

# DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA ACTIVIDAD DEL AGUA EN SOLUCIONES TERNARIAS H<sub>2</sub>O-ELECTROLITO-POLÍMERO

**Micaela, Paulazzo Chartier**

*Practicante. Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE)  
Facultad de Ingeniería Química (FIQ-UNL)*

**Área:** Ciencias Exactas. **Sub-área:** Química

## INTRODUCCIÓN

Los polímeros de bajo peso molecular, como es el caso del Polietilenglicol 400 (PEG400), pueden ser usados en diversos fines: disolventes no volátiles, reciclado de catalizadores valiosos, como co-disolvente, en la industria farmacéutica disolventes no volátiles, incorporados en formulaciones anticorrosivas, involucrados en los procesos de síntesis de nanopartículas metálicas orientadas, entre otros. En este último caso, la adsorbabilidad sobre superficies metálicas permite regular los procesos de nucleación y crecimiento de nanopartículas, determinando la morfología y naturaleza de sus caras, cuestiones de vital importancia en el desarrollo de electrocatalizadores. Dada su alta solubilidad en agua, la mayoría de las aplicaciones se dan en disoluciones acuosas, pudiendo recuperarse luego por extracción o destilación directa. Además, proporciona una aparente disminución de polaridad en la disolución, lo que conduce al incremento en la solubilidad de moléculas orgánicas. Su comportamiento es afectado por la presencia de sales por lo que resulta indispensable el análisis de las soluciones acuosas que contienen PEG400 en presencia de electrolitos.

## OBJETIVOS

El presente trabajo tiene por objetivo determinar experimentalmente la actividad del agua en soluciones ternarias compuestas por un polímero (Polietilenglicol 400) y un electrolito (cloruro de sodio) en solución acuosa, a temperaturas entre 45 y 75 °C, para un posterior modelado de la dependencia de la actividad del agua con la concentración molal.

---

Proyecto: "Estudio de efectos configuracionales y electrónicos en Electrocatálisis a través del uso combinado de técnicas electroquímicas, de caracterización superficial y modelos teóricos" PICT-2011-1548 (2012-2015). Director: Abel, Chialvo.

Director del practicante: Francisco, Passamonti

## METODOLOGÍA

Se empleó un dispositivo (basado en el desarrollo de Kim y col. (2004)) que garantiza isotermicidad del sistema y posibilita realizar medidas precisas de presión y temperatura, con capacidad de desgasificación “in situ” de las soluciones mediante vacío, para eliminar gases disueltos en la solución y en fase gas. El equipo ya ha sido empleado para el análisis de diferentes soluciones (Maggiolo y col., 2011). La evaluación de la actividad del agua consistió en la determinación experimental de la presión de vapor de equilibrio sobre una solución acuosa de composición y temperatura conocidas. Las mediciones de presión de las soluciones se determinaron mediante un manómetro de mercurio. La temperatura se registró con una apreciación de 0,01 °C, la presión con una apreciación de 0,25 mmHg, teniendo el equipo un error menor al 0,4 %.

Se realizaron experiencias a cuatro temperaturas (45, 55, 65 y 75°C), en un rango de concentraciones molales entre 0 y 6 molal para cada soluto. Es de destacar que en bibliografía es muy limitada la información experimental para soluciones acuosas ternarias a temperaturas superiores a 25 °C, de ahí la importancia de este tipo de trabajos.

### Cálculo de la actividad de agua a partir de datos experimentales

La actividad del agua ( $a_1$ ) en soluciones conteniendo componentes no volátiles puede evaluarse a partir de la determinación de la dependencia de la presión de vapor con la composición de los solutos disueltos (usualmente molalidad):

$$a_1(T, m_2, m_3) = \frac{\bar{f}_1(T, m_2, m_3)}{f_1^0(T)} = \frac{P_1(T, m_2, m_3)}{P_1^0(T)} \quad (1)$$

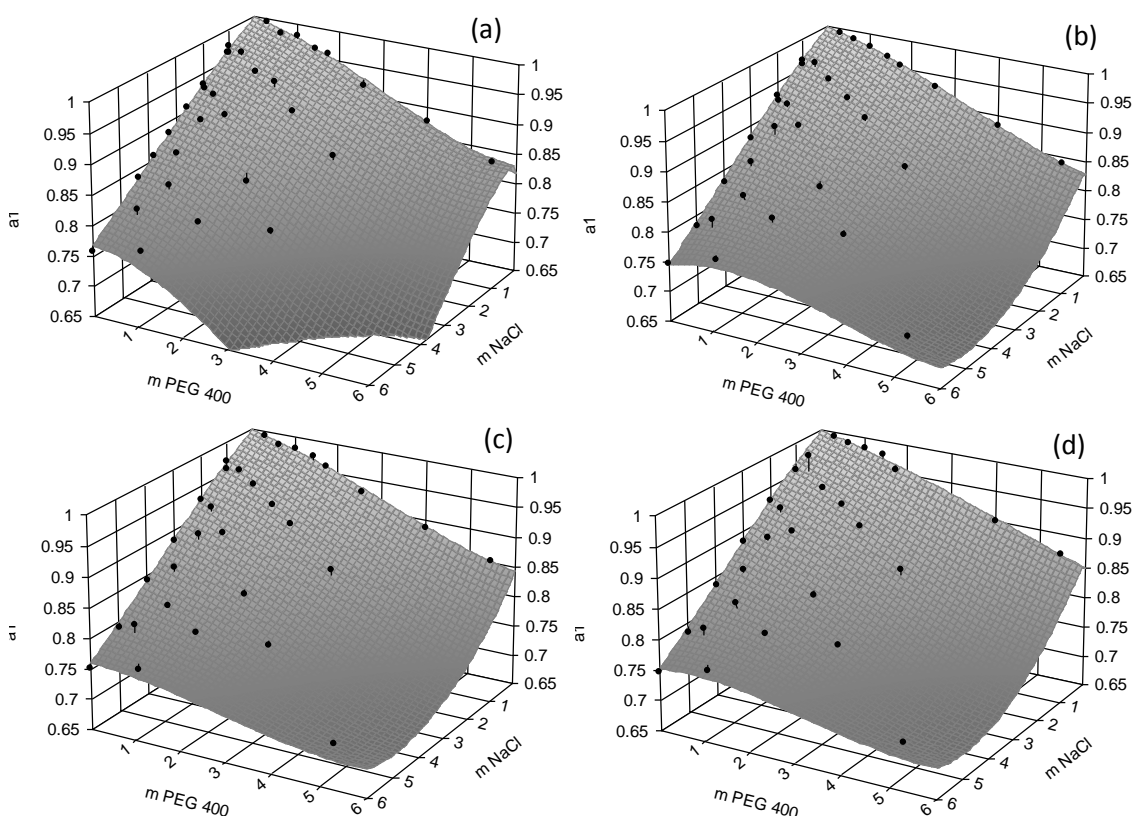
Donde  $f_1$  representa la fugacidad del agua y  $P_1(T)$  la presión de vapor a la temperatura de trabajo (calculada de acuerdo a Wagner y Pruss, 2002), las cuales se pueden considerar iguales en las condiciones de trabajo.  $P_1(T, m_2, m_3)$  es la presión de vapor de la solución a la temperatura de trabajo y concentraciones molales  $m_2$  (NaCl) y  $m_3$  (PEG400). Los datos experimentales fueron correlacionados a través de una ecuación específica para este tipo de soluciones (Passamonti y col., 2015), la cual cumple con las condiciones que la termodinámica de soluciones impone (ecuación (2)):

$$\begin{aligned} a_1(m_2, m_3) = & 1 + \frac{1}{n_1^0} \left[ m_3 + \nu m_2 - \frac{A^\gamma}{3\sqrt{2}} (\nu_A z_A^2 + \nu_C z_C^2)^{1,5} m_2^{1,5} \right] + \frac{1+2B}{2n_1^{0,2}} m_3^2 + \\ & + \frac{\nu(4+B-C)}{2n_1^{0,2}} m_2 m_3 - \frac{3+18B}{6n_1^{0,3}} m_3^3 + a m_2^2 + b m_2^{1,5} m_3 + c m_2 m_3^2 + d m_2^{1,5} m_3^3 + \\ & + e m_3^4 + f m_2^{2,5} \end{aligned} \quad (2)$$

Donde  $A^\gamma$  es el coeficiente de Debye-Hückel,  $n_1^0$  la molalidad del solvente,  $\nu$ ,  $\nu_A$  y  $\nu_C$  son los coeficientes estequiométricos del electrolito, del anión y del catión, respectivamente,  $z_A$  y  $z_C$  la carga del anión y catión, respectivamente,  $B$  y  $C$  son combinaciones de los parámetros de la ecuación de Porter para sistemas ternarios, y  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  y  $f$  son parámetros de correlación de ajuste.

## RESULTADOS

Para cada temperatura se analizaron entre 31 y 36 soluciones a diferentes concentraciones. En cada una de ellas se calculó la presión de vapor y luego la actividad de acuerdo a la ecuación (1). A partir de esta información experimental, se pudieron establecer superficies tridimensionales de correlación de la actividad del agua en función de  $m_2$  y  $m_3$ , paramétricas con la temperatura (ecuación 2), la cuales se muestran a continuación en la Figura 1.



**Figura 1.** Actividad del agua en función de la molalidad del NaCl y PEG 400. Datos experimentales y superficies de correlación. (a) 45°C, (b) 55 °C, (c) 65 °C, (d) 75 °C

En la Tabla 1 se lista los parámetros de ajuste de la ecuación (2) empleada para el modelado (Passamonti y col., 2015):

**Tabla 1:** parámetros de ajustes de las ecuaciones de correlación

Parámetro	45°C	55°C	65°C	75°C
N	36	33	33	31
$A'$	1,21695	1,24200	1,26918	1,29846
B	-16,26	-13,64	-12,28	-6,595
C	-15,88	16,47	19,88	37,00
$a (x10^2)$	-1,359	-1,597	-1,632	-1,627
$b (x10^3)$	0,4386	6,205	4,749	7,185
$c (x10^3)$	-1,595	-1,070	0,01097	-1,008
$d (x10^4)$	3,405	1,881	0,008949	2,749
$e (x10^5)$	3,760	2,977	3,297	0,3609
$f (x10^3)$	2,928	3,603	3,856	3,683
$r^2$	0,99480	0,99508	0,99480	0,99240

## CONCLUSIONES

Para cada temperatura se realizaron un número importante de determinaciones experimentales de la actividad del agua para el sistema ternario H<sub>2</sub>O-NaCl-PEG400 en el rango de temperatura entre 45 y 75 °C, variando las concentraciones de cada soluto entre 0 y 6 molal. Dicha información experimental pudo ser empleada para el modelado de la actividad del agua en función de las concentraciones molales de los solutos disueltos obteniéndose índices de correlación altos (mayores a 0,992), la cual considera las restricciones que la termodinámica de soluciones impone.

## REFERENCIAS

- Kim K., Choi S., Lee H.**, 2004. Vapor Pressures of the 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide + Water, 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water, and 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water Systems. *Journal of Chemical Engineering Data* 49, 1550.
- Maggiolo M.O., Passamonti F.J., Chialvo A.C.**, 2011. "Vapor pressure of saturated aqueous solutions of potassium Sulphate from 310 K to 345 K" *Journal of Thermodynamics* (2011) Artículo 432132.
- Wagner W., Pruss A.**, 2002. "The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31 387.
- Passamonti F.J., Gennero de Chialvo M.R., Chialvo A.C.**, 2015. "Equation for solvent activity correlation in ternary solutions with electrolyte and molecular components". *Fluid Phase Equilibria* 388 118-122.