01];
p = 0.0070; al = 0.0001; a = 0.1443; p0 = 0.002740390;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0a = 2.14; E0 = 10^(-2.14); p0a1 = 5; E0 = 10^(-5); p0a = 1.99; E0 = 10^(-1.99); FT = 0;
D0[
p0a1 = p0a -  $\frac{p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$  / (a - r0a1) / Solve[p0a1 == -Log[10,  $\frac{(p - r0a1) + 10^a (-p0)}{r0a1}$ ]], (r0a1)[[1]] / (p0 - p);
p0a11 = p0a1 -  $\frac{2.04 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$  / (a131 + r0131) / Solve[p0a11 == -Log[10,  $\frac{(al - r0131) + 10^a (-p0)}{r0131}$ ]], (r0131)[[1]] / (a131 + al - a131);
p0a1 = p0a -  $\frac{2 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$  / (h1 + r0a1) / Solve[p0a1 == -Log[10,  $\frac{(p - r0a1) + 10^a (-p0)}{r0a1}$ ]], (r0a1)[[1]] / al + a - h0];
h1 = 10^a (-p0) / r1 + 0.5 (h0 + h1 +  $\frac{Ew}{h1}$  + 3^2 a131 + 2^2 a121 + 2^2 a1 + h0) /
E0 - h1 + 3 a131 + 2 a121 -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 a1 - h0; FT = r1;
]; (4)
Print["E0a = ", h0, " E0b = ", p1, " E0c = ", h1];
Print[" A13 = ", a131, " A1 2 = ", a121];
Print[" E0d = ", h1, " E0e = ", a1, " E0 = ", E0];

E0a = 0.00002215 E0b = 0.0041701 E0c = 0.150313
A13 = 0.0000000731 A1 2 = 2.66704 10^(-9)
E0d = 0.0010494 E0e = 0.0261304 E0 = 2.02246 10^(-2)

**Ejercicio EJ2 producto b-2407
Clear[p, al, a, p0, p0w, Ew, p0a, E0, FT, p0a1, p0a11, p0a1, p0, h0, h1, r01, a131, r0131, a121,
h0, r0a1, al, r1, E0, r01];
p = 0.0147; al = 0.0001; a = 0.1450; p0 = 0.796245040;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0a = 2.14; E0 = 10^(-2.14); p0a1 = 5; E0 = 10^(-5); p0a = 1.99; E0 = 10^(-1.99); FT = 0;
D0[
p0a1 = p0a -  $\frac{p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$  / (a - r0a1) / Solve[p0a1 == -Log[10,  $\frac{(p - r0a1) + 10^a (-p0)}{r0a1}$ ]], (r0a1)[[1]] / (p0 - p);
p0a11 = p0a1 -  $\frac{2.04 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$  / (a131 + r0131) / Solve[p0a11 == -Log[10,  $\frac{(al - r0131) + 10^a (-p0)}{r0131}$ ]], (r0131)[[1]] / (a131 + al - a131);
p0a1 = p0a -  $\frac{2 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$  / (h1 + r0a1) / Solve[p0a1 == -Log[10,  $\frac{(p - r0a1) + 10^a (-p0)}{r0a1}$ ]], (r0a1)[[1]] / al + a - h0];
h1 = 10^a (-p0) / r1 + 0.5 (h0 + h1 +  $\frac{Ew}{h1}$  + 3^2 a131 + 2^2 a121 + 2^2 a1 + h0) /
E0 - h1 + 3 a131 + 2 a121 -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 a1 - h0; FT = r1;
]; (4)
Print["E0a = ", h0, " E0b = ", p1, " E0c = ", h1];
Print[" A13 = ", a131, " A1 2 = ", a121];
Print[" E0d = ", h0, " E0e = ", a1, " E0 = ", E0];

E0a = 0.0110990 E0b = 0.136004 E0c = 0.171203
A13 = 0.0000000704 A1 2 = 2.66204 10^(-9)
E0d = 0.1117111 E0e = 0.0200002 E0 = -4.7621 10^(-2)

**Ejercicio EJ2 producto b-3007
Clear[p, al, a, p0, p0w, Ew, p0a, E0, FT, p0a1, p0a11, p0a1, p0, h0, h1, r01, a131, r0131, a121,
h0, r0a1, al, r1, E0, r01];
p = 0.0223; al = 0.0001; a = 0.1566; p0 = 0.726292900;
p0w = 14; Ew = 10^(-14); p0a = 2.14; E0 = 10^(-2.14); p0a1 = 5; E0 = 10^(-5); p0a = 1.99; E0 = 10^(-1.99); FT = 0;
D0[
p0a1 = p0a -  $\frac{p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$  / (a - r0a1) / Solve[p0a1 == -Log[10,  $\frac{(p - r0a1) + 10^a (-p0)}{r0a1}$ ]], (r0a1)[[1]] / (p0 - p);
p0a11 = p0a1 -  $\frac{2.04 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$  / (a131 + r0131) / Solve[p0a11 == -Log[10,  $\frac{(al - r0131) + 10^a (-p0)}{r0131}$ ]], (r0131)[[1]] / (a131 + al - a131);
p0a1 = p0a -  $\frac{2 p_0^{0.5}}{1 + p_0^{0.5}}$  / (h1 + r0a1) / Solve[p0a1 == -Log[10,  $\frac{(p - r0a1) + 10^a (-p0)}{r0a1}$ ]], (r0a1)[[1]] / al + a - h0];
h1 = 10^a (-p0) / r1 + 0.5 (h0 + h1 +  $\frac{Ew}{h1}$  + 3^2 a131 + 2^2 a121 + 2^2 a1 + h0) /
E0 - h1 + 3 a131 + 2 a121 -  $\frac{Ew}{h1}$  - 2 a1 - h0; FT = r1;
]; (4)
Print["E0a = ", h0, " E0b = ", p1, " E0c = ", h1];
Print[" A13 = ", a131, " A1 2 = ", a121];
Print[" E0d = ", h0, " E0e = ", a1, " E0 = ", E0];

E0a = 0.0110000 E0b = 0.027116 E0c = 0.197008
A13 = 0.0000000042 A1 2 = 2.37002 10^(-9)
E0d = 0.126003 E0e = 0.0200002 E0 = 2.27000 10^(-2)

```



```

"Mostramos H313 alimento t=0"
Clear[p, al, s, pt, pfw, fw, pfp, fp, pfa1, fa1, pfa, fa, FT, pfpd, pfa11, pfa1, pd, hpd, hi, xpd, al31, ra131, al21,
  ha1, rha1, st, FT, FN, no3];
p = 0.4050; al = 0.073; s = 0.1113; pt = 1.3503169729;
pfa = 14; fa = 10^(-14); pfp = 2.16; fp = 10^(-2.16); pfa1 = 5; fa1 = 10^(-5); pfa = 1.99; fa = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pfpd = pfp -  $\frac{p \cdot p^{0.5}}{1 + p^{0.5}}$ ; pd = xpd /. Solve[pfpd == -Log[10,  $\frac{(p - xpd) + 10^(-pft)}{xpd}$ ], {xpd}][[1]]; hpd = p - pd;
  pfa11 = pfa1 -  $\frac{2.04 p^{0.5}}{1 + p^{0.5}}$ ; al31 = ra131 /. Solve[pfa11 == -Log[10,  $\frac{(al - ra131) + 10^(-pft)}{ra131}$ ], {ra131}][[1]]; al21 = al - al31;
  pfa1 = pfa -  $\frac{2 p^{0.5}}{1 + p^{0.5}}$ ; ha1 = rha1 /. Solve[pfa1 == -Log[10,  $\frac{(s - rha1) + 10^(-pft)}{rha1}$ ], {rha1}][[1]]; st = s - ha1;
  hi = 10^(-pft); xT = 0.5 (hpd + hi -  $\frac{fw}{hi}$  - 3^2 al31 - 2^2 al21 - 2^2 st - ha1);
  FN = hi - 3 al31 - 2 al21 - hpd -  $\frac{fw}{hi}$  - 2 st - ha1; FT = xT;
  . (6)
Print["H3P04 = ", hpd, " H3R04 = ", pd, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" H3O4 = ", ha1, " H3O4 = ", st, " FN = ", FN];

H3P04 = 0.100347 H3R04 = 0.304653 H = 0.0561931
Al3 = 0.0729024 Al 2 = 0.0000949279
H3O4 = 0.0484502 H3O4 = 0.0431498 FN = 7.59402 * 10^11

```

```

"Mostramos H313 alimento t=120"
Clear[p, al, s, pt, pfw, fw, pfp, fp, pfa1, fa1, pfa, fa, FT, pfpd, pfa11, pfa1, pd, hpd, hi, xpd, al31, ra131, al21,
  ha1, rha1, st, FT, FN, no3];
p = 0.3670; al = 0.063; s = 0.0793; pt = 1.3501674246;
pfa = 14; fa = 10^(-14); pfp = 2.16; fp = 10^(-2.16); pfa1 = 5; fa1 = 10^(-5); pfa = 1.99; fa = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pfpd = pfp -  $\frac{p \cdot p^{0.5}}{1 + p^{0.5}}$ ; pd = xpd /. Solve[pfpd == -Log[10,  $\frac{(p - xpd) + 10^(-pft)}{xpd}$ ], {xpd}][[1]]; hpd = p - pd;
  pfa11 = pfa1 -  $\frac{2.04 p^{0.5}}{1 + p^{0.5}}$ ; al31 = ra131 /. Solve[pfa11 == -Log[10,  $\frac{(al - ra131) + 10^(-pft)}{ra131}$ ], {ra131}][[1]]; al21 = al - al31;
  pfa1 = pfa -  $\frac{2 p^{0.5}}{1 + p^{0.5}}$ ; ha1 = rha1 /. Solve[pfa1 == -Log[10,  $\frac{(s - rha1) + 10^(-pft)}{rha1}$ ], {rha1}][[1]]; st = s - ha1;
  hi = 10^(-pft); xT = 0.5 (hpd + hi -  $\frac{fw}{hi}$  - 3^2 al31 - 2^2 al21 - 2^2 st - ha1);
  FN = hi - 3 al31 - 2 al21 - hpd -  $\frac{fw}{hi}$  - 2 st - ha1; FT = xT;
  . (6)
Print["H3P04 = ", hpd, " H3R04 = ", pd, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" H3O4 = ", ha1, " H3O4 = ", st, " FN = ", FN];

H3P04 = 0.105480 H3R04 = 0.242512 H = 0.0437353
Al3 = 0.0429029 Al 2 = 0.0000970930
H3O4 = 0.0314501 H3O4 = 0.0479499 FN = 1.43117 * 10^11

```

```

"Mostramos H313 alimento t=240"
Clear[p, al, s, pt, pfw, fw, pfp, fp, pfa1, fa1, pfa, fa, FT, pfpd, pfa11, pfa1, pd, hpd, hi, xpd, al31, ra131, al21,
  ha1, rha1, st, FT, FN, no3];
p = 0.3527; al = 0.057; s = 0.0570; pt = 1.445497549;
pfa = 14; fa = 10^(-14); pfp = 2.16; fp = 10^(-2.16); pfa1 = 5; fa1 = 10^(-5); pfa = 1.99; fa = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pfpd = pfp -  $\frac{p \cdot p^{0.5}}{1 + p^{0.5}}$ ; pd = xpd /. Solve[pfpd == -Log[10,  $\frac{(p - xpd) + 10^(-pft)}{xpd}$ ], {xpd}][[1]]; hpd = p - pd;
  pfa11 = pfa1 -  $\frac{2.04 p^{0.5}}{1 + p^{0.5}}$ ; al31 = ra131 /. Solve[pfa11 == -Log[10,  $\frac{(al - ra131) + 10^(-pft)}{ra131}$ ], {ra131}][[1]]; al21 = al - al31;
  pfa1 = pfa -  $\frac{2 p^{0.5}}{1 + p^{0.5}}$ ; ha1 = rha1 /. Solve[pfa1 == -Log[10,  $\frac{(s - rha1) + 10^(-pft)}{rha1}$ ], {rha1}][[1]]; st = s - ha1;
  hi = 10^(-pft); xT = 0.5 (hpd + hi -  $\frac{fw}{hi}$  - 3^2 al31 - 2^2 al21 - 2^2 st - ha1);
  FN = hi - 3 al31 - 2 al21 - hpd -  $\frac{fw}{hi}$  - 2 st - ha1; FT = xT;
  . (6)
Print["H3P04 = ", hpd, " H3R04 = ", pd, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" H3O4 = ", ha1, " H3O4 = ", st, " FN = ", FN];

H3P04 = 0.113221 H3R04 = 0.239079 H = 0.0380512
Al3 = 0.0549002 Al 2 = 0.0000997944
H3O4 = 0.02097 H3O4 = 0.03413 FN = 9.55142 * 10^11

```

```

"Mostramos H313 alimento t=360"
Clear[p, al, s, pt, pfw, fw, pfp, fp, pfa1, fa1, pfa, fa, FT, pfpd, pfa11, pfa1, pd, hpd, hi, xpd, al31, ra131, al21,
  ha1, rha1, st, FT, FN, no3];
p = 0.3327; al = 0.051; s = 0.0392; pt = 1.5236036006;
pfa = 14; fa = 10^(-14); pfp = 2.16; fp = 10^(-2.16); pfa1 = 5; fa1 = 10^(-5); pfa = 1.99; fa = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pfpd = pfp -  $\frac{p \cdot p^{0.5}}{1 + p^{0.5}}$ ; pd = xpd /. Solve[pfpd == -Log[10,  $\frac{(p - xpd) + 10^(-pft)}{xpd}$ ], {xpd}][[1]]; hpd = p - pd;
  pfa11 = pfa1 -  $\frac{2.04 p^{0.5}}{1 + p^{0.5}}$ ; al31 = ra131 /. Solve[pfa11 == -Log[10,  $\frac{(al - ra131) + 10^(-pft)}{ra131}$ ], {ra131}][[1]]; al21 = al - al31;
  pfa1 = pfa -  $\frac{2 p^{0.5}}{1 + p^{0.5}}$ ; ha1 = rha1 /. Solve[pfa1 == -Log[10,  $\frac{(s - rha1) + 10^(-pft)}{rha1}$ ], {rha1}][[1]]; st = s - ha1;
  hi = 10^(-pft); xT = 0.5 (hpd + hi -  $\frac{fw}{hi}$  - 3^2 al31 - 2^2 al21 - 2^2 st - ha1);
  FN = hi - 3 al31 - 2 al21 - hpd -  $\frac{fw}{hi}$  - 2 st - ha1; FT = xT;
  . (6)
Print["H3P04 = ", hpd, " H3R04 = ", pd, " H = ", hi];
Print[" Al3 = ", al31, " Al 2 = ", al21];
Print[" H3O4 = ", ha1, " H3O4 = ", st, " FN = ", FN];

H3P04 = 0.117843 H3R04 = 0.214857 H = 0.0259444
Al3 = 0.0809008 Al 2 = 0.0000991474
H3O4 = 0.0122979 H3O4 = 0.0259022 FN = 4.40744 * 10^11

```



```
"Maestra ED14 alimento t=0"
Clear[p, pH, pW, W, pP, P, FI, pPí, pi, hpi, hi, xpi, zI, EN];
p = 0.4199; pH = 1.203419745;
pW = 14; W = 10^(-14); pP = 2.16; P = 10^(-2.16);
FI = 0;
Do[
  pPí = pP -  $\frac{FI^{0.5}}{1 - FI^{0.5}}$ ; pi = xpi /. Solve[pPí == -Log[10,  $\frac{(P - xpi) + 10^{(-pH)}}{xpi}$ ], {xpi}][[1]];
  hpi = p - pi; hi = 10^(-pH);
  zI = 0.5 (hpi - hi -  $\frac{W}{hi}$ ); EN = hi - hpi -  $\frac{W}{hi}$ ; FI = zI;
  . (6)
Print["K3PO4 = ", hpi, "   K3PO4 = ", pi, "   H = ", hi, "   zI = ", zI, "   pP i = ", pPí, "   EN = ", EN];

K3PO4 = 0.0626009   K3PO4 = 0.357295   H = 0.0626009   zI = 0.0626009   pP i = 1.95987   EN = 1.59018*10-10
```

```
"Maestra ED14 alimento t=120"
Clear[p, pH, pW, W, pP, P, FI, pPí, pi, hpi, hi, xpi, zI, EN];
p = 0.4087; pH = 1.210351653;
pW = 14; W = 10^(-14); pP = 2.16; P = 10^(-2.16);
FI = 0;
Do[
  pPí = pP -  $\frac{FI^{0.5}}{1 - FI^{0.5}}$ ; pi = xpi /. Solve[pPí == -Log[10,  $\frac{(P - xpi) + 10^{(-pH)}}{xpi}$ ], {xpi}][[1]];
  hpi = p - pi; hi = 10^(-pH);
  zI = 0.5 (hpi - hi -  $\frac{W}{hi}$ ); EN = hi - hpi -  $\frac{W}{hi}$ ; FI = zI;
  . (6)
Print["K3PO4 = ", hpi, "   K3PO4 = ", pi, "   H = ", hi, "   zI = ", zI, "   pP i = ", pPí, "   EN = ", EN];

K3PO4 = 0.0616096   K3PO4 = 0.34709   H = 0.0616096   zI = 0.0616096   pP i = 1.96115   EN = 2.13869*10-10
```

```
"Maestra ED14 alimento t=240"
Clear[p, pH, pW, W, pP, P, FI, pPí, pi, hpi, hi, xpi, zI, EN];
p = 0.3950; pH = 1.219097471;
pW = 14; W = 10^(-14); pP = 2.16; P = 10^(-2.16);
FI = 0;
Do[
  pPí = pP -  $\frac{FI^{0.5}}{1 - FI^{0.5}}$ ; pi = xpi /. Solve[pPí == -Log[10,  $\frac{(P - xpi) + 10^{(-pH)}}{xpi}$ ], {xpi}][[1]];
  hpi = p - pi; hi = 10^(-pH);
  zI = 0.5 (hpi - hi -  $\frac{W}{hi}$ ); EN = hi - hpi -  $\frac{W}{hi}$ ; FI = zI;
  . (6)
Print["K3PO4 = ", hpi, "   K3PO4 = ", pi, "   H = ", hi, "   zI = ", zI, "   pP i = ", pPí, "   EN = ", EN];

K3PO4 = 0.0603813   K3PO4 = 0.336419   H = 0.0603813   zI = 0.0603813   pP i = 1.96275   EN = 9.66141*10-11
```

```
"Maestra ED14 alimento t=360"
Clear[p, pH, pW, W, pP, P, FI, pPí, pi, hpi, hi, xpi, zI, EN];
p = 0.3830; pH = 1.227014527;
pW = 14; W = 10^(-14); pP = 2.16; P = 10^(-2.16);
FI = 0;
Do[
  pPí = pP -  $\frac{FI^{0.5}}{1 - FI^{0.5}}$ ; pi = xpi /. Solve[pPí == -Log[10,  $\frac{(P - xpi) + 10^{(-pH)}}{xpi}$ ], {xpi}][[1]];
  hpi = p - pi; hi = 10^(-pH);
  zI = 0.5 (hpi - hi -  $\frac{W}{hi}$ ); EN = hi - hpi -  $\frac{W}{hi}$ ; FI = zI;
  . (6)
Print["K3PO4 = ", hpi, "   K3PO4 = ", pi, "   H = ", hi, "   zI = ", zI, "   pP i = ", pPí, "   EN = ", EN];

K3PO4 = 0.0592905   K3PO4 = 0.323709   H = 0.0592905   zI = 0.0592905   pP i = 1.96418   EN = 1.27823*10-11
```



```

"Mostramos el 15 elemento t=0"
Clear[p, al, s, p0, p0w, K0, p0p, Kp, p0d, Kd, p0o, K0, PT, p0qs, p0d1, p0o1, p1, lq1, h1, rpl, a131, m131, a121,
    h1, rpl1, s1, rT, K0, r01];
p = 0.4183; al = 0.048; s = 0.1383; p0 = 1.1031479025;
p0w = 14; K0 = 10^(-14); p0p = 2.14; Kp = 10^(-2.14); p0d = 5; Kd = 10^(-5); p0o = 1.99; K0 = 10^(-1.99); PT = 0;
Do[
    p0qs = p0p -  $\frac{p0^s}{1 - p0^s}$  / (p1 + rpl); Solve[p0qs == -Log[10,  $\frac{(p1 - rpl) + 10^s + p0d}{p1}$ ], {rpl}][[1]] / (lq1 + p - p0);
    p0d1 = p0d1 -  $\frac{2.04 p0^s}{1 - p0^s}$  / (a131 + m131); Solve[p0d1 == -Log[10,  $\frac{(a1 - m131) + 10^s + p0d}{m131}$ ], {m131}][[1]] / (a121 + al - a131);
    p0o1 = p0o -  $\frac{2 p0^s}{1 - p0^s}$  / (h1 + rpl); Solve[p0o1 == -Log[10,  $\frac{(h1 - rpl) + 10^s + p0d}{rpl}$ ], {rpl}][[1]] / (s1 + s - h1);
    h1 = 10^s + p0 + rT + 0.5 (lq1 + h1 +  $\frac{Kp}{h1}$  + 3^2 a131 + 2^2 a121 + 2^2 s1 + h1);
    K0 = h1 + 3 a131 + 2 a121 - lq1 -  $\frac{Kp}{h1}$  - 2 s1 - h1; PT = rT;
    Print["K004 = ", lq1, " K004 = ", p1, " K0 = ", h1];
    Print[" AL3 = ", a131, " AL 2 = ", a121];
    Print[" K04 = ", h1, " K04 = ", s1, " K0 = ", K0];

K004 = 1.1701611 K004 = 1.111141 S. = 1.1766111
AL3 = 0.1478341 AL 2 = 0.1111141111
K04 = 0.1721147 K04 = 0.1111111 K0 = 2.17417.10^11

```

```

"Mostramos el 15 elemento t=120"
Clear[p, al, s, p0, p0w, K0, p0p, Kp, p0d, Kd, p0o, K0, PT, p0qs, p0d1, p0o1, p1, lq1, h1, rpl, a131, m131, a121,
    h1, rpl1, s1, rT, K0, r01];
p = 0.4133; al = 0.048; s = 0.1248; p0 = 1.154842594;
p0w = 14; K0 = 10^(-14); p0p = 2.14; Kp = 10^(-2.14); p0d = 5; Kd = 10^(-5); p0o = 1.99; K0 = 10^(-1.99); PT = 0;
Do[
    p0qs = p0p -  $\frac{p0^s}{1 - p0^s}$  / (p1 + rpl); Solve[p0qs == -Log[10,  $\frac{(p1 - rpl) + 10^s + p0d}{p1}$ ], {rpl}][[1]] / (lq1 + p - p0);
    p0d1 = p0d1 -  $\frac{2.04 p0^s}{1 - p0^s}$  / (a131 + m131); Solve[p0d1 == -Log[10,  $\frac{(a1 - m131) + 10^s + p0d}{m131}$ ], {m131}][[1]] / (a121 + al - a131);
    p0o1 = p0o -  $\frac{2 p0^s}{1 - p0^s}$  / (h1 + rpl); Solve[p0o1 == -Log[10,  $\frac{(h1 - rpl) + 10^s + p0d}{rpl}$ ], {rpl}][[1]] / (s1 + s - h1);
    h1 = 10^s + p0 + rT + 0.5 (lq1 + h1 +  $\frac{Kp}{h1}$  + 3^2 a131 + 2^2 a121 + 2^2 s1 + h1);
    K0 = h1 + 3 a131 + 2 a121 - lq1 -  $\frac{Kp}{h1}$  - 2 s1 - h1; PT = rT;
    Print["K004 = ", lq1, " K004 = ", p1, " K0 = ", h1];
    Print[" AL3 = ", a131, " AL 2 = ", a121];
    Print[" K04 = ", h1, " K04 = ", s1, " K0 = ", K0];

K004 = 0.1111411 K004 = 0.117111 S. = 0.1701111
AL3 = 0.1478111 AL 2 = 0.1111111111
K04 = 0.1411111 K04 = 0.1111111 K0 = 1.14111.10^11

```

```

"Mostramos el 15 elemento t=240"
Clear[p, al, s, p0, p0w, K0, p0p, Kp, p0d, Kd, p0o, K0, PT, p0qs, p0d1, p0o1, p1, lq1, h1, rpl, a131, m131, a121,
    h1, rpl1, s1, rT, K0, r01];
p = 0.4089; al = 0.048; s = 0.1133; p0 = 1.204317308;
p0w = 14; K0 = 10^(-14); p0p = 2.14; Kp = 10^(-2.14); p0d = 5; Kd = 10^(-5); p0o = 1.99; K0 = 10^(-1.99); PT = 0;
Do[
    p0qs = p0p -  $\frac{p0^s}{1 - p0^s}$  / (p1 + rpl); Solve[p0qs == -Log[10,  $\frac{(p1 - rpl) + 10^s + p0d}{p1}$ ], {rpl}][[1]] / (lq1 + p - p0);
    p0d1 = p0d1 -  $\frac{2.04 p0^s}{1 - p0^s}$  / (a131 + m131); Solve[p0d1 == -Log[10,  $\frac{(a1 - m131) + 10^s + p0d}{m131}$ ], {m131}][[1]] / (a121 + al - a131);
    p0o1 = p0o -  $\frac{2 p0^s}{1 - p0^s}$  / (h1 + rpl); Solve[p0o1 == -Log[10,  $\frac{(h1 - rpl) + 10^s + p0d}{rpl}$ ], {rpl}][[1]] / (s1 + s - h1);
    h1 = 10^s + p0 + rT + 0.5 (lq1 + h1 +  $\frac{Kp}{h1}$  + 3^2 a131 + 2^2 a121 + 2^2 s1 + h1);
    K0 = h1 + 3 a131 + 2 a121 - lq1 -  $\frac{Kp}{h1}$  - 2 s1 - h1; PT = rT;
    Print["K004 = ", lq1, " K004 = ", p1, " K0 = ", h1];
    Print[" AL3 = ", a131, " AL 2 = ", a121];
    Print[" K04 = ", h1, " K04 = ", s1, " K0 = ", K0];

K004 = 0.1111111 K004 = 0.111111 S. = 0.1111111
AL3 = 0.1478111 AL 2 = 0.1111111111
K04 = 0.1411111 K04 = 0.1111111 K0 = 1.14111.10^11

```

```

"Mostramos el 15 elemento t=360"
Clear[p, al, s, p0, p0w, K0, p0p, Kp, p0d, Kd, p0o, K0, PT, p0qs, p0d1, p0o1, p1, lq1, h1, rpl, a131, m131, a121,
    h1, rpl1, s1, rT, K0, r01];
p = 0.3917; al = 0.048; s = 0.0927; p0 = 1.273211394;
p0w = 14; K0 = 10^(-14); p0p = 2.14; Kp = 10^(-2.14); p0d = 5; Kd = 10^(-5); p0o = 1.99; K0 = 10^(-1.99); PT = 0;
Do[
    p0qs = p0p -  $\frac{p0^s}{1 - p0^s}$  / (p1 + rpl); Solve[p0qs == -Log[10,  $\frac{(p1 - rpl) + 10^s + p0d}{p1}$ ], {rpl}][[1]] / (lq1 + p - p0);
    p0d1 = p0d1 -  $\frac{2.04 p0^s}{1 - p0^s}$  / (a131 + m131); Solve[p0d1 == -Log[10,  $\frac{(a1 - m131) + 10^s + p0d}{m131}$ ], {m131}][[1]] / (a121 + al - a131);
    p0o1 = p0o -  $\frac{2 p0^s}{1 - p0^s}$  / (h1 + rpl); Solve[p0o1 == -Log[10,  $\frac{(h1 - rpl) + 10^s + p0d}{rpl}$ ], {rpl}][[1]] / (s1 + s - h1);
    h1 = 10^s + p0 + rT + 0.5 (lq1 + h1 +  $\frac{Kp}{h1}$  + 3^2 a131 + 2^2 a121 + 2^2 s1 + h1);
    K0 = h1 + 3 a131 + 2 a121 - lq1 -  $\frac{Kp}{h1}$  - 2 s1 - h1; PT = rT;
    Print["K004 = ", lq1, " K004 = ", p1, " K0 = ", h1];
    Print[" AL3 = ", a131, " AL 2 = ", a121];
    Print[" K04 = ", h1, " K04 = ", s1, " K0 = ", K0];

K004 = 0.1111111 K004 = 0.111111 S. = 0.1111111
AL3 = 0.1411111 AL 2 = 0.1111111111
K04 = 0.1411111 K04 = 0.1111111 K0 = 1.14111.10^11

```

```

"Matriz H13 producto t=0"
Clear[p, q, p0, q0, p00, q00, p1, q1, p01, q01, h1, h1, x1, x1, t0];
a = 0.0025; p1 = 0.987467928; p0 = 14; q0 = 10^(-14); p00 = 1.99; q00 = 10^(-1.99); PT = 0;
Do[
  p01 = p0 -  $\frac{2 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; h1 = x1 /. Solve[p01 == -Log[10,  $\frac{(a - x1) + 10^(-p0)}{x1}$ ], {x1}][[1]]; x1 = h1;
  h1 = 10^(-p0) / x1 + 0.5 (h1 + h1 -  $\frac{p0}{h1}$ ); h1 = h1 - h1 - 2 x1 -  $\frac{p0}{h1}$ ; PT = x1;
  . (6)
Print["H04 = ", h1, " H04 = ", x1, " h = ", h1, " H04 = ", h1 - x1, " p0 = ", p0, " q0 = ", q0];

H04 = 0.0421723 H04 = 0.0204277 h = 0.102828 H04 = 0.0225 p0 = 1 + 1.47015 q0 = 1.1501 + 10^(-14)

"Matriz H13 producto t=120"
Clear[p, q, p1, q1, p0, q0, p00, q00, p1, q1, p01, q01, p01, q01, p1, q1, h1, x1, x1, x1, x1, x1, x1];
h1 = x1 /. Solve[p1 == -Log[10,  $\frac{(a1 - x1) + 10^(-p0)}{x1}$ ], {x1}][[1]]; x1 = h1;
p = 0.0031; a1 = 0.0001; a = 0.0037; p1 = 0.99358792;
p0 = 14; q0 = 10^(-14); p00 = 2.16; q00 = 10^(-2.16); p01 = 5; q01 = 10^(-5); p0 = 1.99; q0 = 10^(-1.99); PT = 0;
Do[
  p01 = p0 -  $\frac{2 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; p1 = x1 /. Solve[p01 == -Log[10,  $\frac{(p - x1) + 10^(-p0)}{x1}$ ], {x1}][[1]]; h1 = p - p1;
  p01 = p0 -  $\frac{2.04 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; a1h1 = x1 /. Solve[p01 == -Log[10,  $\frac{(a1 - x1) + 10^(-p0)}{x1}$ ], {x1}][[1]]; a1h1 = a1 - a1h1;
  p01 = p0 -  $\frac{2 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; h1 = x1 /. Solve[p01 == -Log[10,  $\frac{(a - x1) + 10^(-p0)}{x1}$ ], {x1}][[1]]; x1 = h1;
  h1 = 10^(-p0) / x1 + 0.5 (h1 + h1 -  $\frac{p0}{h1}$ ); h1 = 3^2 a1h1 - 2^2 a1h1 - 2^2 x1 - h1;
  h1 = h1 - 3 a1h1 - 2 a1h1 -  $\frac{p0}{h1}$ ; PT = x1;
  . (6)
Print["H04 = ", h1, " H04 = ", p1, " h = ", h1];
Print[" A13 = ", a1h1, " A1 2 = ", a1h1];
Print[" H04 = ", h1, " H04 = ", a1, " h = ", h1];

H04 = 0.0031118 H04 = 0.0027888 h = 0.118742
A13 = 0.000094931 A1 2 = 2.33623 + 10^(-8)
H04 = 0.0716236 H04 = 0.0223763 h = 1.37656 + 10^(-14)

"Matriz H13 producto t=240"
Clear[p, q, p1, q1, p0, q0, p00, q00, p1, q1, p01, q01, p01, q01, p1, q1, h1, x1, x1, x1, x1, x1, x1];
h1 = x1 /. Solve[p1 == -Log[10,  $\frac{(a1 - x1) + 10^(-p0)}{x1}$ ], {x1}][[1]]; x1 = h1;
p = 0.0064; a1 = 0.0001; a = 0.1050; p1 = 0.989770032;
p0 = 14; q0 = 10^(-14); p00 = 2.16; q00 = 10^(-2.16); p01 = 5; q01 = 10^(-5); p0 = 1.99; q0 = 10^(-1.99); PT = 0;
Do[
  p01 = p0 -  $\frac{2 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; p1 = x1 /. Solve[p01 == -Log[10,  $\frac{(p - x1) + 10^(-p0)}{x1}$ ], {x1}][[1]]; h1 = p - p1;
  p01 = p0 -  $\frac{2.04 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; a1h1 = x1 /. Solve[p01 == -Log[10,  $\frac{(a1 - x1) + 10^(-p0)}{x1}$ ], {x1}][[1]]; a1h1 = a1 - a1h1;
  p01 = p0 -  $\frac{2 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; h1 = x1 /. Solve[p01 == -Log[10,  $\frac{(a - x1) + 10^(-p0)}{x1}$ ], {x1}][[1]]; x1 = h1;
  h1 = 10^(-p0) / x1 + 0.5 (h1 + h1 -  $\frac{p0}{h1}$ ); h1 = 3^2 a1h1 - 2^2 a1h1 - 2^2 x1 - h1;
  h1 = h1 - 3 a1h1 - 2 a1h1 -  $\frac{p0}{h1}$ ; PT = x1;
  . (6)
Print["H04 = ", h1, " H04 = ", p1, " h = ", h1];
Print[" A13 = ", a1h1, " A1 2 = ", a1h1];
Print[" H04 = ", h1, " H04 = ", a1, " h = ", h1];

H04 = 0.00039336 H04 = 0.0003464 h = 0.123593
A13 = 0.000099719 A1 2 = 2.94629 + 10^(-8)
H04 = 0.0116124 H04 = 0.020974 h = 2.94629 + 10^(-14)

"Matriz H13 producto t=360"
Clear[p, q, p1, q1, p0, q0, p00, q00, p1, q1, p01, q01, p01, q01, p1, q1, h1, x1, x1, x1, x1, x1, x1];
h1 = x1 /. Solve[p1 == -Log[10,  $\frac{(a1 - x1) + 10^(-p0)}{x1}$ ], {x1}][[1]]; x1 = h1;
p = 0.0096; a1 = 0.0001; a = 0.1159; p1 = 0.989974073;
p0 = 14; q0 = 10^(-14); p00 = 2.16; q00 = 10^(-2.16); p01 = 5; q01 = 10^(-5); p0 = 1.99; q0 = 10^(-1.99); PT = 0;
Do[
  p01 = p0 -  $\frac{2 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; p1 = x1 /. Solve[p01 == -Log[10,  $\frac{(p - x1) + 10^(-p0)}{x1}$ ], {x1}][[1]]; h1 = p - p1;
  p01 = p0 -  $\frac{2.04 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; a1h1 = x1 /. Solve[p01 == -Log[10,  $\frac{(a1 - x1) + 10^(-p0)}{x1}$ ], {x1}][[1]]; a1h1 = a1 - a1h1;
  p01 = p0 -  $\frac{2 PT^{0.5}}{1 + PT^{0.5}}$ ; h1 = x1 /. Solve[p01 == -Log[10,  $\frac{(a - x1) + 10^(-p0)}{x1}$ ], {x1}][[1]]; x1 = h1;
  h1 = 10^(-p0) / x1 + 0.5 (h1 + h1 -  $\frac{p0}{h1}$ ); h1 = 3^2 a1h1 - 2^2 a1h1 - 2^2 x1 - h1;
  h1 = h1 - 3 a1h1 - 2 a1h1 -  $\frac{p0}{h1}$ ; PT = x1;
  . (6)
Print["H04 = ", h1, " H04 = ", p1, " h = ", h1];
Print[" A13 = ", a1h1, " A1 2 = ", a1h1];
Print[" H04 = ", h1, " H04 = ", a1, " h = ", h1];

H04 = 0.00006043 H04 = 0.00076294 h = 0.14143
A13 = 0.000099726 A1 2 = 2.76184 + 10^(-8)
H04 = 0.0000842 H04 = 0.0201131 h = 2.76184 + 10^(-14)

```

```

**Matriz H16 elemento 5-07**
Clear[p, a1, a, p0, p0w, K0, p0p, Kp, p0d1, Kd1, p0b, K0, FT, p0p1, p0d11, p0b1, p1, Kp1, b1, r01, a1b1, m01b1, a1b1,
    h01, r01, a1, r1, K0, m01];
p = 0.4751; a1 = 0.2081; a = 0.1401; p0 = 1.1431303074;
p0w = 14; K0 = 10^(1-14); p0p = 2.14; Kp = 10^(1-2.14); p0d1 = 5; Kd1 = 10^(1-5); p0b = 1.99; Kb = 10^(1-1.99); FT = 0;
Do[
    p0p1 = p0p -  $\frac{p0^2}{1 - p0^2}$  / (a + r01); Solve[p0p1 = -Log[10,  $\frac{(p - r01) + 10^a(1 - p0)}{r01}$ ], {r01}][[1]][[1]] / Kp = p - p0;
    p0d11 = p0d1 -  $\frac{2.04 p0^{2.04}}{1 - p0^{2.04}}$  / (a1b1 + m01b1); Solve[p0d11 = -Log[10,  $\frac{(a1 - m01b1) + 10^{a1}(1 - p0)}{m01b1}$ ], {m01b1}][[1]][[1]] / a1b1 = a1 - a1b1;
    p0b1 = p0b -  $\frac{2 p0^{2.04}}{1 - p0^{2.04}}$  / (h01 + r01); Solve[p0b1 = -Log[10,  $\frac{(a - r01) + 10^a(1 - p0)}{r01}$ ], {r01}][[1]][[1]] / a1 = a - h01;
    h1 = 10^a / (p0); r1 = 0.5 (Kp + h1 +  $\frac{Kp}{h1} + 3^2 a1b1 + 2^2 a1b1 + 2^2 a1 + h01$ );
    K1 = h1 + 3 a1b1 + 2 a1b1 - Kp -  $\frac{Kp}{h1} - 2 a1 - h01$ ; FT = r1;
    (*6*)
Print["H10A = ", Kp1, " H10B = ", p1, " K0 = ", h1];
Print[" A1b = ", a1b1, " A1 2 = ", a1b1];
Print[" H0A = ", h01, " K0A = ", a1, " K0 = ", K0];

H10A = 1.17412 H10B = 0.27111 K0 = 0.0488442
A1b = 0.103910 A1 2 = 0.103910442
H0A = 0.101122 H0B = 0.174471 K0 = 0.101122^10

```

```

**Matriz H16 elemento 5-107**
Clear[p, a1, a, p0, p0w, K0, p0p, Kp, p0d1, Kd1, p0b, K0, FT, p0p1, p0d11, p0b1, p1, Kp1, b1, r01, a1b1, m01b1, a1b1,
    h01, r01, a1, r1, K0, m01];
p = 0.4751; a1 = 0.192; a = 0.1281; p0 = 1.2096290314;
p0w = 14; K0 = 10^(1-14); p0p = 2.14; Kp = 10^(1-2.14); p0d1 = 5; Kd1 = 10^(1-5); p0b = 1.99; Kb = 10^(1-1.99); FT = 0;
Do[
    p0p1 = p0p -  $\frac{p0^2}{1 - p0^2}$  / (a + r01); Solve[p0p1 = -Log[10,  $\frac{(p - r01) + 10^a(1 - p0)}{r01}$ ], {r01}][[1]][[1]] / Kp = p - p0;
    p0d11 = p0d1 -  $\frac{2.04 p0^{2.04}}{1 - p0^{2.04}}$  / (a1b1 + m01b1); Solve[p0d11 = -Log[10,  $\frac{(a1 - m01b1) + 10^{a1}(1 - p0)}{m01b1}$ ], {m01b1}][[1]][[1]] / a1b1 = a1 - a1b1;
    p0b1 = p0b -  $\frac{2 p0^{2.04}}{1 - p0^{2.04}}$  / (h01 + r01); Solve[p0b1 = -Log[10,  $\frac{(a - r01) + 10^a(1 - p0)}{r01}$ ], {r01}][[1]][[1]] / a1 = a - h01;
    h1 = 10^a / (p0); r1 = 0.5 (Kp + h1 +  $\frac{Kp}{h1} + 3^2 a1b1 + 2^2 a1b1 + 2^2 a1 + h01$ );
    K1 = h1 + 3 a1b1 + 2 a1b1 - Kp -  $\frac{Kp}{h1} - 2 a1 - h01$ ; FT = r1;
    (*6*)
Print["H10A = ", Kp1, " H10B = ", p1, " K0 = ", h1];
Print[" A1b = ", a1b1, " A1 2 = ", a1b1];
Print[" H0A = ", h01, " K0A = ", a1, " K0 = ", K0];

H10A = 1.19202 H10B = 0.19103 K0 = 0.0488442
A1b = 0.101107 A1 2 = 0.101107
H0A = 0.103943 H0B = 0.174493 K0 = 0.103943^10

```

```

**Matriz H16 elemento 5-140**
Clear[p, a1, a, p0, p0w, K0, p0p, Kp, p0d1, Kd1, p0b, K0, FT, p0p1, p0d11, p0b1, p1, Kp1, b1, r01, a1b1, m01b1, a1b1,
    h01, r01, a1, r1, K0, m01];
p = 0.4751; a1 = 0.201; a = 0.1165; p0 = 1.2540579214;
p0w = 14; K0 = 10^(1-14); p0p = 2.14; Kp = 10^(1-2.14); p0d1 = 5; Kd1 = 10^(1-5); p0b = 1.99; Kb = 10^(1-1.99); FT = 0;
Do[
    p0p1 = p0p -  $\frac{p0^2}{1 - p0^2}$  / (a + r01); Solve[p0p1 = -Log[10,  $\frac{(p - r01) + 10^a(1 - p0)}{r01}$ ], {r01}][[1]][[1]] / Kp = p - p0;
    p0d11 = p0d1 -  $\frac{2.04 p0^{2.04}}{1 - p0^{2.04}}$  / (a1b1 + m01b1); Solve[p0d11 = -Log[10,  $\frac{(a1 - m01b1) + 10^{a1}(1 - p0)}{m01b1}$ ], {m01b1}][[1]][[1]] / a1b1 = a1 - a1b1;
    p0b1 = p0b -  $\frac{2 p0^{2.04}}{1 - p0^{2.04}}$  / (h01 + r01); Solve[p0b1 = -Log[10,  $\frac{(a - r01) + 10^a(1 - p0)}{r01}$ ], {r01}][[1]][[1]] / a1 = a - h01;
    h1 = 10^a / (p0); r1 = 0.5 (Kp + h1 +  $\frac{Kp}{h1} + 3^2 a1b1 + 2^2 a1b1 + 2^2 a1 + h01$ );
    K1 = h1 + 3 a1b1 + 2 a1b1 - Kp -  $\frac{Kp}{h1} - 2 a1 - h01$ ; FT = r1;
    (*6*)
Print["H10A = ", Kp1, " H10B = ", p1, " K0 = ", h1];
Print[" A1b = ", a1b1, " A1 2 = ", a1b1];
Print[" H0A = ", h01, " K0A = ", a1, " K0 = ", K0];

H10A = 1.11642 H10B = 0.11643 K0 = 0.1039437
A1b = 0.101104 A1 2 = 0.1011037
H0A = 0.103943 H0B = 0.174493 K0 = 0.103943^10

```

```

**Matriz H16 elemento 5-160**
Clear[p, a1, a, p0, p0w, K0, p0p, Kp, p0d1, Kd1, p0b, K0, FT, p0p1, p0d11, p0b1, p1, Kp1, b1, r01, a1b1, m01b1, a1b1,
    h01, r01, a1, r1, K0, m01];
p = 0.4751; a1 = 0.2002; a = 0.1101; p0 = 1.2914182712;
p0w = 14; K0 = 10^(1-14); p0p = 2.14; Kp = 10^(1-2.14); p0d1 = 5; Kd1 = 10^(1-5); p0b = 1.99; Kb = 10^(1-1.99); FT = 0;
Do[
    p0p1 = p0p -  $\frac{p0^2}{1 - p0^2}$  / (a + r01); Solve[p0p1 = -Log[10,  $\frac{(p - r01) + 10^a(1 - p0)}{r01}$ ], {r01}][[1]][[1]] / Kp = p - p0;
    p0d11 = p0d1 -  $\frac{2.04 p0^{2.04}}{1 - p0^{2.04}}$  / (a1b1 + m01b1); Solve[p0d11 = -Log[10,  $\frac{(a1 - m01b1) + 10^{a1}(1 - p0)}{m01b1}$ ], {m01b1}][[1]][[1]] / a1b1 = a1 - a1b1;
    p0b1 = p0b -  $\frac{2 p0^{2.04}}{1 - p0^{2.04}}$  / (h01 + r01); Solve[p0b1 = -Log[10,  $\frac{(a - r01) + 10^a(1 - p0)}{r01}$ ], {r01}][[1]][[1]] / a1 = a - h01;
    h1 = 10^a / (p0); r1 = 0.5 (Kp + h1 +  $\frac{Kp}{h1} + 3^2 a1b1 + 2^2 a1b1 + 2^2 a1 + h01$ );
    K1 = h1 + 3 a1b1 + 2 a1b1 - Kp -  $\frac{Kp}{h1} - 2 a1 - h01$ ; FT = r1;
    (*6*)
Print["H10A = ", Kp1, " H10B = ", p1, " K0 = ", h1];
Print[" A1b = ", a1b1, " A1 2 = ", a1b1];
Print[" H0A = ", h01, " K0A = ", a1, " K0 = ", K0];

H10A = 1.11010 H10B = 0.110107 K0 = 0.1011119
A1b = 0.1011746 A1 2 = 0.1011244
H0A = 0.103943 H0B = 0.174493 K0 = 0.103943^10

```

```

**M14 Electrodo t=0**
Clear[p, qf, pW, W, pQ, K, FT, pKd, s, h, h1, s1, s2, E]
s = 0.0007; p1 = 0.36715321; pW = 14; W = 10^(-14); pQ = 1.99; K = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKd = pQ -  $\frac{2 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$ ;
  h1 = s - h; Solve[pKd = -Log[10,  $\frac{(s - h1) + 10^s(-pKd)}{h1}$ ], {h1}][[1]];
  s1 = s - h1;
  h1 = 10^s(-pKd);
  s1 = 0.5 (h1 + 2^2 s1 +  $\frac{W}{h1}$ );
  W = h1 - h1 - 2 s1  $\frac{W}{h1}$ ;
  FT = s1;
  {s1}
Print["E04 = ", h1, " E04 = ", s1, " E = ", h, " E04 = ", h1 - s1, " p1 = ", p1, " W = ", W];

E04 = 0.04551 E04 = 0.011419 S = 0.10742 E204 = 0.007 pW = 1.4412 E = 1.0517*10^10

**Newton E04 producto t=120**
Clear[p, s, p1, pW, W, pQ, K, FT, pKd, s, h, h1, s1, s2, E]
h1, s1, s2, E, FT, h1, s1, s2;
p = 0.0007; s1 = 0.0001; s = 0.0009; p1 = 0.36715321;
pW = 14; W = 10^(-14); pQ = 2.14; K = 10^(-2.14); pKd = 5; Kd = 10^(-5); pW = 1.99; K = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKd = pQ -  $\frac{2 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$ ; p = s1 /. Solve[pKd = -Log[10,  $\frac{(s - h1) + 10^s(-pKd)}{h1}$ ], {h1}][[1]]; h1 = p - p1;
  pKd1 = pKd -  $\frac{2.04 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$ ; s1 = s1 /. Solve[pKd1 = -Log[10,  $\frac{(s1 - s1) + 10^s(-pKd)}{s1}$ ], {s1}][[1]]; s1 = s1 - s1;
  pKd = pQ -  $\frac{2 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$ ; h1 = s1 /. Solve[pKd = -Log[10,  $\frac{(s - h1) + 10^s(-pKd)}{h1}$ ], {h1}][[1]]; s1 = s - h1;
  h1 = 10^s(-pKd) + s1 + 0.5 (h1 +  $\frac{W}{h1}$  + 2^2 s1 + 2^2 s1 + 2^2 s1 + h1);
  W = h1 - h1 - 2 s1  $\frac{W}{h1}$ ;
  {s1}
Print["E04 = ", h1, " E04 = ", p1, " E = ", h1];
Print[" s1 = ", s1, " s2 = ", s2];
Print[" E04 = ", h1, " E04 = ", s1, " E = ", E];

E04 = 0.0014601 E04 = 0.0127123 S = 0.11274
s1 = 0.000099498 s2 = 0.0487*10^8
E04 = 0.071524 E04 = 0.022794 E = 2.76309*10^11

**Newton E04 producto t=240**
Clear[p, s, p1, pW, W, pQ, K, FT, pKd, s, h, h1, s1, s2, E]
h1, s1, s2, E, FT, h1, s1, s2;
p = 0.0007; s1 = 0.0001; s = 0.0023; p1 = 0.36715321;
pW = 14; W = 10^(-14); pQ = 2.14; K = 10^(-2.14); pKd = 5; Kd = 10^(-5); pW = 1.99; K = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKd = pQ -  $\frac{2 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$ ; p = s1 /. Solve[pKd = -Log[10,  $\frac{(s - h1) + 10^s(-pKd)}{h1}$ ], {h1}][[1]]; h1 = p - p1;
  pKd1 = pKd -  $\frac{2.04 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$ ; s1 = s1 /. Solve[pKd1 = -Log[10,  $\frac{(s1 - s1) + 10^s(-pKd)}{s1}$ ], {s1}][[1]]; s1 = s1 - s1;
  pKd = pQ -  $\frac{2 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$ ; h1 = s1 /. Solve[pKd = -Log[10,  $\frac{(s - h1) + 10^s(-pKd)}{h1}$ ], {h1}][[1]]; s1 = s - h1;
  h1 = 10^s(-pKd) + s1 + 0.5 (h1 +  $\frac{W}{h1}$  + 2^2 s1 + 2^2 s1 + 2^2 s1 + h1);
  W = h1 - h1 - 2 s1  $\frac{W}{h1}$ ;
  {s1}
Print["E04 = ", h1, " E04 = ", p1, " E = ", h1];
Print[" s1 = ", s1, " s2 = ", s2];
Print[" E04 = ", h1, " E04 = ", s1, " E = ", E];

E04 = 0.0004401 E04 = 0.0141183 S = 0.117142
s1 = 0.000099719 s2 = 0.0474*10^8
E04 = 0.017349 E04 = 0.024161 E = 2.19414*10^11

**Newton E04 producto t=360**
Clear[p, s, p1, pW, W, pQ, K, FT, pKd, s, h, h1, s1, s2, E]
h1, s1, s2, E, FT, h1, s1, s2;
p = 0.0007; s1 = 0.0001; s = 0.0033; p1 = 0.36715321;
pW = 14; W = 10^(-14); pQ = 2.14; K = 10^(-2.14); pKd = 5; Kd = 10^(-5); pW = 1.99; K = 10^(-1.99); FT = 0;
Do[
  pKd = pQ -  $\frac{2 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$ ; p = s1 /. Solve[pKd = -Log[10,  $\frac{(s - h1) + 10^s(-pKd)}{h1}$ ], {h1}][[1]]; h1 = p - p1;
  pKd1 = pKd -  $\frac{2.04 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$ ; s1 = s1 /. Solve[pKd1 = -Log[10,  $\frac{(s1 - s1) + 10^s(-pKd)}{s1}$ ], {s1}][[1]]; s1 = s1 - s1;
  pKd = pQ -  $\frac{2 p1^2 s}{1 + p1^2 s}$ ; h1 = s1 /. Solve[pKd = -Log[10,  $\frac{(s - h1) + 10^s(-pKd)}{h1}$ ], {h1}][[1]]; s1 = s - h1;
  h1 = 10^s(-pKd) + s1 + 0.5 (h1 +  $\frac{W}{h1}$  + 2^2 s1 + 2^2 s1 + 2^2 s1 + h1);
  W = h1 - h1 - 2 s1  $\frac{W}{h1}$ ;
  {s1}
Print["E04 = ", h1, " E04 = ", p1, " E = ", h1];
Print[" s1 = ", s1, " s2 = ", s2];
Print[" E04 = ", h1, " E04 = ", s1, " E = ", E];

E04 = 0.0004221 E04 = 0.0143179 S = 0.149113
s1 = 0.000099732 s2 = 0.0712*10^8
E04 = 0.017341 E04 = 0.024672 E = 0.0148*10^11

```


ANEXO 2:

Modelización del rechazo de $H_2PO_4^-$ de la membrana MPF-34

A2.1 Ajuste del rechazo de $H_2PO_4^-$ a una ecuación de tipo potencial

Recordando la forma de la ecuación potencial, se tiene:

$$[Rechazo\ de\ H_2PO_4^-] = constante \cdot [variable_1]^{\alpha_1} \cdot [variable_2]^{\alpha_2} \cdot \dots$$

A2.1

linealizando esta expresión se obtiene:

$$[\ln\ Rechazo\ de\ H_2PO_4^-] = \ln\ c + \alpha_1 \cdot [\ln\ variable_1] + \alpha_2 \cdot [\ln\ variable_2] + \dots \quad A2.2$$

La tabla A2.1 muestra los datos a partir de las cuales se realizó el análisis de correlación a través de ecuaciones linealizadas de tipo potencial. A continuación las tablas A2.2 a A2.8 reflejan los resultados de las regresiones.

Tabla A2.1: Datos de entrada para el análisis del rechazo de $H_2PO_4^-$ de membrana MPF-34 mediante ajuste lineal de tipo potencial

Muestra	$\ln[R_{H_2PO_4^-}]$	$\ln x_1$ $x_1 = \Sigma \text{Aniones} \cdot \text{carga}$	$\ln x_2$ $x_2 = H^+$	$\ln x_3$ $x_3 = H_3PO_4$	$\ln x_4$ $x_4 = H_2PO_4^-$	$\ln x_5$ $x_5 = \text{Resto aniones} \cdot \text{carga}$	$\ln x_6$ $x_6 = Al^{3+} \cdot \text{carga}$	$\ln x_7$ $x_7 = \Sigma \text{Cationes} \cdot \text{carga}$
MPF34-1	-1,853	-4,906	-4,907	-5,022	-4,906	-8,112	-7,013	-4,907
MPF34-2	-2,539	-2,336	-2,336	-0,244	-2,336	-8,112	-7,013	-2,336
MPF34-3	-0,385	-2,111	-4,329	-3,541	-3,441	2,419	-2,229	-2,114
MPF34-4	-0,382	-1,122	-1,658	-1,237	-3,622	1,208	-2,003	-1,122
MPF34-5	-0,327	-1,014	-3,730	-2,349	-2,544	1,259	-1,085	-1,017
MPF34-6	-0,346	-1,535	-2,771	-1,381	-2,679	1,918	-1,878	-1,535
MPF34-7	-0,364	-1,591	-2,816	-1,455	-2,725	1,979	-1,939	-1,591
MPF34-8	-0,252	-0,573	-2,427	-0,307	-1,656	0,986	-0,744	-0,574
MPF34-9	-0,275	-1,287	-2,104	-1,116	-3,037	1,478	-1,871	-1,287
MPF34-10	-0,255	-1,441	-2,987	-1,019	-2,074	2,199	-1,682	-1,442
MPF34-11	-0,250	-1,397	-3,026	-1,008	-2,009	2,178	-1,616	-1,397
MPF34-12	-0,230	-1,307	-3,048	-0,948	-1,899	2,113	-1,501	-1,308
MPF34-13	-0,217	-1,228	-3,089	-0,914	-1,799	2,060	-1,398	-1,229
MPF34-14	-0,192	-1,084	-3,170	-0,860	-1,619	1,966	-1,218	-1,085
MPF34-15	-0,173	-0,966	-3,229	-0,814	-1,477	1,882	-1,078	-0,968
MPF34-16	-0,136	-1,052	-2,679	-0,859	-2,101	1,484	-1,272	-1,053
MPF34-17	-0,121	-0,927	-2,703	-0,759	-1,937	1,380	-1,113	-0,927
MPF34-18	-0,108	-0,830	-2,744	-0,689	-1,795	1,309	-0,990	-0,830
MPF34-19	-0,093	-0,676	-2,766	-0,569	-1,605	1,178	-0,809	-0,677
MPF34-20	-0,061	-0,310	-2,998	-0,416	-1,109	0,908	-0,383	-0,312
MPF34-21	-0,050	-0,050	-3,123	-0,282	-0,774	0,713	-0,100	-0,052

Tabla A2.2: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de $H_2PO_4^-$ para las variables x_1 a x_7 de la tabla A2.1

<i>Estadísticas de la regresión</i>										
Coeficiente de correlación múltiple		0,9972								
Coeficiente de determinación R ²		0,9943								
R ² ajustado		0,9913								
Error típico		0,0572								
Observaciones		21								

ANÁLISIS DE VARIANZA										
			Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F			
Regresión			7	7,454	1,065	325,319	1,5E-13			
Residuos			13	0,043	0,003					
Total			20	7,497						

			Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%
Intercepción	In C		8,725	9,219	0,946	0,361	-11,191	28,640	-3,722	21,172
Variable X 1	ΣAniones*carga	α_1	117,242	140,838	0,832	0,420	-187,019	421,504	-72,913	307,397
Variable X 2	H+	α_2	2,559	2,571	0,996	0,338	-2,994	8,113	-0,912	6,030
Variable X 3	H3PO4	α_3	-2,320	2,643	-0,878	0,396	-8,031	3,390	-5,889	1,249
Variable X 4	H2PO4-	α_4	2,308	2,558	0,902	0,383	-3,219	7,835	-1,146	5,763
Variable X 5	Resto aniones*carga	α_5	0,105	0,090	1,168	0,264	-0,089	0,298	-0,016	0,226
Variable X 6	Al3+*carga	α_6	0,203	0,333	0,611	0,552	-0,515	0,922	-0,246	0,652
Variable X 7	ΣCationes*carga	α_7	-118,015	140,963	-0,837	0,418	-422,547	186,517	-308,339	72,309

Tabla A2.3: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de $H_2PO_4^-$ para las variables x_2 , x_4 y x_6 de la tabla A2.1

<i>Estadísticas de la regresión</i>										
Coeficiente de correlación múltiple		0,9858								
Coeficiente de determinación R ²		0,9718								
R ² ajustado		0,9668								
Error típico		0,1115								
Observaciones		21								

ANÁLISIS DE VARIANZA										
			Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F			
Regresión			3	7,286	2,429	195,383	2,27E-13			
Residuos			17	0,211	0,012					
Total			20	7,497						

			Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%
Intercepción	In C		-0,157	0,115	-1,363	0,191	-0,401	0,086	-0,311	-0,003
Variable X 2	H+	α_2	-0,040	0,038	-1,063	0,303	-0,120	0,040	-0,091	0,010
Variable X 4	H2PO4-	α_4	-0,154	0,036	-4,214	0,001	-0,231	-0,077	-0,202	-0,105
Variable X 6	Al3+*carga	α_6	0,387	0,019	20,749	0,000	0,348	0,427	0,362	0,412

Tabla A2.4: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de H_2PO_4^- para las variables x_2 y x_6 de la tabla A2.1

<i>Estadísticas de la regresión</i>										
Coeficiente de correlación múltiple		0,9708								
Coeficiente de determinación R ²		0,9424								
R ² ajustado		0,9360								
Error típico		0,1549								
Observaciones		21								

ANÁLISIS DE VARIANZA										
			Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F			
Regresión			2	7,065	3,532	147,166	7,01E-12			
Residuos			18	0,432	0,024					
Total			20	7,497						

			Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%
Intercepción		ln C	0,002	0,151	0,011	0,992	-0,317	0,320	-0,200	0,203
Variable X 2	H+	α_2	-0,072	0,052	-1,392	0,181	-0,180	0,037	-0,140	-0,003
Variable X 6	Al3+ carga	α_6	0,337	0,020	16,803	0,000	0,295	0,380	0,311	0,364

Tabla A2.5: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de H_2PO_4^- para las variables x_4 y x_6 de la tabla A2.1

<i>Estadísticas de la regresión</i>										
Coeficiente de correlación múltiple		0,9849								
Coeficiente de determinación R ²		0,9699								
R ² ajustado		0,9666								
Error típico		0,1119								
Observaciones		21								

ANÁLISIS DE VARIANZA										
			Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F			
Regresión			2	7,272	3,636	290,402	2E-14			
Residuos			18	0,225	0,013					
Total			20	7,497						

			Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%
Intercepción		ln C	-0,058	0,068	-0,853	0,405	-0,200	0,084	-0,148	0,032
Variable X 4	H ₂ PO ₄ ⁻	α_4	-0,161	0,036	-4,497	0,000	-0,237	-0,086	-0,209	-0,114
Variable X 6	Al3+ carga	α_6	0,385	0,019	20,661	0,000	0,346	0,425	0,361	0,410

Tabla A2.6: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de $H_2PO_4^-$ para las variables x_2 y x_4 de la tabla A2.1

<i>Estadísticas de la regresión</i>										
Coeficiente de correlación múltiple		0,5080								
Coeficiente de determinación R ²		0,2580								
R ² ajustado		0,1756								
Error típico		0,5559								
Observaciones		21								

ANÁLISIS DE VARIANZA										
		Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F				
Regresión		2	1,934	0,967	3,130	0,068145				
Residuos		18	5,562	0,309						
Total		20	7,497							

		Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%	
Intercepción		ln C	0,406	0,559	0,726	0,477	-0,769	1,580	-0,338	1,150
Variable X 2	H+	α_2	0,029	0,188	0,153	0,880	-0,366	0,424	-0,221	0,279
Variable X 4	H ₂ PO ₄ ⁻	α_4	0,325	0,141	2,309	0,033	0,029	0,621	0,138	0,512

Tabla A2.7: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de $H_2PO_4^-$ para la variable x_4 de la tabla A2.1

<i>Estadísticas de la regresión</i>										
Coeficiente de correlación múltiple		0,5070								
Coeficiente de determinación R ²		0,2571								
R ² ajustado		0,2180								
Error típico		0,5414								
Observaciones		21								

ANÁLISIS DE VARIANZA										
		Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F				
Regresión		1	1,927	1,927	6,574	0,018984				
Residuos		19	5,570	0,293						
Total		20	7,497							

		Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%	
Intercepción		ln C	0,336	0,314	1,070	0,298	-0,321	0,993	-0,081	0,753
Variable X 4	H ₂ PO ₄ ⁻	α_4	0,332	0,130	2,564	0,019	0,061	0,603	0,160	0,504

Tabla A2.8: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de H_2PO_4^- para la variable x_6 de la tabla A2.1

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0,9676
Coefficiente de determinación R^2	0,9362
R^2 ajustado	0,9328
Error típico	0,1587
Observaciones	21

ANÁLISIS DE VARIANZA

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	7,018	7,018	278,660	8,27E-13
Residuos	19	0,479	0,025		
Total	20	7,497			

		Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%
Intercepción	ln C	0,201	0,050	3,990	0,001	0,096	0,306	0,134	0,268
Variable X 6	Al^{3+} carga α_6	0,330	0,020	16,693	0,000	0,288	0,371	0,303	0,356

Finalmente, en la tabla A2.9 pueden verse los rechazos calculados a partir de las ecuaciones potenciales dadas por el análisis de correlación y los valores observados del rechazo con las variables utilizadas en el cálculo (variables expresadas en mol/L). Al pie de la tabla se ha incluido la sumatoria de errores absolutos entre el valor observado y el calculado.

Tabla A2.9: Rechazos calculados de $H_2PO_4^-$ a partir del análisis de correlación de la membrana MPF-34 de tipo potencial

	R $H_2PO_4^-$ observado	x ₂	x ₄	x ₆	R $H_2PO_4^-$ calculado	R $H_2PO_4^-$ calculado	R $H_2PO_4^-$ calculado	R $H_2PO_4^-$ calculado	R $H_2PO_4^-$ calculado	R $H_2PO_4^-$ calculado	
Muestra	%	$x_2 = H^+$	$x_4 = H_2PO_4^-$	$x_6 = Al^{3++}$ carga	$x_2 - x_4 - x_6$	$x_2 - x_4$	$x_2 - x_6$	$x_4 - x_6$	x_6	x_4	
MPF34-1	15,7%	0,007	0,007	0,001	14,6%	26,4%	13,4%	14,0%	12,1%	27,4%	
MPF34-2	7,9%	0,097	0,097	0,001	8,9%	65,6%	11,1%	9,2%	12,1%	64,4%	
MPF34-3	68,1%	0,013	0,032	0,108	72,8%	43,3%	64,4%	69,7%	58,7%	44,6%	
MPF34-4	68,2%	0,191	0,027	0,135	73,4%	44,1%	57,4%	78,3%	63,2%	42,0%	
MPF34-5	72,1%	0,024	0,079	0,338	96,4%	58,9%	90,8%	93,7%	85,5%	60,1%	
MPF34-6	70,7%	0,063	0,069	0,153	69,7%	58,0%	64,8%	70,5%	65,8%	57,4%	
MPF34-7	69,5%	0,060	0,066	0,144	68,7%	57,1%	63,7%	69,4%	64,5%	56,6%	
MPF34-8	77,7%	0,088	0,191	0,475	91,1%	81,7%	92,7%	92,6%	95,7%	80,7%	
MPF34-9	76,0%	0,122	0,048	0,154	71,9%	52,6%	62,0%	74,9%	66,0%	51,0%	
MPF34-10	77,5%	0,050	0,126	0,186	69,1%	70,1%	70,3%	69,0%	70,2%	70,2%	
MPF34-11	77,9%	0,049	0,134	0,199	70,3%	71,6%	72,1%	70,0%	71,8%	71,8%	
MPF34-12	79,4%	0,047	0,150	0,223	72,3%	74,1%	75,1%	71,9%	74,6%	74,5%	
MPF34-13	80,5%	0,046	0,165	0,247	74,3%	76,5%	78,0%	73,6%	77,1%	76,9%	
MPF34-14	82,5%	0,042	0,198	0,296	77,7%	80,9%	83,4%	76,7%	81,8%	81,7%	
MPF34-15	84,1%	0,040	0,228	0,340	80,5%	84,6%	87,8%	79,1%	85,7%	85,6%	
MPF34-16	87,3%	0,069	0,122	0,280	80,3%	70,2%	79,0%	81,1%	80,4%	69,6%	
MPF34-17	88,6%	0,067	0,144	0,329	83,4%	74,0%	83,5%	84,0%	84,7%	73,5%	
MPF34-18	89,8%	0,064	0,166	0,372	85,7%	77,4%	87,3%	86,1%	88,2%	77,1%	
MPF34-19	91,2%	0,063	0,201	0,445	89,4%	82,2%	93,0%	89,5%	93,7%	82,1%	
MPF34-20	94,1%	0,050	0,330	0,682	98,6%	96,0%	109,1%	97,4%	107,8%	96,8%	
MPF34-21	95,1%	0,044	0,461	0,905	105,0%	106,6%	121,2%	102,9%	118,3%	108,2%	
					Error abs.	1,76	10,67	2,51	1,77	2,35	4,85

A2.2 Ajuste del rechazo de H_2PO_4^- a una ecuación de tipo logarítmica

Recordando la forma de la ecuación logarítmica, se tiene:

$$[\text{Rechazo de } \text{H}_2\text{PO}_4^-] = \text{constante} + \alpha_1 \cdot [\ln \text{variable}_1] + \alpha_2 \cdot [\ln \text{variable}_2] \dots \quad \text{A2.3}$$

La tabla A2.10 muestra los datos a partir de los cuales se realizó el análisis de correlaciones a través de ecuaciones logarítmicas linealizadas. A continuación las tablas A2.11 a A2.19 reflejan los resultados de las regresiones.

Tabla A2.10: Datos de entrada para el análisis del rechazo de H_2PO_4^- de membrana MPF-34 mediante ajuste lineal de tipo logarítmico

	R H_2PO_4^-	ln x_1	ln x_2	ln x_3	ln x_4	ln x_5	ln x_6	ln x_7
Muestra		$x_1 = \Sigma \text{Aniones}^* \text{carga}$	$x_2 = \text{H}^+$	$x_3 = \text{H}_3\text{PO}_4$	$x_4 = \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$x_5 = \text{Resto aniones}^* \text{carga}$	$x_6 = \text{Al}^{3+} \text{carga}$	$x_7 = \Sigma \text{Cationes}^* \text{carga}$
MPF34-1	15,7%	-4,906	-4,907	-5,022	-4,906	-8,112	-7,013	-4,907
MPF34-2	7,9%	-2,336	-2,336	-0,244	-2,336	-8,112	-7,013	-2,336
MPF34-3	68,1%	-2,111	-4,329	-3,541	-3,441	2,419	-2,229	-2,114
MPF34-4	68,2%	-1,122	-1,658	-1,237	-3,622	1,208	-2,003	-1,122
MPF34-5	72,1%	-1,014	-3,730	-2,349	-2,544	1,259	-1,085	-1,017
MPF34-6	70,7%	-1,535	-2,771	-1,381	-2,679	1,918	-1,878	-1,535
MPF34-7	69,5%	-1,591	-2,816	-1,455	-2,725	1,979	-1,939	-1,591
MPF34-8	77,7%	-0,573	-2,427	-0,307	-1,656	0,986	-0,744	-0,574
MPF34-9	76,0%	-1,287	-2,104	-1,116	-3,037	1,478	-1,871	-1,287
MPF34-10	77,5%	-1,441	-2,987	-1,019	-2,074	2,199	-1,682	-1,442
MPF34-11	77,9%	-1,397	-3,026	-1,008	-2,009	2,178	-1,616	-1,397
MPF34-12	79,4%	-1,307	-3,048	-0,948	-1,899	2,113	-1,501	-1,308
MPF34-13	80,5%	-1,228	-3,089	-0,914	-1,799	2,060	-1,398	-1,229
MPF34-14	82,5%	-1,084	-3,170	-0,860	-1,619	1,966	-1,218	-1,085
MPF34-15	84,1%	-0,966	-3,229	-0,814	-1,477	1,882	-1,078	-0,968
MPF34-16	87,3%	-1,052	-2,679	-0,859	-2,101	1,484	-1,272	-1,053
MPF34-17	88,6%	-0,927	-2,703	-0,759	-1,937	1,380	-1,113	-0,927
MPF34-18	89,8%	-0,830	-2,744	-0,689	-1,795	1,309	-0,990	-0,830
MPF34-19	91,2%	-0,676	-2,766	-0,569	-1,605	1,178	-0,809	-0,677
MPF34-20	94,1%	-0,310	-2,998	-0,416	-1,109	0,908	-0,383	-0,312
MPF34-21	95,1%	-0,050	-3,123	-0,282	-0,774	0,713	-0,100	-0,052

Tabla A2.11: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de H_2PO_4^- para las variables x_1 a x_7 de la tabla A2.10

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0,9866
Coefficiente de determinación R^2	0,9733
R^2 ajustado	0,9589
Error típico	0,0452
Observaciones	21

ANÁLISIS DE VARIANZA

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	7	0,968	0,138	67,742	3,2E-09
Residuos	13	0,027	0,002		
Total	20	0,995			

		Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%	
Intercepción	C	10,081	7,281	1,385	0,189	-5,648	25,810	0,251	19,911	
Variable X 1	$\Sigma \text{Aniones}^* \text{carga}$	α_1	-0,715	111,233	-0,006	0,995	-241,019	239,589	-150,899	149,468
Variable X 2	H+	α_2	2,555	2,030	1,258	0,230	-1,832	6,941	-0,187	5,296
Variable X 3	H_3PO_4	α_3	-2,548	2,088	-1,220	0,244	-7,058	1,962	-5,367	0,271
Variable X 4	H_2PO_4^-	α_4	2,524	2,021	1,249	0,234	-1,841	6,890	-0,204	5,253
Variable X 5	Resto aniones*carga	α_5	0,080	0,071	1,134	0,277	-0,073	0,233	-0,015	0,176
Variable X 6	$\text{Al}^{3+} \text{carga}$	α_6	-0,146	0,263	-0,555	0,588	-0,713	0,422	-0,500	0,209
Variable X 7	$\Sigma \text{Cationes}^* \text{carga}$	α_7	0,343	111,332	0,003	0,998	-240,174	240,861	-149,974	150,660

Tabla A2.12: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de $H_2PO_4^-$ para las variables x_2 , x_4 y x_6 de la tabla A2.10

<i>Estadísticas de la regresión</i>										
Coeficiente de correlación múltiple		0,9790								
Coeficiente de determinación R ²		0,9584								
R ² ajustado		0,9511								
Error típico		0,0493								
Observaciones		21								

ANÁLISIS DE VARIANZA										
		Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F				
Regresión		3	0,953	0,318	130,656	6,12E-12				
Residuos		17	0,041	0,002						
Total		20	0,995							

		Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%
Intercepción		C	0,9585	18,783	0,000	0,851	1,066	0,890	1,027
Variable X 2	H+	α_2	-0,0075	-0,447	0,661	-0,043	0,028	-0,030	0,015
Variable X 4	H ₂ PO ₄ ⁻	α_4	0,0089	0,552	0,588	-0,025	0,043	-0,013	0,030
Variable X 6	Al ³⁺ *carga	α_6	0,1191	14,433	0,000	0,102	0,137	0,108	0,130

Tabla A2.13: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de $H_2PO_4^-$ para las variables x_2 y x_6 de la tabla A2.10

<i>Estadísticas de la regresión</i>										
Coeficiente de correlación múltiple		0,9786								
Coeficiente de determinación R ²		0,9577								
R ² ajustado		0,9530								
Error típico		0,0484								
Observaciones		21								

ANÁLISIS DE VARIANZA										
		Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F				
Regresión		2	0,953	0,476	203,698	4,35E-13				
Residuos		18	0,042	0,002						
Total		20	0,995							

		Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%
Intercepción		C	0,9493	20,075	0,000	0,850	1,049	0,886	1,012
Variable X 2	H+	α_2	-0,0056	-0,351	0,730	-0,039	0,028	-0,027	0,016
Variable X 6	Al ³⁺ *carga	α_6	0,1220	19,469	0,000	0,109	0,135	0,114	0,130

Tabla A2.14: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de $H_2PO_4^-$ para las variables x_4 y x_6 de la tabla A2.10

<i>Estadísticas de la regresión</i>										
Coeficiente de correlación múltiple		0,9787								
Coeficiente de determinación R ²		0,9579								
R ² ajustado		0,9533								
Error típico		0,0482								
Observaciones		21								

ANÁLISIS DE VARIANZA										
		Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F				
Regresión		2	0,953	0,476	205,002	4,12E-13				
Residuos		18	0,042	0,002						
Total		20	0,995							

		Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%
Intercepción		C	0,9770	33,536	0,000	0,916	1,038	0,938	1,016
Variable X 4	H ₂ PO ₄ ⁻	α_4	0,0075	0,484	0,634	-0,025	0,040	-0,013	0,028
Variable X 6	Al ³⁺ *carga	α_6	0,1188	14,782	0,000	0,102	0,136	0,108	0,130

Tabla A2.15: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de H_2PO_4^- para las variables x_2 y x_4 de la tabla A2.10

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0,9790
Coeficiente de determinación R ²	0,9584
R ² ajustado	0,9511
Error típico	0,0493
Observaciones	21

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	3	0,953	0,318	130,656	6,12E-12
Residuos	17	0,041	0,002		
Total	20	0,995			

		Coeficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%	
Intercepción	C	0,9585	0,051	18,783	0,000	0,851	1,066	0,890	1,027	
Variable X 2	H+	α_2	-0,0075	0,017	-0,447	0,661	-0,043	0,028	-0,030	0,015
Variable X 4	H ₂ PO ₄ ⁻	α_4	0,0089	0,016	0,552	0,588	-0,025	0,043	-0,013	0,030
Variable X 6	Al ³⁺ +carga	α_6	0,1191	0,008	14,433	0,000	0,102	0,137	0,108	0,130

Tabla A2.16: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de H_2PO_4^- para la variable x_4 de la tabla A2.10

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0,6689
Coeficiente de determinación R ²	0,4474
R ² ajustado	0,4183
Error típico	0,1701
Observaciones	21

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	0,445	0,445	15,382	0,000916
Residuos	19	0,550	0,029		
Total	20	0,995			

		Coeficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%	
Intercepción	C	1,0983	0,099	11,136	0,000	0,892	1,305	0,967	1,229	
Variable X 4	H ₂ PO ₄ ⁻	α_4	0,1596	0,041	3,922	0,001	0,074	0,245	0,106	0,214

Tabla A2.17: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de H_2PO_4^- para la variable x_6 de la tabla A2.10

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0,9785
Coeficiente de determinación R ²	0,9574
R ² ajustado	0,9552
Error típico	0,0472
Observaciones	21

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	0,952	0,952	426,974	1,76E-14
Residuos	19	0,042	0,002		
Total	20	0,995			

		Coeficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%	
Intercepción	C	0,9650	0,015	64,350	0,000	0,934	0,996	0,945	0,985	
Variable X 6	Al ³⁺ +carga	α_6	0,1214	0,006	20,663	0,000	0,109	0,134	0,114	0,129

Igualmente que en el caso anterior, en la tabla A2.18 pueden verse los valores observados del rechazo y los rechazos calculados a partir de las ecuaciones logarítmicas dadas por el análisis de correlación con las variables utilizadas en el cálculo (variables expresadas en mol/L). El pie de la tabla refleja la sumatoria de errores absolutos entre el valor observado y el calculado.

Las gráficas que representan los valores de rechazos calculados versus observados se muestran en el capítulo 4.

Tabla A2.18: Rechazos calculados de H_2PO_4^- a partir del análisis de correlación de la membrana MPF-34 de tipo logarítmico

Muestra	$R_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ observado	x_2	x_4	x_6	$R_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ calculado	$R_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ calculado	$R_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ calculado	$R_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ calculado	$R_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ calculado	$R_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ calculado
	%	$x_2 = \text{H}^+$	$x_4 = \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$x_6 = \text{Al}^{3++}$ carga	$x_2 - x_4 - x_6$	$x_2 - x_4$	$x_2 - x_6$	$x_4 - x_6$	x_6	x_4
MPF34-1	15,7%	0,007	0,007	0,001	11,6%	29,8%	12,1%	10,7%	11,4%	31,5%
MPF34-2	7,9%	0,097	0,097	0,001	12,0%	73,5%	10,7%	12,6%	11,4%	72,5%
MPF34-3	68,1%	0,013	0,032	0,108	69,5%	53,4%	70,2%	68,6%	69,4%	54,9%
MPF34-4	68,2%	0,191	0,027	0,135	70,0%	54,3%	71,4%	71,2%	72,2%	52,0%
MPF34-5	72,1%	0,024	0,079	0,338	83,4%	68,3%	83,8%	82,9%	83,3%	69,2%
MPF34-6	70,7%	0,063	0,069	0,153	73,2%	67,5%	73,6%	73,4%	73,7%	67,1%
MPF34-7	69,5%	0,060	0,066	0,144	72,4%	66,7%	72,9%	72,6%	73,0%	66,3%
MPF34-8	77,7%	0,088	0,191	0,475	87,3%	84,0%	87,2%	87,6%	87,5%	83,4%
MPF34-9	76,0%	0,122	0,048	0,154	72,4%	62,8%	73,3%	73,2%	73,8%	61,3%
MPF34-10	77,5%	0,050	0,126	0,186	76,2%	76,7%	76,1%	76,2%	76,1%	76,7%
MPF34-11	77,9%	0,049	0,134	0,199	77,1%	77,6%	76,9%	77,0%	76,9%	77,8%
MPF34-12	79,4%	0,047	0,150	0,223	78,6%	79,3%	78,3%	78,4%	78,3%	79,5%
MPF34-13	80,5%	0,046	0,165	0,247	79,9%	80,8%	79,6%	79,7%	79,5%	81,1%
MPF34-14	82,5%	0,042	0,198	0,296	82,3%	83,5%	81,9%	82,0%	81,7%	84,0%
MPF34-15	84,1%	0,040	0,228	0,340	84,1%	85,6%	83,6%	83,8%	83,4%	86,2%
MPF34-16	87,3%	0,069	0,122	0,280	80,8%	76,7%	80,9%	81,0%	81,1%	76,3%
MPF34-17	88,6%	0,067	0,144	0,329	82,9%	79,2%	82,9%	83,0%	83,0%	78,9%
MPF34-18	89,8%	0,064	0,166	0,372	84,5%	81,4%	84,4%	84,6%	84,5%	81,2%
MPF34-19	91,2%	0,063	0,201	0,445	86,9%	84,3%	86,6%	86,9%	86,7%	84,2%
MPF34-20	94,1%	0,050	0,330	0,682	92,5%	91,7%	92,0%	92,3%	91,9%	92,1%
MPF34-21	95,1%	0,044	0,461	0,905	96,3%	96,8%	95,5%	95,9%	95,3%	97,5%
<i>Error abs.</i>					1,55	10,50	1,41	1,69	1,54	10,55

ANEXO 3:

Modelización del rechazo de H_3PO_4 de la membrana MPF-34A3.1 Ajuste del rechazo de H_3PO_4 a una ecuación de tipo potencial

La tabla A3.1 muestra los valores sobre los que se realizó el análisis de correlación. A continuación las tablas A3.2 a A3.4 reflejan los resultados de las regresiones para el ajuste a ecuaciones potenciales.

Tabla A3.1: Datos de entrada para el análisis del rechazo de H_3PO_4 de membrana MPF-34 mediante ajuste lineal de tipo potencial

	$\ln[R_{H_3PO_4}]$	$\ln x_1$	$\ln x_2$	$\ln x_3$	$\ln x_4$	$\ln x_5$
Muestra		$x_1 = H_2PO_4^-$	$x_2 = H_3PO_4$	$x_3 = Al^{3+}$ carga	$x_4 = H^+$	$x_5 = P_{total}$
MPF34-1	-1,279	-4,906	-5,022	-4,907	-4,907	-4,264
MPF34-2	-1,987	-2,336	-0,244	-2,336	-2,336	-0,128
MPF34-3	-0,361	-3,441	-3,541	-3,328	-4,329	-2,797
MPF34-4	-0,463	-3,622	-1,237	-3,101	-1,658	-1,150
MPF34-5	-0,172	-2,544	-2,349	-2,184	-3,730	-1,749
MPF34-6	-0,687	-2,679	-1,381	-2,977	-2,771	-1,140
MPF34-7	-0,687	-2,725	-1,455	-3,038	-2,816	-1,207
MPF34-8	-0,808	-1,656	-0,307	-1,843	-2,427	-0,076
MPF34-9	-0,453	-3,037	-1,116	-2,969	-2,104	-0,980
MPF34-10	-0,807	-2,074	-1,019	-2,781	-2,987	-0,721
MPF34-11	-0,852	-2,009	-1,008	-2,715	-3,026	-0,695
MPF34-12	-0,846	-1,899	-0,948	-2,599	-3,048	-0,621
MPF34-13	-0,888	-1,799	-0,914	-2,497	-3,089	-0,569
MPF34-14	-0,949	-1,619	-0,860	-2,317	-3,170	-0,476
MPF34-15	-0,971	-1,477	-0,814	-2,176	-3,229	-0,399
MPF34-16	-0,414	-2,101	-0,859	-2,371	-2,679	-0,605
MPF34-17	-0,407	-1,937	-0,759	-2,212	-2,703	-0,491
MPF34-18	-0,406	-1,795	-0,689	-2,089	-2,744	-0,403
MPF34-19	-0,385	-1,605	-0,569	-1,907	-2,766	-0,265
MPF34-20	-0,378	-1,109	-0,416	-1,481	-2,998	-0,010
MPF34-21	-0,425	-0,774	-0,282	-1,198	-3,123	0,195

Tabla A3.2: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de H_3PO_4 para las variables x_1 a x_5 de la tabla A3.1

<i>Estadísticas de la regresión</i>										
Coeficiente de correlación múltiple		0,9543								
Coeficiente de determinación R^2		0,9107								
R^2 ajustado		0,8810								
Error típico		0,1396								
Observaciones		21								

ANÁLISIS DE VARIANZA										
		Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F				
Regresión		5	2,982	0,596	30,605	2,3E-07				
Residuos		15	0,292	0,019						
Total		20	3,274							

		Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%	
Intercepción		ln C	9,80761	0,972	10,088	0,000	7,735	11,880	8,504	11,111
Variable X 1	H ₂ PO ₄ -	α_1	2,56863	0,299	8,599	0,000	1,932	3,205	2,168	2,969
Variable X 2	H ₃ PO ₄	α_2	-0,93388	1,218	-0,767	0,455	-3,531	1,663	-2,567	0,699
Variable X 3	Al ³⁺ *carga	α_3	0,23618	0,197	1,200	0,249	-0,183	0,656	-0,028	0,500
Variable X 4	H+	α_4	2,48781	0,297	8,377	0,000	1,855	3,121	2,090	2,886
Variable X 5	P _{total}	α_5	-2,41390	1,460	-1,653	0,119	-5,526	0,699	-4,372	-0,456

Tabla A3.3: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de H_3PO_4 para las variables x_1 , x_2 , x_4 y x_5 de la tabla A3.1

<i>Estadísticas de la regresión</i>										
Coeficiente de correlación múltiple		0,9498								
Coeficiente de determinación R^2		0,9022								
R^2 ajustado		0,8777								
Error típico		0,1415								
Observaciones		21								

ANÁLISIS DE VARIANZA										
		Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F				
Regresión		4	2,954	0,738	36,885	6,9E-08				
Residuos		16	0,320	0,020						
Total		20	3,274							

		Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%	
Intercepción		ln C	9,71002	0,982	9,888	0,000	7,628	11,792	8,397	11,023
Variable X 1	H ₂ PO ₄ -	α_1	2,60865	0,301	8,670	0,000	1,971	3,246	2,206	3,011
Variable X 2	H ₃ PO ₄	α_2	-2,08584	0,760	-2,745	0,014	-3,697	-0,475	-3,102	-1,070
Variable X 4	H+	α_4	2,71509	0,232	11,713	0,000	2,224	3,207	2,405	3,025
Variable X 5	P _{total}	α_5	-1,11680	0,995	-1,123	0,278	-3,225	0,992	-2,446	0,213

Tabla A3.4: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de H_3PO_4 para las variables x_1 , x_2 , y x_4 de la tabla A3.1

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0,9458
Coefficiente de determinación R^2	0,8945
R^2 ajustado	0,8758
Error típico	0,1426
Observaciones	21

ANÁLISIS DE VARIANZA

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	3	2,929	0,976	48,024	1,6E-08
Residuos	17	0,346	0,020		
Total	20	3,274			

			Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%
Intercepción		ln C	9,10444	0,827	11,010	0,000	7,360	10,849	8,002	10,207
Variable X 1	H_2PO_4^-	α_1	2,35124	0,196	11,976	0,000	1,937	2,765	2,089	2,613
Variable X 2	H_3PO_4	α_2	-2,89443	0,244	-11,838	0,000	-3,410	-2,379	-3,220	-2,568
Variable X 4	H^+	α_4	2,70802	0,233	11,598	0,000	2,215	3,201	2,397	3,019

En la tabla A3.5 pueden verse los rechazos calculados a partir de las ecuaciones potenciales resultantes del análisis de correlación. También contiene los valores observados del rechazo y de las variables utilizadas en el cálculo (en mol/L). Al pie de la tabla se refleja la sumatoria de errores absolutos entre el valor observado y el calculado de todos los ensayos.

Tabla A3.5: Rechazos calculados de H_3PO_4 a partir del análisis de correlación de la membrana MPF-34 de tipo potencial

	R _{H3PO4} observado	x ₁	x ₂	x ₄	x ₅	R _{H3PO4} calculado	R _{H3PO4} calculado	R _{H3PO4} calculado	
Muestra	%	$x_1 = H_2PO_4^-$	$x_2 = H_3PO_4$	$x_4 = H^+$	$x_5 = P_{total}$	$x_1 \text{ a } x_5$	$x_1 - x_2 - x_4 - x_5$	$x_1 - x_2 - x_4$	
MPF34-1	27,8%	0,007	0,007	0,007	0,014	30,8%	31,0%	30,7%	
MPF34-2	13,7%	0,097	0,783	0,097	0,880	13,3%	12,6%	13,5%	
MPF34-3	69,7%	0,032	0,029	0,013	0,061	59,0%	60,1%	63,2%	
MPF34-4	63,0%	0,027	0,290	0,191	0,317	65,6%	68,7%	72,6%	
MPF34-5	84,2%	0,079	0,095	0,024	0,174	89,9%	81,9%	83,8%	
MPF34-6	50,3%	0,069	0,251	0,063	0,320	53,2%	52,2%	49,5%	
MPF34-7	50,3%	0,066	0,233	0,060	0,299	52,6%	51,6%	48,9%	
MPF34-8	44,6%	0,191	0,736	0,088	0,927	63,8%	62,2%	62,3%	
MPF34-9	63,5%	0,048	0,328	0,122	0,375	59,3%	60,4%	60,4%	
MPF34-10	44,6%	0,126	0,361	0,050	0,486	40,0%	41,5%	40,3%	
MPF34-11	42,7%	0,134	0,365	0,049	0,499	40,6%	42,0%	40,9%	
MPF34-12	42,9%	0,150	0,388	0,047	0,537	41,4%	42,9%	41,9%	
MPF34-13	41,1%	0,165	0,401	0,046	0,566	42,3%	43,7%	43,0%	
MPF34-14	38,7%	0,198	0,423	0,042	0,621	43,5%	45,2%	45,1%	
MPF34-15	37,9%	0,228	0,443	0,040	0,671	44,4%	46,4%	46,9%	
MPF34-16	66,1%	0,122	0,424	0,069	0,546	57,7%	56,2%	54,7%	
MPF34-17	66,5%	0,144	0,468	0,067	0,612	59,4%	57,7%	56,5%	
MPF34-18	66,6%	0,166	0,502	0,064	0,668	60,3%	58,6%	57,6%	
MPF34-19	68,1%	0,201	0,566	0,063	0,767	62,2%	60,4%	59,9%	
MPF34-20	68,5%	0,330	0,660	0,050	0,990	64,8%	64,3%	66,0%	
MPF34-21	65,4%	0,461	0,754	0,044	1,215	64,4%	65,9%	70,0%	
						<i>Error abs.</i>	2,00	2,08	2,16

A3.2 Ajuste del rechazo de H_3PO_4 a una ecuación de tipo logarítmica

La tabla A3.6 muestra los valores sobre los cuales se ha realizado el análisis de correlación. A continuación las tablas A3.7 a A3.9 reflejan los resultados del ajuste lineal.

Tabla A3.6: Datos de entrada para el análisis del rechazo de H_3PO_4 de membrana MPF-34 mediante ajuste lineal de tipo logarítmico

	$R_{H_3PO_4}$	$\ln x_1$	$\ln x_2$	$\ln x_3$	$\ln x_4$	$\ln x_5$
Muestra	%	$x_1 = H_2PO_4^-$	$x_2 = H_3PO_4$	$x_3 = Al^{3+}$ carga	$x_4 = H^+$	$x_5 = P_{total}$
MPF34-1	27,83%	-4,906	-5,022	-4,907	-4,907	-4,264
MPF34-2	13,71%	-2,336	-0,244	-2,336	-2,336	-0,128
MPF34-3	69,73%	-3,441	-3,541	-3,328	-4,329	-2,797
MPF34-4	62,96%	-3,622	-1,237	-3,101	-1,658	-1,150
MPF34-5	84,19%	-2,544	-2,349	-2,184	-3,730	-1,749
MPF34-6	50,31%	-2,679	-1,381	-2,977	-2,771	-1,140
MPF34-7	50,31%	-2,725	-1,455	-3,038	-2,816	-1,207
MPF34-8	44,55%	-1,656	-0,307	-1,843	-2,427	-0,076
MPF34-9	63,54%	-3,037	-1,116	-2,969	-2,104	-0,980
MPF34-10	44,63%	-2,074	-1,019	-2,781	-2,987	-0,721
MPF34-11	42,66%	-2,009	-1,008	-2,715	-3,026	-0,695
MPF34-12	42,92%	-1,899	-0,948	-2,599	-3,048	-0,621
MPF34-13	41,15%	-1,799	-0,914	-2,497	-3,089	-0,569
MPF34-14	38,71%	-1,619	-0,860	-2,317	-3,170	-0,476
MPF34-15	37,87%	-1,477	-0,814	-2,176	-3,229	-0,399
MPF34-16	66,09%	-2,101	-0,859	-2,371	-2,679	-0,605
MPF34-17	66,55%	-1,937	-0,759	-2,212	-2,703	-0,491
MPF34-18	66,62%	-1,795	-0,689	-2,089	-2,744	-0,403
MPF34-19	68,07%	-1,605	-0,569	-1,907	-2,766	-0,265
MPF34-20	68,52%	-1,109	-0,416	-1,481	-2,998	-0,010
MPF34-21	65,36%	-0,774	-0,282	-1,198	-3,123	0,195

Tabla A3.7: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de H_3PO_4 para las variables x_1 a x_5 de la tabla A3.6

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de correlación múltiple	0,9250
Coefficiente de determinación R^2	0,8556
R^2 ajustado	0,8075
Error típico	0,0743
Observaciones	21

ANÁLISIS DE VARIANZA

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	5	0,491	0,098	17,776	7,9E-06
Residuos	15	0,083	0,006		
Total	20	0,574			

		Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%
Intercepción	C	4,24359	0,518	8,197	0,000	3,140	5,347	3,550	4,938
Variable X 1	$H_2PO_4^-$	α_1	0,76176	0,159	4,789	0,000	0,423	1,101	0,975
Variable X 2	H_3PO_4	α_2	0,03027	0,649	0,047	0,963	-1,353	1,413	-0,839
Variable X 3	Al^{3+} carga	α_3	0,30092	0,105	2,870	0,012	0,077	0,524	0,160
Variable X 4	H^+	α_4	0,76637	0,158	4,846	0,000	0,429	1,103	0,978
Variable X 5	P_{total}	α_5	-1,22376	0,778	-1,574	0,136	-2,881	0,434	-2,266

Tabla A3.8: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de H_3PO_4 para las variables x_1 , x_2 , x_4 y x_5 de la tabla A3.6

<i>Estadísticas de la regresión</i>											
Coeficiente de correlación múltiple		0,8811									
Coeficiente de determinación R^2		0,7763									
R^2 ajustado		0,7204									
Error típico		0,0896									
Observaciones		21									

ANÁLISIS DE VARIANZA											
		Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F					
Regresión		4	0,446	0,111	13,880	4,5E-05					
Residuos		16	0,128	0,008							
Total		20	0,574								

		Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%	
Intercepción		C	4,11924	0,622	6,626	0,000	2,801	5,437	3,288	4,950
Variable X 1	H ₂ PO ₄ -	α_1	0,81275	0,190	4,267	0,001	0,409	1,217	0,558	1,067
Variable X 2	H ₃ PO ₄	α_2	-1,43749	0,481	-2,988	0,009	-2,457	-0,418	-2,081	-0,794
Variable X 4	H+	α_4	1,05597	0,147	7,195	0,000	0,745	1,367	0,860	1,252
Variable X 5	P _{total}	α_5	0,42893	0,630	0,681	0,506	-0,906	1,764	-0,413	1,271

Tabla A3.9: Análisis de correlación mediante Regresión lineal del rechazo de H_3PO_4 para las variables x_1 , x_2 y x_4 de la tabla A3.6

<i>Estadísticas de la regresión</i>											
Coeficiente de correlación múltiple		0,8774									
Coeficiente de determinación R^2		0,7698									
R^2 ajustado		0,7292									
Error típico		0,0882									
Observaciones		21									

ANÁLISIS DE VARIANZA											
		Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F					
Regresión		3	0,442	0,147	18,950	1,2E-05					
Residuos		17	0,132	0,008							
Total		20	0,574								

		Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%	Inferior 80,0%	Superior 80,0%	
Intercepción		C	4,35182	0,511	8,511	0,000	3,273	5,431	3,670	5,034
Variable X 1	H ₂ PO ₄ -	α_1	0,91161	0,121	7,510	0,000	0,655	1,168	0,750	1,073
Variable X 2	H ₃ PO ₄	α_2	-1,12693	0,151	-7,455	0,000	-1,446	-0,808	-1,329	-0,925
Variable X 4	H+	α_4	1,05869	0,144	7,333	0,000	0,754	1,363	0,866	1,251

Igualmente que en el caso anterior, en la tabla A3.10 pueden verse los rechazos observados y los rechazos calculados a partir de las ecuaciones logarítmicas dadas por el análisis de correlación de las diferentes variables (en mol/L). Al pie de la tabla se refleja la sumatoria de errores absolutos entre el valor observado y el calculado de todos los ensayos.

En las gráficas 4.12 a 4.17 del capítulo 4 se representan los rechazos observados versus los calculados. No se ha graficado el punto correspondiente a la muestra MPF34-8 por no presentar un ajuste adecuado.

Tabla A3.10: Rechazos calculados de H₃PO₄ a partir del análisis de correlación de la membrana MPF-34 de tipo logarítmico

Muestra	R _{H3PO4} observado	x ₁	x ₂	x ₄	x ₅	R _{H3PO4} calculado	R _{H3PO4} calculado	R _{H3PO4} calculado
	%					x ₁ a x ₅	x ₁ - x ₂ - x ₄ - x ₅	x ₁ - x ₂ - x ₄
MPF34-1	27,8%	0,007	0,007	0,007	0,014	33,5%	34,1%	34,5%
MPF34-2	13,7%	0,097	0,783	0,097	0,880	12,1%	5,0%	2,5%
MPF34-3	69,7%	0,032	0,029	0,013	0,061	61,9%	64,2%	62,3%
MPF34-4	63,0%	0,027	0,290	0,191	0,317	65,0%	71,0%	68,9%
MPF34-5	84,2%	0,079	0,095	0,024	0,174	85,9%	74,0%	73,2%
MPF34-6	50,3%	0,069	0,251	0,063	0,320	53,7%	51,1%	53,1%
MPF34-7	50,3%	0,066	0,233	0,060	0,299	52,9%	50,5%	52,6%
MPF34-8	44,6%	0,191	0,736	0,088	0,927	65,1%	61,9%	61,8%
MPF34-9	63,5%	0,048	0,328	0,122	0,375	58,9%	61,3%	61,3%
MPF34-10	44,6%	0,126	0,361	0,050	0,486	38,9%	43,6%	44,8%
MPF34-11	42,7%	0,134	0,365	0,049	0,499	39,8%	44,2%	45,3%
MPF34-12	42,9%	0,150	0,388	0,047	0,537	41,1%	45,4%	46,2%
MPF34-13	41,1%	0,165	0,401	0,046	0,566	42,3%	46,6%	47,2%
MPF34-14	38,7%	0,198	0,423	0,042	0,621	44,0%	48,8%	48,9%
MPF34-15	37,9%	0,228	0,443	0,040	0,671	45,2%	50,8%	50,4%
MPF34-16	66,1%	0,122	0,424	0,069	0,546	59,1%	55,8%	56,9%
MPF34-17	66,5%	0,144	0,468	0,067	0,612	60,9%	57,2%	58,0%
MPF34-18	66,6%	0,166	0,502	0,064	0,668	61,8%	58,1%	58,7%
MPF34-19	68,1%	0,201	0,566	0,063	0,767	63,5%	59,8%	60,2%
MPF34-20	68,5%	0,330	0,660	0,050	0,990	65,6%	64,6%	63,7%
MPF34-21	65,4%	0,461	0,754	0,044	1,215	65,3%	68,2%	65,8%
<i>Error abs.</i>						2,11	3,13	3,38

ANEXO 4:

Modelización del rechazo de Al^{3+} de la membrana MPF-34

A4.1 Determinación de la presión osmótica por la ecuación de Van't Hoff

Se ha determinado la presión osmótica de cada solución de concentrado y permeado mediante la siguiente ecuación [66]:

$$\pi = 7,722 \sum iC_i T \quad A4.1$$

Siendo i el factor de Van't Hoff (será igual a 1 para sustancias neutras), C_i es la concentración expresada en mol/m³, T es la temperatura en K y π es la presión osmótica expresada en Pa.

La diferencia de presión osmótica existente entre el concentrado y el permeado es la presión efectiva (ΔP_e) a vencer para hacer posible el proceso de nanofiltración.

$$\Delta\pi = \pi_{concentrado} - \pi_{permeado} \quad A4.2$$

Los cálculos de presión osmótica se muestran en la tabla A4.1. La tabla A4.2 resume los datos de diferencia de presión experimentales, la diferencia de presión osmótica calculada y la diferencia de presión transmembranal efectiva de cada ensayo (ΔP_e).

$$\Delta P_e = \Delta P_{experimental} - \Delta\pi \quad A4.3$$

Se observa un valor negativo correspondiente a la muestra MPF34-8 debido a que la ecuación A4.1 proporciona un valor de presión osmótica superior al experimental. El valor de esta muestra no se refleja en las gráficas del capítulo 4.

Tabla A4.1: Cálculo de la presión osmótica mediante la ecuación de Van't Hoff para los ensayos con la membrana MPF34. T = 298K

		MPF34-3		MPF34-4		MPF34-5		MPF34-6		MPF34-7		MPF34-8		MPF34-9	
Muestra	i	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado
		mol/L		mol/L		mol/L		mol/L		mol/L		mol/L		mol/L	
Al ₂ (SO ₄) ₃	5							0,01157	0,00101	0,01089	0,00120	0,03773	0,00352	0,01112	0,00010
Al(HSO ₄) ₃	4							0,01163	0,00232	0,01078	0,00255	0,02967	0,00999	0,01992	0,00035
Al(H ₂ PO ₄) ₄	4	0,00949	0,00154	0,00369	0,00015	0,02440	0,00600	0,01623	0,00115	0,01545	0,00136	0,05387	0,00418	0,00884	0,00005
Al(NO ₃) ₃	4	0,02638	0,00065	0,04129	0,00315	0,08820	0,00626								
H ₂ SO ₄	2-3							0,07115	0,11059	0,06753	0,10145	0,09588	0,21866	0,17501	0,23388
H ₃ PO ₄	1-2	0,03595	0,01995	0,32156	0,12360	0,10582	0,02286	0,29134	0,15818	0,27193	0,14786	0,79542	0,46782	0,36992	0,14215
HNO ₃	2	0,00969	0,00235	0,17490	0,16978	0,01879	0,00406								
π (bar)		4,58	0,77	19,59	10,96	13,66	1,84	12,24	6,62	11,48	6,23	32,54	17,51	16,47	8,70
Δπ (bar)		3,81		8,63		11,82		5,62		5,24		15,04		7,76	

		MPF34-10		MPF34-11		MPF34-12		MPF34-13		MPF34-14		MPF34-15	
Muestra	i	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado
		mol/L		mol/L		mol/L		mol/L		mol/L		mol/L	
Al ₂ (SO ₄) ₃	5	0,01053	0,00015	0,01118	0,00018	0,01248	0,00018	0,01377	0,00019	0,01628	0,00023	0,01856	0,00024
Al(HSO ₄) ₃	4	0,00804	0,00040	0,00798	0,00050	0,00824	0,00048	0,00830	0,00052	0,00827	0,00064	0,00827	0,00069
Al(H ₂ PO ₄) ₄	4	0,03297	0,00032	0,03590	0,00042	0,04112	0,00042	0,04650	0,00046	0,05777	0,00060	0,06805	0,00067
Al(NO ₃) ₃	4												
H ₂ SO ₄	2-3	0,03873	0,10432	0,03620	0,10325	0,03442	0,10435	0,03200	0,10636	0,02782	0,10765	0,02529	0,10801
H ₃ PO ₄	1-2	0,41435	0,25445	0,41752	0,26596	0,44020	0,28037	0,45220	0,29748	0,47235	0,32510	0,49058	0,34391
HNO ₃	2												
π (bar)		15,41	8,34	15,77	8,60	16,90	8,96	17,77	9,41	19,46	10,10	21,03	10,55
Δπ (bar)		7,07		7,16		7,94		8,37		9,36		10,48	

		MPF34-16		MPF34-17		MPF34-18		MPF34-19		MPF34-20		MPF34-21	
Muestra	i	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado
		mol/L		mol/L		mol/L		mol/L		mol/L		mol/L	
Al ₂ (SO ₄) ₃	5	0,02153	0,00004	0,02545	0,00006	0,02879	0,00004	0,03469	0,00005	0,05265	0,00008	0,06805	0,00008
Al(HSO ₄) ₃	4	0,01759	0,00013	0,01873	0,00020	0,01911	0,00014	0,02047	0,00016	0,01972	0,00029	0,01935	0,00032
Al(H ₂ PO ₄) ₄	4	0,03275	0,00003	0,03989	0,00005	0,04717	0,00003	0,05864	0,00004	0,10232	0,00007	0,14623	0,00008
Al(NO ₃) ₃	4												
H ₂ SO ₄	2-3	0,07335	0,18880	0,06966	0,19617	0,06465	0,20664	0,06145	0,21499	0,04336	0,22550	0,03273	0,26419
H ₃ PO ₄	1-2	0,47188	0,17465	0,51689	0,18926	0,55089	0,20129	0,61582	0,21608	0,70462	0,24646	0,79707	0,30564
HNO ₃	2												
π (bar)		19,66	8,38	21,82	8,90	23,58	9,41	26,86	9,94	34,50	10,90	42,17	13,16
Δπ (bar)		11,27		12,92		14,17		16,91		23,60		29,01	

Tabla A4.2: Diferencia de presión experimental, diferencia de presión osmótica (por Van't Hoff) y presión transmembranal efectiva de los ensayos con la membrana MPF34

	ΔP	$\Delta \pi$	ΔP_e
Muestra	bar	bar	bar
MPF34-3	8,0	3,8	4,2
MPF34-4	10,0	8,6	1,4
MPF34-5	12,0	11,8	0,2
MPF34-6	8,0	5,6	2,4
MPF34-7	8,0	5,2	2,8
MPF34-8	12,0	15,0	-3,0
MPF34-9	17,0	7,8	9,2
MPF34-10	10,0	7,1	2,9
MPF34-11	10,0	7,2	2,8
MPF34-12	10,0	7,9	2,1
MPF34-13	10,0	8,4	1,6
MPF34-14	10,0	9,4	0,6
MPF34-15	11,0	10,5	0,5
MPF34-16	15,5	11,3	4,2
MPF34-17	16,0	12,9	3,1
MPF34-18	18,0	14,2	3,8
MPF34-19	19,5	16,9	2,6
MPF34-20	25,0	23,6	1,4
MPF34-21	30,0	29,0	1,0

Tabla A4.3: Datos para la confección de la gráfica 4.20

	R_{Al} experim.	ΔP	$\Delta \pi_{(Van'tHoff)}$	L_{Al} / L_w	Al^{3+}
Muestra	%	bar	bar		mol/L
MPF34-3	93,88%	8,0	3,8	0,2566	0,0359
MPF34-4	92,67%	10,0	8,6	0,1006	0,0450
MPF34-5	89,12%	12,0	11,8	0,0192	0,1126
MPF34-6	89,21%	8,0	5,6	0,2573	0,0509
MPF34-7	86,87%	8,0	5,2	0,3620	0,0480
MPF34-9	98,75%	17,0	7,8	0,1151	0,0513
MPF34-10	98,37%	10,0	7,1	0,0477	0,0620
MPF34-11	98,05%	10,0	7,2	0,0552	0,0662
MPF34-12	98,31%	10,0	7,9	0,0348	0,0743
MPF34-13	98,35%	10,0	8,4	0,0270	0,0823
MPF34-14	98,28%	10,0	9,4	0,0110	0,0986
MPF34-15	98,36%	11,0	10,5	0,0086	0,1134
MPF34-16	99,73%	15,5	11,3	0,0112	0,0934
MPF34-17	99,67%	16,0	12,9	0,0101	0,1095
MPF34-18	99,80%	18,0	14,2	0,0078	0,1238
MPF34-19	99,80%	19,5	16,9	0,0051	0,1485
MPF34-20	99,77%	25,0	23,6	0,0032	0,2273
MPF34-21	99,81%	30,0	29,0	0,0019	0,3017

Tabla A4.4: Datos para la confección de la gráfica 4.21

Muestra	$\ln (L_{Al}/L_w)$	$\ln (Al^{3+})$
	mol/L	
MPF34-3	-1,3603	-3,3277
MPF34-4	-2,2963	-3,1014
MPF34-5	-3,9519	-2,1839
MPF34-6	-1,3576	-2,9769
MPF34-7	-1,0162	-3,0376
MPF34-9	-2,1621	-2,9693
MPF34-10	-3,0436	-2,7808
MPF34-11	-2,8964	-2,7145
MPF34-12	-3,3573	-2,5993
MPF34-13	-3,6124	-2,4969
MPF34-14	-4,5126	-2,3166
MPF34-15	-4,7607	-2,1765
MPF34-16	-4,4903	-2,3708
MPF34-17	-4,5968	-2,2117
MPF34-18	-4,8508	-2,0887
MPF34-19	-5,2750	-1,9073
MPF34-20	-5,7501	-1,4813
MPF34-21	-6,2891	-1,1984

Tabla A4.5: Datos para la confección de la gráfica 4.24

Muestra	L_{Al}/L_w	ΔP	$\Delta \pi_{(Van'tHoff)}$	R Al experim.	R Al calc.
	calculado	bar	bar	%	%
MPF34-3	0,2692	8,0	3,8	93,88%	93,58%
MPF34-4	0,1485	10,0	8,6	92,67%	89,17%
MPF34-5	0,0133	12,0	11,8	89,12%	92,45%
MPF34-6	0,1071	8,0	5,6	89,21%	95,51%
MPF34-7	0,1256	8,0	5,2	86,87%	95,44%
MPF34-9	0,1049	17,0	7,8	98,75%	98,86%
MPF34-10	0,0640	10,0	7,1	98,37%	97,81%
MPF34-11	0,0537	10,0	7,2	98,05%	98,11%
MPF34-12	0,0397	10,0	7,9	98,31%	98,07%
MPF34-13	0,0303	10,0	8,4	98,35%	98,14%
MPF34-14	0,0189	10,0	9,4	98,28%	97,03%
MPF34-15	0,0131	11,0	10,5	98,36%	97,50%
MPF34-16	0,0218	15,5	11,3	99,73%	99,48%
MPF34-17	0,0143	16,0	12,9	99,67%	99,53%
MPF34-18	0,0104	18,0	14,2	99,80%	99,73%
MPF34-19	0,0064	19,5	16,9	99,80%	99,75%
MPF34-20	0,0021	25,0	23,6	99,77%	99,85%
MPF34-21	0,0010	30,0	29,0	99,81%	99,90%

A4.2 Determinación de la presión osmótica por el modelo de Pitzer

Así, la presión osmótica está dada por la siguiente expresión [68, 69]:

$$\pi = \frac{RTM_s\phi}{1000v_s} \sum im_i \quad \text{A4.4}$$

Donde M_s peso molecular del solvente en g/mol, R es la constante universal de los gases ideales en J/mol·K, v_s es el volumen molar del solvente en m³/mol y π es la presión osmótica dada en J/cm³.

El coeficiente osmótico (ϕ) tiene la siguiente forma [67]:

$$(\phi - 1) = \left(\frac{2}{\sum_i m_i} \right) \left[\frac{-A^\phi I^{3/2}}{(1 + 1,2I^{1/2})} \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) + \sum_n m_n^3 \mu_n \quad \text{A4.5}$$

Donde:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad \text{A4.6}$$

$$B_{ca}^\phi = \beta^0 + \beta^1 e^{(-\alpha_1 I^{0,5})} + \beta^2 e^{(-\alpha_2 I^{0,5})} \quad \text{A4.7}$$

$$Z = \sum m_i |z_i| \quad \text{A4.8}$$

Siendo I la fuerza iónica de la solución en mol/kg, z_i la carga del componente i , m_i la molalidad del componente i en mol/kg. Los subíndices c , a y n representan cationes, aniones y especies neutras, respectivamente.

Luego β^0 , β^1 , β^2 , μ_n , α^1 , α^2 y C_{ca} son parámetros del modelo y A^ϕ es el parámetro de Debye-Hückel (0,391 a 25°C).

La tabla A4.6 reúne los valores de los parámetros utilizados en los cálculos.

Tabla A4.6: Parámetros del modelo de Pitzer para diversas especies

	β^0	β^1	β^2	C_{ca}	α_1	α_2	μ_n	
Referencia								Referencia
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,854	18,530	-500	-0,0911	2	50		[67] pp. 104/444
Mg(HSO ₄) ₂	0,17	2,78			2			[67] p. 388
Mg(H ₂ PO ₄) ₂	-0,41				2			[67] p. 381
Al(NO ₃) ₃	0,3671	1,5848		-0,00729	2			[67] p. 105
H ₂ SO ₄	0,0027			0,0416	2			[67] p. 119
HHSO ₄	0,21	0,4711			2			[67] p. 100
HH ₂ PO ₄	-0,0533	0,0396		0,00795	2			[67] p. 100
H ₃ PO ₄					2		0,0109	[67] p. 132
HNO ₃	0,1168	0,3546		-0,00539	2			[67] p. 100

No siempre se ha contado con el parámetro específico para cada compuesto. Una técnica basada en la comparación del coeficiente osmótico apunta que la teoría de Debye-Hückel relaciona el comportamiento osmótico con el diámetro iónico.

Es esperable entonces que las especies conteniendo los mismos aniones y teniendo cationes de diámetro similar podrían tener coeficientes osmóticos iguales aunque tengan una diferencia “química” entre ellos [77]. En base a esto se han utilizado coeficientes que corresponden al Mg²⁺ cuando no se disponía del parámetro correspondiente para el Al³⁺.

La tabla A4.7 refleja los pasos para obtener la presión osmótica mediante este modelo, donde:

$$\frac{-A^\phi I^{3/2}}{(1+1,2I)^{1/2}} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) + \sum_n m_n^3 \mu_n \quad \text{A4.9}$$

Tabla A4.7: Resolución de las ecuaciones del modelo de Pitzer para la presión osmótica de los concentrados y permeados de los ensayos con la membrana MPF34

Muestra		$2/\Sigma m_i$	$I = \frac{1}{2} \Sigma (m_i z_i^2)$	ec. A4.9	ϕ	π (bar)	$\Delta\pi$ (bar)
MPF34-3	Concentrado	10,058	0,228	-0,02496	0,74896	3,69	2,91
	Permeado	59,816	0,021	-0,00093	0,94413	0,78	
MPF34-4	Concentrado	2,349	0,460	-0,05394	0,87328	18,42	7,33
	Permeado	4,199	0,198	-0,01447	0,93923	11,08	
MPF34-5	Concentrado	3,368	0,700	-0,09787	0,67035	9,86	8,21
	Permeado	25,001	0,081	-0,00660	0,83506	1,66	
MPF34-6	Concentrado	3,761	0,417	-0,05134	0,80692	10,63	4,08
	Permeado	6,951	0,130	-0,01162	0,91921	6,55	
MPF34-7	Concentrado	4,010	0,394	-0,04787	0,80806	9,99	3,85
	Permeado	7,382	0,129	-0,01164	0,91404	6,14	
MPF34-8	Concentrado	1,416	1,172	-0,16945	0,76001	26,59	9,51
	Permeado	2,629	0,315	-0,03565	0,90626	17,08	
MPF34-9	Concentrado	2,791	0,490	-0,06231	0,82612	14,67	5,98
	Permeado	5,287	0,167	-0,01385	0,92679	8,69	
MPF34-10	Concentrado	2,986	0,463	-0,06184	0,81535	13,53	4,96
	Permeado	5,519	0,105	-0,00828	0,95429	8,57	
MPF34-11	Concentrado	2,919	0,488	-0,06609	0,80706	13,70	4,86
	Permeado	5,350	0,107	-0,00854	0,95433	8,84	
MPF34-12	Concentrado	2,723	0,539	-0,07497	0,79586	14,48	5,27
	Permeado	5,138	0,108	-0,00867	0,95544	9,21	
MPF34-13	Concentrado	2,590	0,588	-0,08383	0,78291	14,98	5,30
	Permeado	4,893	0,112	-0,00903	0,95580	9,68	
MPF34-14	Concentrado	2,365	0,689	-0,10258	0,75742	15,87	5,47
	Permeado	4,557	0,116	-0,00953	0,95659	10,40	
MPF34-15	Concentrado	2,188	0,783	-0,12055	0,73619	16,67	5,79
	Permeado	4,361	0,119	-0,00979	0,95731	10,88	
MPF34-16	Concentrado	2,341	0,710	-0,09612	0,77495	16,40	7,94
	Permeado	5,490	0,141	-0,01148	0,93697	8,46	
MPF34-17	Concentrado	2,109	0,816	-0,11320	0,76125	17,88	8,90
	Permeado	5,172	0,147	-0,01209	0,93749	8,98	
MPF34-18	Concentrado	1,952	0,909	-0,12869	0,74880	19,01	9,50
	Permeado	4,892	0,153	-0,01257	0,93850	9,51	
MPF34-19	Concentrado	1,714	1,073	-0,15651	0,73181	21,16	11,11
	Permeado	4,628	0,159	-0,01312	0,93927	10,06	
MPF34-20	Concentrado	1,334	1,583	-0,25339	0,66201	24,59	13,55
	Permeado	4,221	0,168	-0,01410	0,94048	11,04	
MPF34-21	Concentrado	1,091	2,063	-0,30339	0,66885	30,36	17,13
	Permeado	3,497	0,205	-0,01873	0,93449	13,24	

Las tablas A4.8 y A4.9 ofrecen los datos sobre los cuales se han confeccionado las gráficas del capítulo 4.

Tabla A4.8: Datos para la confección de la gráfica 4.22

	R_{Al} experim.	ΔP	$\Delta \pi_{(Pitzer)}$	L_{Al} / L_w	Al^{3+}
Muestra	%	bar	bar		mol/L
MPF34-3	93,88%	8,0	2,91	0,3116	0,0359
MPF34-4	92,67%	10,0	7,33	0,1955	0,0450
MPF34-5	89,12%	12,0	8,21	0,4128	0,1126
MPF34-6	89,21%	8,0	4,08	0,4232	0,0509
MPF34-7	86,87%	8,0	3,85	0,5449	0,0480
MPF34-8	86,62%	12,0	9,51	0,3332	0,1584
MPF34-9	98,75%	17,0	5,98	0,1373	0,0513
MPF34-10	98,37%	10,0	4,96	0,0821	0,0620
MPF34-11	98,05%	10,0	4,86	0,1001	0,0662
MPF34-12	98,31%	10,0	5,27	0,0802	0,0743
MPF34-13	98,35%	10,0	5,30	0,0776	0,0823
MPF34-14	98,28%	10,0	5,47	0,0781	0,0986
MPF34-15	98,36%	11,0	5,79	0,0854	0,1134
MPF34-16	99,73%	15,5	7,94	0,0201	0,0934
MPF34-17	99,67%	16,0	8,90	0,0233	0,1095
MPF34-18	99,80%	18,0	9,50	0,0174	0,1238
MPF34-19	99,80%	19,5	11,11	0,0166	0,1485
MPF34-20	99,77%	25,0	13,55	0,0260	0,2273
MPF34-21	99,81%	30,0	17,13	0,0241	0,3017

Tabla A4.9: Datos para la confección de la gráfica 4.23

	$\ln(L_{Al}/L_w)$	$\ln(Al^{3+})$
Muestra		mol/L
MPF34-3	-1,1661	-3,3277
MPF34-4	-1,6320	-3,1014
MPF34-5	-0,8847	-2,1839
MPF34-6	-0,8600	-2,9769
MPF34-7	-0,6072	-3,0376
MPF34-8	-1,0989	-1,8427
MPF34-9	-1,9857	-2,9693
MPF34-10	-2,5004	-2,7808
MPF34-11	-2,3020	-2,7145
MPF34-12	-2,5235	-2,5993
MPF34-13	-2,5563	-2,4969
MPF34-14	-2,5502	-2,3166
MPF34-15	-2,4610	-2,1765
MPF34-16	-3,9092	-2,3708
MPF34-17	-3,7612	-2,2117
MPF34-18	-4,0539	-2,0887
MPF34-19	-4,0974	-1,9073
MPF34-20	-3,6486	-1,4813
MPF34-21	-3,7271	-1,1984

A4.3 Comparación de resultados

Finalmente, se presenta la tabla donde se reflejan los resultados obtenidos para la diferencia de presión osmótica por ambos métodos.

Tabla A4.10: Datos para la confección de la gráfica 4.19

Muestra	$\Delta\pi_{(\text{Van'tHoff})}$	$\Delta\pi_{(\text{Pitzer})}$
	bar	bar
MPF34-3	3,81	2,91
MPF34-4	8,63	7,33
MPF34-5	11,82	8,21
MPF34-6	5,62	4,08
MPF34-7	5,24	3,85
MPF34-8	15,04	9,51
MPF34-9	7,76	5,98
MPF34-10	7,07	4,96
MPF34-11	7,16	4,86
MPF34-12	7,94	5,27
MPF34-13	8,37	5,30
MPF34-14	9,36	5,47
MPF34-15	10,48	5,79
MPF34-16	11,27	7,94
MPF34-17	12,92	8,90
MPF34-18	14,17	9,50
MPF34-19	16,91	11,11
MPF34-20	23,60	13,55
MPF34-21	29,01	17,13

ANEXO 5:

Estudio de Polarización de la membrana MPF-34

A5.1 Determinación del rechazo real

Se ha calculado el rechazo real de aluminio, fósforo y azufre utilizando el método combinado Película/Spiegler-Kedem [31].

Utilizando la ecuación que relaciona el rechazo observado y el real, dependiendo de la densidad de flujo de permeado y la velocidad lineal del fluido del lado del rechazo.

$$\ln\left(\frac{1-R_o}{R_o}\right) = \ln\left(\frac{1-R_i}{R_i}\right) + b\left(\frac{J_p}{u^\alpha}\right) \quad \text{A5.1}$$

Puede graficarse el rechazo observado de cada especie (P, S y Al) en función de la velocidad lineal, u , tal y como se muestra en la figura 4.25.

Tabla A5.1: Rechazos observados de P, S y Al de los ensayos versus velocidad lineal en los ensayos de polarización de la membrana MPF-34

Muestra	u m/s	R observado (%)		
		P	S	Al
MPF34-22	0,33	64,08%	33,04%	97,91%
MPF34-23	0,52	64,73%	36,31%	98,75%
MPF34-24	1,04	64,72%	35,15%	98,64%
MPF34-25	1,56	65,20%	36,11%	99,30%
MPF34-26	2,08	65,68%	37,13%	99,02%

Las gráficas A5.1 a A5.3 se realizaron con los datos que se muestran en la tabla A5.2, a partir de los cuales se obtiene gráficamente el rechazo real de la membrana.

Tabla A5.2: Cálculo de los términos de la ec. A5.1 para la determinación gráfica del rechazo real de la membrana MPF-34

Muestra	u	ln (1-R _o / R _o)			J _p	J _p / u ^α
	m/s	P	S	Al	L/h.m ²	
MPF34-22	0,33	-0,5788	0,7066	-3,8447	9,17	24,20
MPF34-23	0,52	-0,6071	0,5619	-4,3676	9,48	16,80
MPF34-24	1,04	-0,6068	0,6125	-4,2839	9,96	9,62
MPF34-25	1,56	-0,6277	0,5706	-4,9529	9,53	6,46
MPF34-26	2,08	-0,6491	0,5266	-4,6108	9,69	5,10

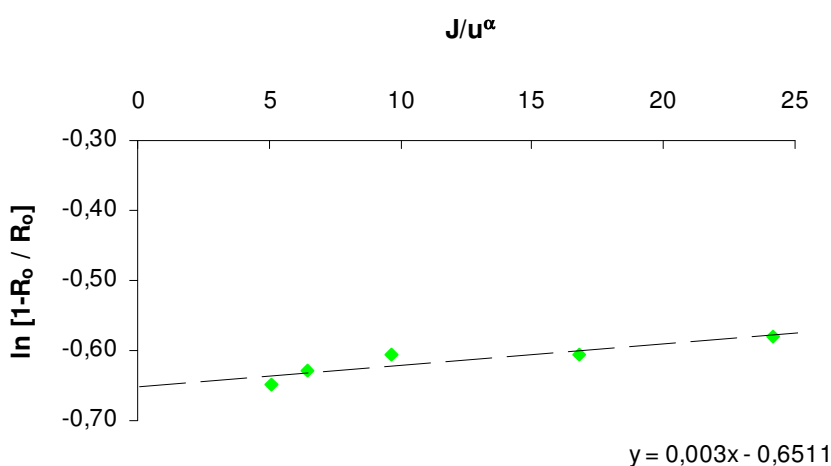


Figura A5.1: Representación gráfica para el fósforo de los términos experimentales de la ec. A5.1 para la determinación del rechazo real de P de la membrana MPF-34

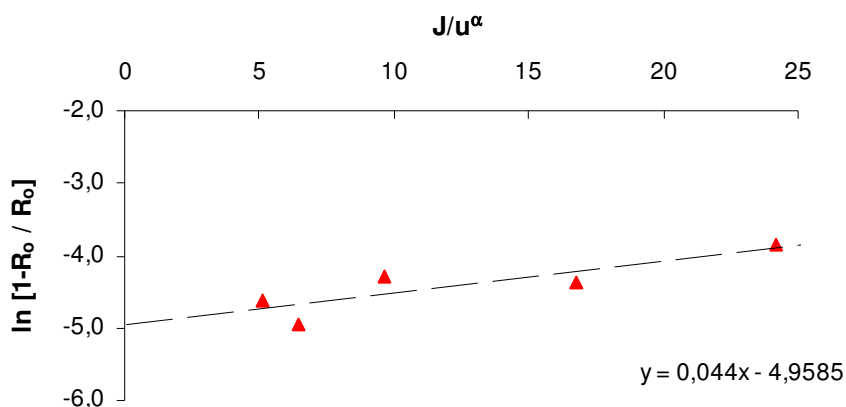


Figura A5.2: Representación gráfica para el aluminio de los términos experimentales de la ec. A5.1 para la determinación del rechazo real de Al de la membrana MPF-34

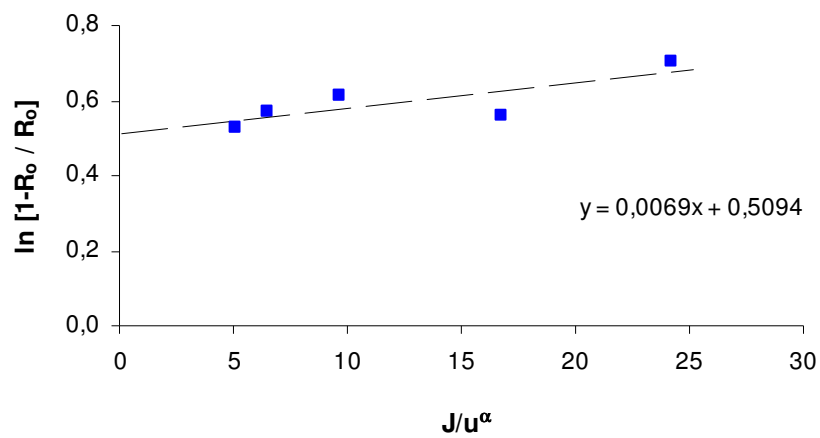


Figura A5.3: Representación gráfica para el azufre de los términos experimentales de la ec. A5.1 para la determinación del rechazo real de S de la membrana MPF-34

En la ecuación de las rectas resultantes, el término independiente permite obtener el término que contiene el rechazo real. Los valores obtenidos son:

$\ln (1-R_i / R_i)$		
P	S	Al
-0,6511	0,5094	-4,9585

R_i		
P	S	Al
65,73%	37,54%	99,30%

ANEXO 6:

Estudio de Concentración

A6.1 Concentración mediante nanofiltración

El proceso de concentración explicado en el capítulo 4 se realizó en una primera etapa utilizando la membrana de nanofiltración MPF-34 en la celda Sepa® CFII. Se recogieron muestras cada 60 minutos para analizar la concentración de permeado y concentrado regularmente.

La tabla A6.1 muestra los resultados obtenidos.

Tabla A6.1: Resultados del ensayo de concentración de la muestra industrial con la membrana de nanofiltración MPF-34

Muestra	Tiempo	Presión	J _p	Concentrado			Permeado			Rechazo		
	h	bar	L/h.m ²	P (mol/L)	S (mol/L)	Al (mol/L)	P (mol/L)	S (mol/L)	Al (mol/L)	P	S	Al
	0	15,0	6,1									
MPF34-C1	1	15,0	6,9	0,508	0,137	0,084	0,154	0,071	0,0005	69,77%	48,52%	99,41%
MPF34-C2	2	15,0	7,0	0,511	0,138	0,085	0,156	0,071	0,0005	69,50%	48,59%	99,45%
MPF34-C3	3	15,0	6,7	0,522	0,141	0,088	0,162	0,073	0,0004	69,05%	47,82%	99,50%
MPF34-C4	4	15,5	7,4	0,536	0,144	0,091	0,160	0,073	0,0003	70,14%	49,43%	99,69%
MPF34-C5	5	15,5	7,2	0,546	0,146	0,094	0,159	0,072	0,0003	70,84%	50,87%	99,69%
MPF34-C6	6	16,5	7,2	0,554	0,148	0,096	0,153	0,070	0,0003	72,41%	52,72%	99,71%
MPF34-C7	7	17,5	7,0	0,569	0,150	0,099	0,147	0,068	0,0003	74,21%	54,66%	99,75%
MPF34-C8	8	17,5	7,7	0,597	0,157	0,104	0,148	0,068	0,0003	75,28%	56,57%	99,75%
MPF34-C9	9	17,5	6,8	0,590	0,155	0,104	0,152	0,069	0,0003	74,27%	55,21%	99,73%
MPF34-C10	10	18,0	7,5	0,602	0,156	0,107	0,153	0,070	0,0002	74,54%	55,21%	99,78%
MPF34-C11	11	16,0	7,0	0,612	0,160	0,110	0,173	0,075	0,0004	71,73%	53,07%	99,61%
MPF34-C12	12	18,0	7,1	0,622	0,161	0,112	0,153	0,069	0,0003	75,36%	57,39%	99,69%
MPF34-C13	13	18,0	7,8	0,641	0,165	0,116	0,164	0,073	0,0003	74,42%	55,89%	99,73%
MPF34-C14	14	18,0	7,0	0,650	0,167	0,119	0,156	0,068	0,0002	76,06%	59,24%	99,80%
MPF34-C15	15	18,0	7,5	0,670	0,186	0,123	0,174	0,076	0,0003	74,06%	59,32%	99,75%
MPF34-C16	16	18,0	7,3	0,668	0,169	0,124	0,185	0,079	0,0003	72,38%	53,21%	99,76%
MPF34-C17	17	18,0	7,2	0,704	0,177	0,132	0,188	0,079	0,0003	73,31%	55,24%	99,78%
MPF34-C18	18	18,0	7,0	0,724	0,181	0,138	0,192	0,080	0,0003	73,54%	55,62%	99,75%
MPF34-C19	19	19,0	7,2	0,743	0,185	0,143	0,193	0,081	0,0003	74,05%	56,32%	99,79%
MPF34-C20	20	19,5	7,3	0,767	0,189	0,149	0,199	0,082	0,0003	74,12%	56,46%	99,77%
MPF34-C21	21	20,0	7,6	0,804	0,197	0,157	0,202	0,082	0,0004	74,89%	58,24%	99,77%
MPF34-C22	22	20,0	6,9	0,814	0,199	0,161	0,207	0,083	0,0003	74,52%	58,08%	99,79%
MPF34-C23	23	20,0	6,8	0,857	0,208	0,172	0,225	0,088	0,0006	73,80%	57,99%	99,67%
MPF34-C24	24	21,0	7,4	0,872	0,209	0,176	0,224	0,088	0,0005	74,33%	58,21%	99,74%
MPF34-C25	25	22,0	6,4	0,861	0,209	0,189	0,207	0,081	0,0008	75,94%	61,24%	99,55%
MPF34-C26	26	23,0	7,0	0,887	0,212	0,199	0,216	0,084	0,0009	75,67%	60,38%	99,57%
MPF34-C27	27	24,0	7,0	0,924	0,220	0,209	0,213	0,083	0,0005	76,98%	62,42%	99,75%
MPF34-C28	28	25,0	7,1	0,990	0,233	0,228	0,227	0,087	0,0006	77,04%	62,79%	99,73%
MPF34-C29	29	26,0	7,3	1,037	0,243	0,243	0,240	0,090	0,0005	76,84%	63,02%	99,79%
MPF34-C30	30	26,0	6,6	1,111	0,257	0,266	0,256	0,093	0,0005	76,97%	63,80%	99,80%
MPF34-C31	31	28,0	7,2	1,139	0,262	0,279	0,273	0,097	0,0006	76,05%	63,06%	99,79%
MPF34-C32	32	30,0	7,4	1,215	0,276	0,303	0,284	0,099	0,0007	76,66%	63,96%	99,78%
MPF34-C33	33	31,0	7,2	1,342	0,301	0,344	0,317	0,106	0,0009	76,36%	64,69%	99,73%
MPF34-C34	34	32,0	6,3	1,454	0,324	0,384	0,363	0,116	0,0008	75,01%	64,19%	99,78%
MPF34-C35	35	34,0	7,2	1,479	0,330	0,393	0,361	0,112	0,0020	75,59%	65,97%	99,50%
MPF34-C36	36	34,0	6,0	1,559	0,343	0,429	0,400	0,119	0,0018	74,31%	65,28%	99,58%
MPF34-C37	37	34,0	5,0	1,598	0,362	0,475	0,469	0,132	0,0020	70,64%	63,59%	99,58%
<i>Promedio</i>										74,07%	57,79%	99,70%

Muestra	Muestra compuesta	Concentrado (0,6 L)			Permeado (3 L)		
		P (mol/L)	S (mol/L)	Al (mol/L)	P (mol/L)	S (mol/L)	Al (mol/L)
MPF34-C38	Muestra compuesta	1,687	0,370	0,482	0,207	0,082	0,0006

A6.2 Concentración mediante ósmosis inversa

En una segunda etapa, utilizando la membrana de ósmosis inversa SE (Osmonics) en la celda Sepa® CFII, se trató el permeado proveniente de la nanofiltración. Igualmente que en el caso anterior, se recogieron muestras cada 60 minutos para analizar la concentración de permeado y concentrado.

La tabla A6.2 muestra los resultados obtenidos.

Tabla A6.2: Resultados del ensayo de concentración del permeado de NF con la membrana de ósmosis inversa SE (Osmonics)

Muestra	Tiempo	Presión	J _p	Concentrado			Permeado			Rechazo		
	h	bar	L/h.m ²	P (mol/L)	S (mol/L)	Al (mol/L)	P (mol/L)	S (mol/L)	Al (mol/L)	P	S	Al
	0	20,0	13,9									
SE-C1	1	20,0	10,2	0,187	0,077	6,2E-04	4,2E-03	2,2E-03	1,6E-05	97,74%	97,14%	97,40%
SE-C2	2	20,0	9,8	0,209	0,085	7,3E-04	3,3E-03	1,9E-03	9,3E-06	98,43%	97,80%	98,73%
SE-C3	3	21,0	9,7	0,218	0,089	7,7E-04	2,8E-03	1,6E-03	1,7E-05	98,72%	98,16%	97,74%
SE-C4	4	22,0	9,7	0,226	0,092	7,4E-04	2,6E-03	1,5E-03	6,0E-06	98,84%	98,32%	99,19%
SE-C5	5	23,0	10,0	0,239	0,097	7,9E-04	2,9E-03	1,7E-03	7,4E-06	98,78%	98,30%	99,07%
SE-C6	6	24,0	10,5	0,256	0,104	8,7E-04	2,4E-03	1,4E-03	6,7E-06	99,04%	98,61%	99,23%
SE-C7	7	24,0	9,5	0,265	0,108	8,9E-04	2,6E-03	1,6E-03	6,8E-06	99,02%	98,56%	99,23%
SE-C8	8	25,0	10,4	0,282	0,115	9,8E-04	3,1E-03	1,8E-03	1,4E-06	98,91%	98,41%	99,86%
SE-C9	9	25,0	9,7	0,305	0,122	1,1E-03	3,4E-03	2,2E-03	6,7E-06	98,88%	98,22%	99,36%
SE-C10	10	28,0	10,6	0,317	0,129	1,0E-03	3,7E-03	2,1E-03	9,1E-06	98,82%	98,38%	99,12%
SE-C11	11	29,0	10,0	0,339	0,138	1,1E-03	3,5E-03	2,0E-03	6,9E-06	98,98%	98,57%	99,37%
SE-C12	12	30,0	9,7	0,368	0,149	1,2E-03	3,7E-03	2,2E-03	5,9E-06	99,00%	98,55%	99,51%
SE-C13	13	32,0	9,6	0,400	0,163	1,3E-03	3,7E-03	2,2E-03	5,2E-06	99,07%	98,63%	99,60%
SE-C14	14	35,0	9,9	0,426	0,173	1,4E-03	4,0E-03	2,4E-03	4,9E-06	99,07%	98,60%	99,65%
SE-C15	15	37,0	9,0	0,487	0,199	1,6E-03	4,8E-03	3,0E-03	8,9E-06	99,02%	98,50%	99,43%
SE-C16	16	38,0	8,8	0,521	0,212	1,7E-03	6,1E-03	3,9E-03	7,9E-06	98,82%	98,18%	99,53%
<i>Promedio</i>										98,82%	98,31%	99,13%

Muestra	Muestra compuesta	Concentrado (0,9 L)			Permeado (1,9 L)		
		P (mol/L)	S (mol/L)	Al (mol/L)	P (mol/L)	S (mol/L)	Al (mol/L)
SE-C17	Muestra compuesta	0,518	0,211	0,0017	3,94E-03	2,22E-04	9,00E-06

A6.3 Cálculo de la concentración final mediante la ecuación de Rayleigh

Las tablas A6.3 y A6.4 muestran los cálculos de la composición final del concentrado y permeado para las dos etapas de concentración (NF y OI).

Del desarrollo de la variación de concentración en función de la variación de volumen mediante la ecuación de Rayleigh, se han utilizado las siguientes ecuaciones de cálculo:

$$C_{Pf} = \frac{V_0 \cdot C_{R_0} - V_f \cdot C_{Rf}}{V_0 - V_f} \quad \text{A6.1}$$

$$C_{Rf} = C_{R_0} \cdot \left(\frac{V_f}{V_0} \right)^{-R} \quad \text{A6.2}$$

Tabla A6.3: Predicción de la composición de concentrado y permeado de la nanofiltración mediante las ec. A6.1 y A6.2

	V_0	V_f	R	C_{R_0}	C_{Rf}	C_{Pf}	V_{fp}
	L	L	%	mol/L	mol/L	mol/L	L
Al	3,60	0,60	99,70%	0,084	0,503	0,00055	3,00
P	3,60	0,60	74,07%	0,508	1,914	0,226	3,00
S	3,60	0,60	57,79%	0,137	0,386	0,087	3,00

Tabla A6.3: Predicción de la composición de concentrado y permeado de la ósmosis inversa mediante las ec. A6.1 y A6.2

	V_0	V_f	R	C_{R_0}	C_{Rf}	C_{Pf}	V_{fp}
	L	L	%	mol/L	mol/L	mol/L	L
Al	2,80	0,90	99,13%	0,00062	0,00191	8,97E-06	1,90
P	2,80	0,90	98,82%	0,187	0,574	3,67E-03	1,90
S	2,80	0,90	98,31%	0,077	0,234	2,15E-03	1,90

PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES

Publicaciones científicas y técnicas

- **Guastalli, A.R.**; Labanda, J.; Llorens, J.; *Separation of phosphoric acid from an industrial rinsing water by means of nanofiltration*. Desalination, Volume 243, Issues 1–3, July 2009, Pages 218–228.
- **Guastalli, A.R.**; Llorens, J.; Fruitós, O., *Estudio sobre la aplicación de membranas en la recuperación del ácido fosfórico en aguas de lavado industrial*, Informe Técnico N° IT 455, Publicación del Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería (CIMNE), Barcelona, España (septiembre 2005).
- **Guastalli, A.R.**; Llorens, J., *Aplicación de la nanofiltración en la recuperación del ácido fosfórico en aguas de lavado industrial*, Informe Técnico N° IT 443, Publicación del Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería (CIMNE), Barcelona, España (febrero 2005).

Publicación de capítulos en libros

- **Guastalli, A.R.**; Parrilla R.; Llorens J.; Mata J., *Application of Electrodialysis on Recovering Phosphoric Acid from an Industrial Rinsewater*. Trends in electrochemistry and corrosion at the beginning of the 21st century, Cabot Julia, Pere-Lluis / Brillas Coso, Enric – Publicaciones Universidad de Barcelona, pág. 421-429, 2003 (ISBN 84-475-2639-9)

Comunicaciones orales

- Autores: **A.R. Guastalli**, J. Llorens.
Título: “*Aplicación de técnicas de membranas para la recuperación o eliminación de productos*”. Ecomed Pollutec 2005. Jornadas de Transferencia Tecnológica organizadas por FITEC. Barcelona, 9 de marzo de 2005.
- Autores: **A.R. Guastalli**, J. Llorens, J. Mata.
Título: “*Aplicación de la Nanofiltración en la Recuperación del ácido fosfórico de un agua de lavado industrial*”. Eurosurf 2002. Barcelona, 27 de noviembre de 2002.

Para Marco,

Cos'è una goccia d'acqua se pensi al mare
un seme piccolino di un melograno
un filo d'erba verde in un grande prato
una goccia di rugiada che cos'è?
Il passo di un bambino una nota sola
un segno sopra un rigo una parola
qualcuno dice un niente, ma non è vero
perché lo sai perché, lo sai perché?

Goccia dopo goccia nasce un fiume
un passo dopo l'altro si va lontano
una parola appena e nasce una canzone
da un ciao detto per caso un'amicizia nuova.
E se una voce sola si sente poco
insieme a tante altre diventa un coro
e ognuno può cantare anche se è stonato
da niente nasce niente, questo sì.

...

Goccia dopo goccia nasce un fiume
e mille fili d'erba fanno un prato
una parola sola ed ecco una canzone
da un ciao detto per caso un'amicizia ancora.
Un passo dopo l'altro si va lontano
arriva fino a dieci poi sai contare
un gratacielo immenso comincia da un mattone
da niente nasce niente, questo sì.

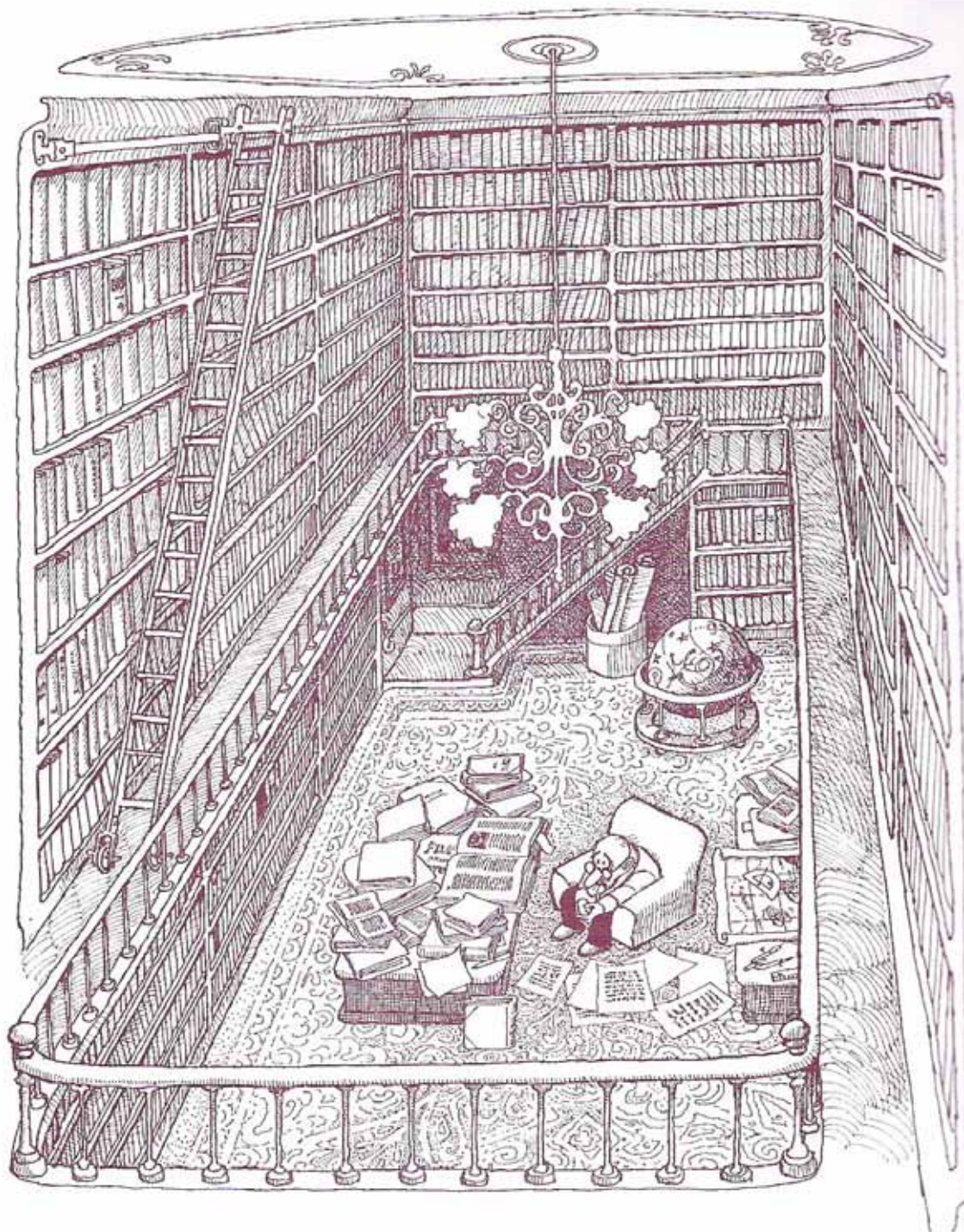
...

Da niente nasce niente, tutto qui!

Goccia dopo goccia

*Emilio Di Stefano, autore del testo
Gianfranco Fasano, autore della musica*

Para Fabio,



-BUENO, ¿Y AHORA QUE SÉ TANTO, QUÉ ?

Quino, de "Esto no es todo"