



Predicción del valor de actividad de agua de una disolución de electrolitos

Apellidos, nombre	Pastor Navarro, Clara (clarapastor@upv.es) Talens Oliag, Pau (pautalens@tal.upv.es)
Departamento	Tecnología de Alimentos
Centro	Universitat Politècnica de València



1 Resumen de las ideas clave

La actividad de agua de una disolución de electrolitos, como por ejemplo una salmuera, es un factor fundamental a tener en cuenta si se desea mantener la estabilidad y calidad de un alimento durante un periodo de tiempo prolongado. La actividad de agua será considerada segura para un alimento si se proporcionan los datos adecuados que demuestren que el alimento a esa actividad de agua o por debajo de ella no permite el crecimiento de microorganismos.

2 Introducción

Tradicionalmente, la conservación de alimentos en una disolución de electrolitos, como por ejemplo son las aceitunas en salmuera, ha resultado una forma eficaz y barata de consumir este apreciado alimento durante todo el año. La adición de salmuera (o disolución de sal en agua) como método para preservar la vida útil de los alimentos basa su fundamento en la disminución de la actividad del agua del producto a conservar, resultando este parámetro un indicador inequívoco, no de la cantidad total de agua presente, sino de aquella cantidad disponible para que bacterias de todo tipo se desarrollen y proliferen hasta alterar el alimento. La fermentación láctica que se produce en el interior de las vasijas, donde conviven tanto bacterias beneficiosas como perjudiciales, depende en gran medida de la correcta concentración de sal de las salmueras. Por lo tanto, su elaboración resulta un factor básico para garantizar un almacenamiento prolongado en el tiempo, sin que se produzcan alteraciones prematuras de las aceitunas ya que, una concentración de sal menor de la debida fomenta el crecimiento de bacterias y la consiguiente alteración (putrefacción) del fruto y, una concentración de sal elevada proporciona un gusto excesivamente salado y provoca en la aceituna efectos no deseados como su deshidratación dando un aspecto "arrugado".

3 Objetivo

El objetivo de este artículo docente consiste en que el alumno sea capaz de predecir el valor de actividad de agua de una disolución de electrolitos a partir del coeficiente osmótico propuesto por Bromley (1973) y por Pitzer (1973) para preservar la vida útil de un alimento conservado en una salmuera, como pueden ser las aceitunas.

4 Desarrollo

Para predecir el valor de actividad de agua de este tipo de disoluciones de gran interés para la industria alimentaria se utiliza la ecuación 1.

$$a_w = \exp(-0.018m\psi)$$

Ecuación 1. Ecuación para predecir el valor de actividad de agua de una disolución de electrolitos



siendo m la molalidad del soluto, ν el número de especies iónicas por mol de soluto en disolución y ϕ el coeficiente osmótico.

El coeficiente osmótico puede ser calculado por Bromley^[1] o Pitzer^[2] de acuerdo con las siguientes ecuaciones, respectivamente.

$$\phi = 1 + 2.303 \left[-|Z_+Z_-|A_\gamma \frac{I^{\frac{1}{2}}}{3} \sigma + (0.06 + 0.6B)|Z_+Z_-| \frac{I}{2} \psi + B \frac{I}{2} \right]$$

Ecuación 2. Ecuación para calcular el coeficiente osmótico según Bromley^[1]

$$\phi = 1 - |Z_+Z_-|F + m \frac{2\nu_+\nu_-}{\nu_+ + \nu_-} B_{\pm} + m^2 \frac{2(\nu_+\nu_-)^{\frac{3}{2}}}{\nu_+ + \nu_-} C_{\pm}$$

Ecuación 3. Ecuación para calcular el coeficiente osmótico según Pitzer^[2]

4.1 Ejemplo de cálculo

Se pretenden conservar unas aceitunas en salmuera siendo la proporción recomendada de sal (NaCl) del 10%. ¿Cuál será la actividad de agua de dicha salmuera?

La tabla 1, presenta la fracción másica de agua y sal y los pesos moleculares.

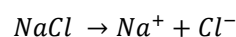
Tabla 1. Fracción másica y pesos moleculares del agua y sal

Salmuera	x (g/g)	Mr (g/mol)
H ₂ O	90	18
NaCl	10	58.5

Como se trata de una disolución de electrolitos se va a utilizar la ecuación 1. Para ello, se necesita calcular la molalidad de la sal, la cual se calcula de la siguiente forma:

$$m_{NaCl} = \frac{\text{moles de NaCl}}{\text{kg disolvente}} = \frac{10/58.5}{90/1000} = 1.90$$

Para calcular el número de especies iónicas (ν) hay que tener en cuenta que por cada mol de NaCl añadido al agua se genera un mol de Na⁺ y otro de Cl⁻, ambos capaces de interaccionar con el agua. Por tanto, el número de especies iónicas por mol de NaCl en disolución es 2, tal y como se observa en la ecuación 4.





Ecuación 4. Ecuación química que describe la disociación del NaCl en agua

4.1.1 Ejemplo de cálculo mediante Bromley

Para calcular el coeficiente osmótico por Bromley^[1] se necesita calcular:

$|Z_+Z_-|$: Valor absoluto del producto de las cargas iónicas

$$|Z_+Z_-| = |1 \times 1| = 1$$

$$A_\gamma = \text{coeficiente} \left(0.511 \text{ (kg mol)}^{\frac{1}{2}} \text{ a } 25^\circ\text{C} \right)$$

I es la fuerza iónica de la disolución, que se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 = \frac{1}{2} [m(1)^2 + m(-1)^2] = m = 1.90$$

$$\sigma = \frac{3}{\left(\rho l^{\frac{1}{2}}\right)^3} \left[1 + \rho l^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{1 + \rho l^{\frac{1}{2}}} - 2 \ln \left(1 + \rho l^{\frac{1}{2}} \right) \right]$$

siendo $\rho = 1$ para todos los solutos

Por tanto,

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{3}{\left(m^{\frac{1}{2}}\right)^3} \left[1 + m^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{1 + m^{\frac{1}{2}}} - 2 \ln \left(1 + m^{\frac{1}{2}} \right) \right] \\ &= \frac{3}{\left((1.90)^{\frac{1}{2}}\right)^3} \left[1 + (1.90)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{1 + (1.90)^{\frac{1}{2}}} - 2 \ln \left(1 + (1.90)^{\frac{1}{2}} \right) \right] = 0.258 \end{aligned}$$

B = parámetro característico de cada electrolito

Según Bromley^[1], $B_{\text{NaCl}} = 0.0574 \text{ kg mol}^{-1}$

$$\psi = \frac{2}{aI} \left[\frac{1 + 2aI}{(1 + aI)^2} - \frac{\ln(1 + aI)}{aI} \right]$$

$$\text{siendo } a = \frac{1.5}{|Z_+Z_-|} = \frac{1.5}{|1 \times 1|} = 1.5$$



Por tanto,

$$\psi = \frac{2}{al} \left[\frac{1 + 2al}{(1 + al)^2} - \frac{\ln(1 + al)}{al} \right] = \frac{2}{1.5 \times 1.90} \left[\frac{1 + 2 \times 1.5 \times 1.90}{(1 + 1.5 \times 1.90)^2} - \frac{\ln(1 + 1.5 \times 1.90)}{1.5 \times 1.90} \right] = -0.015$$

Una vez determinados todos los parámetros, se puede calcular ϕ

$$\phi = 1 + 2.303 \left[- \left(1 \times 0.511 \times \frac{(1.90)^{\frac{1}{2}}}{3} \times 0.258 \right) + (0.06 + 0.6 \times 0.0574) \times (1) \times \frac{1.90}{2} \times (-0.015) + 0.0574 \times \frac{1.90}{2} \right] = 0.9831$$

Finalmente,

$$a_w = \exp(-0.018mv\phi) = \exp(-0.018 \times 1.90 \times 2 \times 0.9831) = 0.9350$$

4.1.2 Ejemplo de cálculo mediante Pitzer

Para calcular el coeficiente osmótico por Pitzer^[2] se necesita determinar F

$$F = A_\phi \left[\frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} \right]$$

donde A_ϕ es el coeficiente de Debye-Hückel para la función osmótica que a 25°C toma el valor de 0.392, I es la fuerza iónica calculada como se ha indicado anteriormente, y el parámetro b es igual a 1.2 para todos los solutos ensayados.

Por tanto,

$$F = 0.392 \left[\frac{(1.90)^{\frac{1}{2}}}{1 + 1.2 \times (1.90)^{\frac{1}{2}}} \right] = 0.204$$

B_{\pm} se calcula como:

$$B_{\pm} = \beta_{\pm}^{(0)} + \beta_{\pm}^{(1)} \exp\left(-\alpha I^{\frac{1}{2}}\right)$$

siendo $\beta_{\pm}^{(0)}$, $\beta_{\pm}^{(1)}$ y C_{\pm} parámetros característicos de cada electrolito y α vale 2 para todos los solutos ensayados.

Según Pitzer y Mayorga^[3], $\beta_{\pm}^{(0)} = 0.0765$, $\beta_{\pm}^{(1)} = 0.2664$ y $C_{\pm} = 0.00127$



Por tanto,

$$B_{\pm} = 0.0765 + 0.2664 \exp\left(-2(1.90)^{\frac{1}{2}}\right) = 0.0934$$

Una vez determinados todos los parámetros, se puede calcular ϕ

$$\phi = 1 - (1 \times 0.204) + 1.90 \frac{2(1 \times 1)}{1 + 1} 0.0934 + (1.90)^2 \frac{2(1 \times 1)^{\frac{3}{2}}}{1 + 1} 0.00127 = 0.9785$$

Finalmente,

$$a_w = \exp(-0.018mv\phi) = \exp(-0.018 \times 1.90 \times 2 \times 0.9785) = 0.9353$$

Como se puede observar a partir de ambos modelos se puede predecir la actividad de agua de una disolución en donde el soluto es un electrolito.

5 Cierre

En este objeto de aprendizaje se ha expuesto cómo predecir el valor de actividad de agua de una disolución de electrolitos a partir del coeficiente osmótico propuesto por Bromley y por Pitzer, teniendo en cuenta su concentración. Se han descrito paso a paso cómo se han calculado todos los parámetros necesarios para predecirlo y finalmente se ha comprobado que ambos modelos se pueden usar indistintamente siempre y cuando se tengan todos los datos.

6 Bibliografía

- [1] Bromley, L.A. (1973). Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal*, 19(2): 313-320.
- [2] Pitzer, K.S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* 77(2):268-277.
- [3] Pitzer, K.S.; Mayorga, G. (1973). Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.* 77(19):2300-2308.