

Propiedades Volumétricas de Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio en Solución acuosa de Tiosulfato de Sodio Pentahidratado a Diferentes Temperaturas

Manuel S. Páez^{(1)*}, Armando Alvis⁽²⁾ y Guillermo Arrazola⁽²⁾

(1) Universidad de Córdoba, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Carrera 6 No. 76-103. Km 3. Vía Cereté. Córdoba. Colombia. (e-mail: mspaezm@unal.edu.co)

(2) Universidad de Córdoba, Programa de Ingeniería de Alimentos, Facultad de Ingenierías, Grupo de Investigación Procesos y Agroindustria de vegetales. Carrera 6 N° 76-103, Km 3, vía Cereté. Córdoba, Colombia.

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

Recibido Mar. 26, 2015; Aceptado Jun. 1, 2015; Versión final Jun. 19, 2015, Publicado Oct. 2015

Resumen

Se determinaron experimentalmente las densidades de la mezcla pseudobinaria trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio ([Emim⁺][CF₃SO₃⁻]) + solución acuosa de tiosulfato de sodio pentahidratado (Na₂S₂O₃·5H₂O) a las temperaturas de 283.15 a 318.15 K, usando un densímetro de tubo vibratorio Anton Paar modelo DMA 5000. A partir de estos datos se calcularon: volúmenes molares aparentes (V_{ϕ}^0), aparente límite (V_{ϕ}^0) y estándar de transferencia ($\Delta_{tr}V_{\phi}^0$). Se correlacionó el volumen molar aparente límite con la temperatura, resultando una segunda derivada del volumen molar aparente límite con respecto a la temperatura $\partial^2 V_{\phi}^0 / \partial T^2$ negativa. Este hecho, podría indicar que el [Emim⁺][CF₃SO₃⁻] se comporta como un soluto destructor de la estructura del solvente, mientras que el valor positivo para $\Delta_{tr}V_{\phi}^0$ podría indicar que en la solución predominan interacciones tipo ion-ion, reafirmando así lo obtenido con el criterio de Hepler.

Palabras clave: trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, densidad, volumen molar aparente, interacciones soluto-solvente

Volumetric Properties of Trifluorometanosulfonato 1-ethyl-3-Metilimidazolio in Aqueous Solution of Pentahydrated Sodium Thiosulfate at Different Temperatures

Abstract

Densities of pseudobinary mixture of water + 1-ethyl-3-methyl-imidazolium trifluoromethanesulfonate ([Emim⁺][CF₃SO₃⁻]) + aqueous solution of sodium thiosulfate pentahydrate (Na₂S₂O₃·5H₂O) were experimentally determined at temperatures from 283.15 to 318.15 K, using an Anton Paar model DMA 5000 vibrating tube densitometer. From these data the apparent molar volumes (V_{ϕ}^0), limiting apparent volumes (V_{ϕ}^0) and standard volumes of transfer ($\Delta_{tr}V_{\phi}^0$) were calculated. The limiting apparent molar volume was correlated with the temperature leading to a negative second derivative of the limiting apparent molar volume respect to the temperature $\partial^2 V_{\phi}^0 / \partial T^2$. This fact could indicate that [Emim⁺][CF₃SO₃⁻] behaves as a solute capable of braking the solvent structure, while the positive value for $\Delta_{tr}V_{\phi}^0$ could indicate the prevalence of ion-ion interactions in the solution, which confirms the results of Hepler's criterion.

Keywords: trifluorometanosulfonato 1-ethyl-3-metilimidazolio, density, apparent molar volume, solute-solvent interactions

INTRODUCCION

Los líquidos iónicos (LIs) se pueden definir como electrolitos compuestos enteramente de iones. Ellos son uno de los tipos más importantes de sales orgánicas, las cuales son líquidos cerca de la temperatura ambiente en su estado puro (Shekaari et al., 2010). La determinación precisa de las propiedades termofísicas de los LIs es necesaria para seleccionar aquellos con las propiedades más adecuadas para las diferentes aplicaciones. Por ejemplo, la transferencia de calor, el calor sensible y cambio de fase de almacenamiento depende de la densidad del fluido (Regueira et al., 2013). El uso y aplicaciones de los LIs exige cada vez mayor cantidad de datos sobre sus propiedades físicas, entre las más importantes se encuentran la densidad y propiedades relacionadas. Estos datos son fundamentales y útiles tanto en la parte teórica como en la práctica.

Es evidente por el amplio alcance de sus aplicaciones que las propiedades únicas de los LIs los convierten en sustancias apropiadas para muchos estudios fisicoquímicos, aun cuando sus capacidades como disolventes individuales no supere a las de los disolventes orgánicos convencionales, en términos de extracción y selectividad (Smirnova et al., 2004, Neves et al., 2009), de aquí que desde el punto de vista termodinámico resulta atractivo estudiarlos en estado mezclado; ya que ello podría ayudar a ampliar su utilidad en diversas aplicaciones por la adición de un co-disolvente. Por ejemplo, el agua puede actuar como un co-disolvente para aumentar la solubilidad mutua entre LIs con alcoholes o con sales, o como un anti-disolvente para reducir la solubilidad de los gases en estos.

Además, las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de electrolitos son fundamentales en diversos campos de la química y la ingeniería química en procesos de separación, tratamiento de aguas residuales, eliminación química de residuos, control de la contaminación, recuperación de petróleo, y corrosión, entre otros. Adicionalmente, las propiedades volumétricas de soluciones electrolíticas han demostrado ser muy útiles para dilucidar de manera indirecta las interacciones estructurales (soluto-solvente, soluto-soluto y solvente solvente) que ocurren en solución (Zafarani-Moattar y Izadi., 2011).

Los estudios sobre las propiedades volumétricas de LIs en mezclas son necesarios para la caracterización de la estructura y propiedades de las soluciones. Estas propiedades resultan de las interacciones moleculares que consisten en fuerzas de dispersión, interacciones dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno, transferencia de carga, alojamiento intersticial entre otras (Matkowska et al., 2013). El estudio de las propiedades volumétricas de las soluciones acuosas de LIs más sales, podría brindar información valiosa acerca de las interacciones que puede presentarse en este tipo de sistemas, las cuales son fundamentales para el entendimiento de los procesos de solvatación y asociación de iones presentes en estas mezclas (Sadeghi et al., 2010), pese a estos aspectos la información reportada acerca de esta temática de estudio es aun limitada.

Por lo anterior puede decirse que la investigación del comportamiento termodinámico de LIs en medio acuoso es de suma importancia (Singh et al., 2011).

En este trabajo, se reportan datos de densidad (ρ) de la mezcla pseudobinaria Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio ([Emim⁺][CF₃SO₃⁻]) en solución acuosa de Tiosulfato de Sodio Pentahidratado (Na₂S₂O₃·5H₂O) a temperaturas desde 283.15K a 318.15K. La densidad fue utilizada para calcular el volumen molar aparente (V_{ϕ}), el volumen molar aparente límite (V_{ϕ}^0), el volumen parcial de transferencia ($\Delta_{tr}V_{\phi}^0$), la segunda derivada del volumen molar aparente límite con respecto a la temperatura ($\partial^2 V_{\phi}^0 / \partial T^2$), y el número de hidratación (n_H) del [Emim⁺][CF₃SO₃⁻] en la mezcla acuosa de Na₂S₂O₃·5H₂O. Todos estos parámetros se usaron para analizar las interacciones que ocurren a nivel de la solución.

MATERIALES Y METODOS

Los reactivos empleados son los siguientes: Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (99% de pureza, Sigma Aldrich), Tiosulfato de Sodio Pentahidratado (99% de pureza, Merck). Para reducir el contenido de agua y los compuestos volátiles que tienen influencia sobre las propiedades fisicoquímicas de las soluciones; el LI se sometió a un proceso de agitación a una temperatura de 343 K y una presión de 0.2 Pa, durante 48 horas antes de su uso. Después de este proceso el LI se guardó en botellas herméticamente cerradas. Luego se midió el contenido de agua de este líquido iónico usando un Coulómetro Karl Fisher (Metrohm 831). En este proceso, el yodo se genera eléctricamente en la solución de Karl Fisher y el contenido de agua se determina por la cantidad de yodo que reacciona con el agua en una relación de uno a uno. Para este propósito se usó un tamaño de muestra de aproximadamente 0,1 gramo en cada medición, y se repitió dos veces para cada muestra, dando como resultado un contenido de agua de 100ppm (Páez et al., 2014). El Tiosulfato de Sodio Pentahidratado fue doblemente recristalizado desde soluciones acuosas de etanol y secado al vacío durante 6 horas a 348 K, luego se almacenó sobre P₂O₅ en un desecador antes de su uso (Wang et al., 2004). El agua usada para los diferentes procesos fue doblemente desgasificada, destilada y

desionizada con una conductividad menor de $2 \mu\text{S cm}^{-1}$. El agua usada para preparar las soluciones fue bidestilada en medio alcalino y KMnO_4 para eliminar cualquier materia orgánica y posteriormente desgasificada presentando una conductividad inferior a $2 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Las soluciones fueron preparadas en la escala de molalidad utilizando el método gravimétrico, en recipientes de vidrio con tapa, tomando todas las precauciones necesarias para evitar la contaminación de las muestras y la pérdida de masa por evaporación de los líquidos utilizados. Todas las medidas de masa fueron realizadas en una balanza analítica Ohaus con una incertidumbre de $\pm 1 \times 10^{-4}$ g. Las densidades de los componentes puros y sus mezclas fueron determinadas en un densímetro de tubo vibratorio Anton Paar DMA 5000, con una incertidumbre de 1×10^{-5} g.cm^{-3} y un control de temperatura de ± 0.001 K desde 283.15 hasta 313.15 K a intervalos de 5 K (Instruction Manual Model DMA 5000, Anton Paar, Austria).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos experimentales de densidad de los distintos sistemas pseudobinarios derivados del $[\text{Emim}^+][\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ fueron ajustados por un procedimiento de mínimos cuadrados usando la ecuación

$$\rho = a + bT + cm + dT^2 + em^2 + fTm + gT^3 + hm^3 + iTm^3 + jT^2m \quad (1)$$

Donde ρ es la densidad de la solución, m es la molalidad del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en la mezcla $[\text{BMIm}][\text{OTF}] + \text{agua}$, T es la temperatura absoluta, σ es la desviación estándar y las letras minúsculas desde a hasta j son parámetros ajustables. Los resultados de este ajuste se muestran en la Tabla 1 y ellos permiten obtener la densidad del sistema binario y pseudobinario, con la desviación estándar especificada en dicha tabla en el intervalo de (0.0000-2.0008) m y a temperaturas desde (283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313,15 y 318.15) K.

Tabla 1: Parámetros de ajuste de la ecuación (1)

$m(\text{mol.Kg}^{-1})$	0.0109	0.0812	0.5085	1,0031
	Parámetros de ajuste de la ecuación (1)			
a	3.4576E+00	1.0213E+00	1.7217E-03	-2.3383E-01
b	-2.4172E-02	6.3527E-05	9.3377E-03	1.1485E-02
c	2.3996E-01	2.3164E-01	2.4001E-01	2.5409E-01
d	8.4185E-05	1.9103E-06	-2.7774E-05	-3.4587E-05
e	-1.2678E-02	-1.4063E-02	-1.4959E-02	-1.5090E-02
f	-1.1727E-03	-1.0522E-03	-1.0525E-03	-1.1355E-03
g	-9.9268E-08	-5.8469E-09	2.6051E-08	3.3298E-08
h	1.2432E-03	1.3631E-03	1.4024E-03	1.4115E-03
i	7.3066E-06	8.3856E-06	9.1178E-06	9.1716E-06
j	1.8505E-06	1.6232E-06	1.6029E-06	1.7359E-06
σ	5.8634E-05	4.0976E-05	4.5114E-05	5.2852E-05

Los volúmenes molares aparentes (V_ϕ) del $[\text{Emim}^+][\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ en soluciones acuosas de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se calcularon utilizando los datos de densidad generados a partir de la ecuación (1) con ayuda de la ecuación (2) (Páez et al. 2013):

$$V_\phi = \frac{M}{\rho} - \frac{1000(\rho - \rho_0)}{m\rho\rho_0} \quad (2)$$

Donde m es la molalidad del $[\text{Emim}^+][\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ en la solución acuosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ρ y ρ_0 son la densidad de la soluciones y del solvente respectivamente y M es la masa molar del $[\text{Emim}^+][\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$.

La incertidumbre para los valores de V_ϕ fue menor que $0.04 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$. Finalmente se obtuvo el volumen molar aparente límite (V_ϕ^0) usando un procedimiento de regresión lineal con ayuda de la ecuación (3):

$$V_\phi = s_v m + V_\phi^0 \quad (3)$$

Donde s_v es la pendiente experimental la cual se asocia a interacciones soluto-soluto que se producen entre los iones del LI. Los valores de V_ϕ^0 y s_v se muestran en la Tabla 2. En esta tabla, se observa que s_v es negativa

para todos los sistemas y se hace más negativa con el incremento de la cantidad de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; mientras s_v se hace menos negativo con el incremento en la temperatura. Los valores negativos de s_v revelan la presencia de débiles interacciones soluto-soluto (es decir, en nuestro caso entre los iones del LI). Como se puede observar en la Tabla 2, los valores V_θ^0 son positivos y aumentan ligeramente con la concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estos valores positivos de V_θ^0 evidencian fuertes interacciones entre los iones hidratados de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y los iones del LI.

El volumen molar parcial estándar de transferencia $\Delta_{tr}V_\theta^0$, del $[\text{Emim}^+][\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ desde el agua hasta las soluciones acuosas de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se calculó con ayuda de la ecuación (4) (Shekaari et al., 2015, Yan et al., 2014, Singh et al., 2015).

$$\Delta_{tr}V_\theta^0 = V_\theta^0(\text{en } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}) - V_\theta^0(\text{en } \text{H}_2\text{O}) \quad (4)$$

Tabla 2: Volumen molar aparente límite V_θ^0 , pendiente experimental S_v , y volumen molar parcial estándar de transferencia $\Delta_{tr}V_\theta^0$ del $[\text{Emim}^+][\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$

T/K	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.0109 \text{ mol.Kg}^{-1}$								
$S_v/\text{cm}^3.\text{Kg}.\text{mol}^{-2}$	-0.72	-0.54	-0.44	-0.30	-0.32	-0.11	-0.06	-0.33
$V_\theta^0/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	188.6	189.2	190.0	190.6	191.1	191.7	192.2	192.6
$\Delta_{tr}V_\theta^0/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	3.7	4.3	4.6	4.1	3.8	4.2	3.5	3.2
$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.0812 \text{ mol.Kg}^{-1}$								
$S_v/\text{cm}^3.\text{Kg}.\text{mol}^{-2}$	-0.73	-0.55	-0.51	-0.30	-0.32	-0.12	-0.07	-0.31
$V_\theta^0/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	188.8	189.4	190.1	190.7	191.1	191.7	192.2	192.7
$\Delta_{tr}V_\theta^0/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	3.8	4.4	4.7	4.2	3.8	4.3	3.6	3.3
$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.5085 \text{ mol.Kg}^{-1}$								
$S_v/\text{cm}^3.\text{Kg}.\text{mol}^{-2}$	-0.96	-0.78	-0.59	-0.39	-0.36	-0.14	-0.08	-0.31
$V_\theta^0/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	189.1	189.8	190.4	190.9	191.4	191.8	192.2	192.8
$\Delta_{tr}V_\theta^0/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	4.2	4.8	5.0	4.4	4.0	4.3	3.6	3.4
$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1.0031 \text{ mol.Kg}^{-1}$								
$S_v/\text{cm}^3.\text{Kg}.\text{mol}^{-2}$	-0.99	-0.81	-0.65	-0.45	-0.42	-0.18	-0.08	-0.34
$V_\theta^0/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	189.3	189.9	190.5	191.0	191.4	191.8	192.3	192.8
$\Delta_{tr}V_\theta^0/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	4.4	5.0	5.1	4.5	4.1	4.4	3.6	3.4

Los resultados de este cálculo se muestran en la Tabla 2. Es evidente que $\Delta_{tr}V_\theta^0$ son positivos y que disminuyen con el incremento de la temperatura y aumentan al aumentar la concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Los valores positivos de $\Delta_{tr}V_\theta^0$ fueron interpretados de acuerdo con el modelo de co-esferas desarrollado por Friedman y Krishnan (Rajagopal et al., 2011); según este modelo las propiedades de hidratación de las moléculas de agua dependen de la naturaleza del soluto. De esta forma las interacciones que podrían ocurrir se pueden clasificar de la siguiente forma (Ali et al 2005, Li et al., 2002): (1) Interacciones ion – ion entre el ión Na^+ del solvente mixto y el grupo CF_3SO_3^- del LI; (2) Interacciones ion – ion entre el ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y el grupo Emim^+ del LI; (3) Interacción ion -hidrofóbica que ocurren entre los iones del solvente mixto y las partes no polares del LI.

De acuerdo con el modelo de coesferas solapadas, las interacciones tipo 1 y 2 dan como resultado valores positivos para $\Delta_{tr}V_\theta^0$; mientras que las de tipo 3 originan contribuciones negativas a este volumen. En nuestro trabajo los valores positivos de $\Delta_{tr}V_\theta^0$ sugieren que en la solución predominan las interacciones tipo 1 y 2. Alternativamente, el valor positivo para $\Delta_{tr}V_\theta^0$ puede ser también explicado utilizando la ecuación modificada por Shahidi y Farrell (Jiang et al., 2003) para el volumen molar aparente límite como lo muestra la ecuación [5].

$$V_\theta^0 = V_{V.W} + V_V - V_C \quad (5)$$

donde $V_{V.W}$, y V_C son respectivamente, el volumen de Van der Waals, el volumen asociado a los espacios vacíos o nulos y el volumen de contracción causado por la electrostricción del disolvente. Asumiendo que los valores de $V_{V.W}$ y V_V no son afectados significativamente por la presencia de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, los valores positivos para el $\Delta_{tr}V_\theta^0$ pueden ser atribuidos a una disminución del volumen de contracción causada por la presencia de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, producto de fuertes interacciones entre los grupos iónicos del LI (Emim^+ ,

CF₃SO₃) y los iones del co-soluto (Na⁺, S₂O₃²⁻), donde probablemente se formen pares de iones no covalentes causando que la electrostricción de las moléculas de agua cercanas a estos centros cargados se reduzca y ocasione una disminución del volumen de contracción (Tarlok et al., 2008).

Por otra parte, la variación del (V_ϕ^0) con la temperatura se puede expresar de la siguiente forma:

$$V_\phi^0 = a + bT + cT^2 \quad (6)$$

Donde a, b y c son constantes y T es la temperatura en Kelvin.

De acuerdo a Hepler (Páez et al., 2014, Pal et al., 2013) el mejor criterio para caracterizar la habilidad de un soluto para comportarse como disruptor o formador de la estructura del solvente lo constituye la segunda derivada del volumen molar aparente a dilución infinita con respecto a la temperatura ($\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2$)_p; así de esta forma si: ($\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2$)_p > 0 el soluto actúa como un formador de la estructura del solvente; mientras que si ($\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2$)_p < 0 indica que el soluto actúa como un disruptor de la estructura del solvente. Los resultados obtenidos después de aplicar este criterio a nuestros datos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Segunda derivada del volumen molar aparente a dilución infinita con respecto a la temperatura ($\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2$) para el [Emim⁺][CF₃SO₃]. En la tabla m está en mol/kg

$m[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$	0.0000	0.0109	0.0812	0.5085	1.0031
$\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2$	-0.0003±0.0001	-0.0014±0.0003	-0.0012±0.0001	-0.0011±0.0002	-0.0010±0.0001

Como se evidencia en la Tabla 3, los valores de la ($\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2$)_p resultan negativos a todas las concentraciones de solvente mixto; lo que podría indicar que el [Emim⁺][CF₃SO₃]⁻ actúa como un soluto disruptor de la estructura de las soluciones acuosas de Tiosulfato de sodio Pentahidratado.

El número de hidratación (n_H) para el [Emim⁺][CF₃SO₃]⁻ a cada temperatura se calculó usando el método reportado por Millero (Nikumbh et al., 2012) a partir del volumen molar parcial \bar{V}_2^0 , con ayuda de la ecuación.

$$\bar{V}_2^0 = \bar{V}_{2int}^0 + \bar{V}_{2elect}^0 \quad (7)$$

Donde \bar{V}_{2int}^0 y \bar{V}_{2elect}^0 son el volumen molar parcial intrínseco y el volumen molar parcial de electrostricción debido a la hidratación del [Emim⁺][CF₃SO₃]⁻.

Los valores de \bar{V}_{2int}^0 para el [Emim⁺][CF₃SO₃]⁻ pueden ser obtenidos del volumen molar del cristal utilizando la ecuación (8) (Singh et al., 2004).

$$\bar{V}_{2int}^0 = \left(\frac{0.7}{0.634} \right) \bar{V}_{2cristal}^0 \quad (8)$$

Donde $\bar{V}_{2cristal}^0$ es el volumen del cristal, el cual se obtiene al dividir el peso molecular del cristal por su densidad. Tanto la densidad como el volumen del cristal se asumen constantes en todo el intervalo de temperatura de trabajo. Pese a que Millero utilizó esta ecuación para aminoácidos en agua, esta ha sido utilizada también por otros investigadores en solventes acuosos mixtos. (Tome et al., 2009, Banerjee et al., 2005, Yan et al., 2004, Liu et al., 2010, Singh et al., 2004) De esta manera conociendo el volumen de electrostricción es posible determinar el número de moléculas hidratadas alrededor del soluto o número de hidratación. Esto se logra aplicando la ecuación (9):

$$V_{elect} = n_H (V_e^0 - V_b^0) \quad (9)$$

Donde V_e^0 es el volumen molar del agua en la esfera de hidratación y V_b^0 es el volumen molar del agua natural. Este modelo asume que por cada molécula de agua que pase desde la fase voluminosa hasta la región cercana al LI el volumen decrece en ($V_e^0 - V_b^0$). Usando ($V_e^0 - V_b^0$) = -2.9, -3.3, -4.0 cm³.mol⁻¹ a 288.15K; 298.15K y 308.15K respectivamente (Wang et al., 2004, Tarlok et al., 2008) y obteniendo ($V_e^0 - V_b^0$) = -2.7; -3.1; -3.6 y -4.6 cm³.mol⁻¹ a 283.15; 293.15; 303.15 y 313.15K de los datos reportados por Yan y Lark (Yan et al., 2004, Lark et al., 2006) desde 278.15 a 313.15K. el valor de ($V_e^0 - V_b^0$) = -5.4 a 318.15K se obtuvo por extrapolación.

Así, los números de hidratación pueden ser obtenidos como una aproximación utilizando la ecuación (9) y sus valores obtenidos en este trabajo se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Número de Hidratación (n_H) para el [Emim⁺][CF₃SO₃⁻] en solución acuosa de Na₂S₂O₃·5H₂O a varias temperaturas. En la tabla m está en mol/kg

T /K	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
m[Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O]	n_H							
0.0109	6.6	5.9	5.5	5.1	4.6	4.2	3.7	3.2
0.0812	6.6	5.9	5.5	5.1	4.6	4.2	3.7	3.1
0.5085	6.4	5.7	5.4	5.0	4.5	4.2	3.7	3.1
1.0031	6.4	5.7	5.3	5.0	4.5	4.2	3.7	3.1

En la Tabla 4, se observa que los números de hidratación (n_H) del [Emim⁺][CF₃SO₃⁻] en soluciones acuosas de Na₂S₂O₃·5H₂O disminuyen con el aumento de la temperatura y de la concentración del solvente mixto. Este hecho sugiere que las interacciones que involucran a los iones presentes en el solvente mixto (Na⁺, S₂O₃²⁻) con los iones en solución del LI (Emim⁺, CF₃SO₃⁻) son fuertes; debilitando el efecto de electrostricción que existe alrededor de estos, esta situación a su vez origina un efecto de deshidratación y por consiguiente el favorecimiento de las interacciones soluto-solvente (Tarlok et al., 2008; Nikumbh et al., 2012). Este comportamiento es consistente con el resultado obtenido con el criterio de Hepler, y volumen molar parcial estándar de transferencia.

CONCLUSIONES

En este estudio, se obtuvieron datos volumétricos para el [Emim⁺][CF₃SO₃⁻] en soluciones acuosas de Na₂S₂O₃·5H₂O a diferentes concentraciones y temperaturas. El análisis de los volúmenes molares aparentes límites con temperatura ($\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2$)_p muestra que el [Emim⁺][CF₃SO₃⁻] se comporta como un soluto disruptor de la estructura del solvente mixto (Na₂S₂O₃·5H₂O + agua). Los volúmenes molares parciales estándar de transferencia ($\Delta_{tr} V_\phi^0$) sugieren el predominio de las interacciones ion-ion entre los iones en medio acuoso del Na₂S₂O₃ (Na⁺, S₂O₃²⁻) y los iones del LI (Emim⁺, CF₃SO₃⁻). Finalmente, los resultados de los números de hidratación (n_H) utilizando el método de Millero, sugieren una disminución en el efecto de electrostricción a medida que se incrementa la temperatura debido a fuertes interacciones soluto – solvente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen a la Universidad de Córdoba por el apoyo financiero para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- Ali, A., S. Khan., y S. Hyder, *Volumetric, Viscometric, and Refractive Index Behaviour of Glycine in Aqueous Diols at Different Temperatures*, doi: 10.1002/jccs.200500031. J. Chin. Chem. Soc: 52, 215-222 (2005)
- Banerjee, T. y N. Kishore, *Interactions of Some Amino Acids with Aqueous Tetraethylammonium Bromide at 298.15 K: A Volumetric Approach*.doi:10.1007/s10953-005-2746-8. J. Solution. Chem. 34, 137 (2005)
- Jiang, Y., S. Gao., S. Xia., J. Wang., K. Zhuo., y M. Hu, *Volumetric Properties and Volumetric Interaction Parameters of the CsCl-saccharides (D-glucose, D-fructose)-water Solutions at 298.15 K*, doi: 10.1002/jccs.200300133. J. Chin. Chem. Soc: 50, 947-952 (2003)
- Lark, B. S., P. Patyar., y T. Banipal, *Thermodynamic studies on the interactions of diglycine with MgCl₂ in aqueous medium at different temperatures*, J. Chem. Thermodyn: 38,doi:10.1016/j.jct.2006.03.022. 1592-1605 (2006)
- Li, Z., W. Sang., y R. Lin, *Partial molar volumes of glycine, L-alanine and L-serine in aqueous glucose solutions at T = 298.15 K*. doi: 10.1002/jccs.200500031. J. Chem. Thermodyn: 34, 1761-1768 (2002)
- Liu, C., L. Zhou., y R. Lin, *Volumetric Properties of Amino Acids in Aqueous N-methylacetamide Solutions at 298.15 K*, doi:10.1007/s10953-010-9585-y. J.Solution Chem: 39, 1253-1263 (2010)

Matkowska, D y T. Hofman, *Volumetric properties of the ionic liquids: [C6mim][MeSO4], [C6mim][EtSO4], [C4mim][EtSO4] and their mixtures with methanol or ethanol*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2012.09.024>. J. Mol. Liq: 177, 301–305 (2013)

Neves, C, M, S, S.; Ventura, S, P, M.; Freire, M, G.; Marrucho, I, M.; Coutinho, J, A, P. *Evaluación de Cation Influence on the Formación and Extracción Capability of Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems*, doi: 10.1021/jp900293v: J. Phys. Chem, B, 113 (15), 5194 –5199 (2009)

Nikumbh. A.B. y G.K. Kulkarni, *Volumetric and Transport Properties Of L-Isoleucine In Aqueous Ethanol*, <http://www.iiste.org/Journals/index.php/CMR/article/view/2956>. Chem.Mat.Research. 2(5), 30-49 (2012)

Páez, F., M. Páez., y A. Portacio, *Interacciones de la glicina en soluciones acuosas de tetrafluoroborato de 1-butil, 3-metilimidazolio a diferentes temperaturas*, <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140078>. Quim. Nova: 3, 418-425 (2014)

Páez, M. S., Miranda, J. A., Torres, F. J., *Parámetros de Interacción Iónica de las Soluciones Acuosas Concentradas del Líquido Iónico Trifluorometanosulfonato de 1-Etil-3-Metil-Imidazolio a Varias Temperaturas*, doi: 10.4067/S0718-07642014000600010, Inf. Tecnológica, 25(6), 77-84 (2014)

Páez, M., M. Vergara., y E. Montes, *Parámetros de interacción ión volumétricos del sistema 1-Butil-3-metilimidazolio trifluorometanosulfonato + agua a varias temperaturas*, doi: 10.4067/S0718-07642013000600008. Inf. Tecnol: 24(6), 47–58 (2013)

Pal, A., y S. Soni, *Volumetric Properties of Glycine in Aqueous Solutions of Some Sulfa Drugs at (288.15, 298.15, and 308.15) K*, dx.doi.org/10.1021/jc300455e. J. Chem. Eng. Data: 58, 18–23 (2013)

Rajagopal, K., y S. S. Jayabalakrishnan, *A volumetric and viscometric study of 4-aminobutyric acid in aqueous solutions of metformin hydrochloride at 308.15, 313.15 and 318.15 K*, doi: 10.2298/JSC090616002R. J. Serb. Chem. Soc. 76 (1), 129–142 (2011)

Regueira, T., L. Lugo y J. Fernández, *Influence of the pressure, temperature, cation and anion on the volumetric properties of ionic liquids: New experimental values for two salts*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2012.10.004>. J. Chem. Thermodynamics. 58, 440–448 (2013)

Sadeghi, R., Golabiazar, R., y Shekaari, H., *Effect of simple electrolytes on the thermodynamic properties of room temperature ionic liquids in aqueous solutions*, doi:10.1016/j.fluid.2010.08.004. Fluid Phase Equilib 298 (2), 231-239 (2010)

Shekaari, H y S.S. Mousavi, *Volumetric properties of ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium methyl sulfate +molecular solvents at T = (298.15–328.15)K*, doi:10.1016/j.fluid.2010.01.002. Fluid.Phase Equilib: 291, 201–207 (2010)

Shekaari, H., M. Zafarani., y F. Ghaffari, *Solvation properties of acetaminophen in aqueous ionic liquid, 1-hexyl-3-methylimidazolium bromide, solutions at different temperatures*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2014.12.015>. J. Mol. Liq: 202, 86–94 (2015)

Singh, S., A.Kundu., y N. Kishore, *Interactions of some amino acids and glycine peptides with aqueous sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide at T=298.15 K: a volumetric approach*, doi:10.1016/j.jct.2003.09.010. J. Chem. Thermodyn:36, 7 (2004)

Singh, V., P. Chhotaray, P. Banipal y T. Banipal, *Volumetric properties of amino acids in aqueous solutions of ammonium based protic ionic liquids*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.11.016>. Fluid.Phase Equilib: 385, 258–274 (2015)

Singh, V., P. Chhotaray., P. Banipal., T. Banipal., y R. Gardas, *Volumetric properties of amino acids in aqueous solutions of ammonium based protic ionic liquids*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.11.016>. Fluid.Phase Equilib: 385 258–274 (2015)

Smirnova, V, S.; Torocheshnikova, I, I.; Formanovsky, A, A.; Pletnev, I, V, *Solvent extracción of amino acids into a room temperature ionic liquid with dicyclohexano-18-crown-6*, doi 10.1007/s00216-003-2398-8: Anal, Bioanal, Chem., 378(5):1369-75 (2004)

- Tarlok, S. B., K. Jasbir., K. Parampaul., y S. Kultar, *Study of Interactions between Amino Acids and Zinc Chloride in Aqueous Solutions through Volumetric Measurements at T = (288.15 to 318.15) K*. doi: 10.1021/je8001464. J. Chem. Eng. Data: 53, 1803-1816 (2008)
- Tome, L., M. Domínguez-Pérez., A. Cláudio., M. Freire., I. Marrucho., O. Cabeza., y J. Coutinho, *On the Interactions between Amino Acids and Ionic Liquids in Aqueous Media*, doi: 10.1021/jp906481m. J. Phys. Chem. B: 113 (42), 13971–13979 (2009)
- Wang, J., Yan, J., Lu, J., *Effect of sodium caproate on the volumetric and viscometric properties of glycine, DL- α -alanine, and DL- α -amino-n-butyric acid in aqueous solutions*, doi:10.1016/j.jct.2003.11.001, J. Chem. Thermodynamics, 36, 281-288 (2004)
- Wang, J., Z. Yan., Y. Zhao., y F. Cui, *Partial Molar Volumes and Viscosities of Some α -Amino Acids in Micellar Solutions of Sodium Caprylate*, doi: 10.1021/je049927v. J. Chem. Eng. Data: 49, 1354-1358. (2004)
- Yan, Z., J. Wang., W. Kong., y J. Lu, *Effect of temperature on volumetric and viscosity properties of some α -amino acids in aqueous calcium chloride solutions*, doi:10.1016/j.fluid.2003.07.001. Fluid. Phase. Equilib: 215, 143–150 (2004)
- Yan, Z., R. Geng., B. Gu., Qi Pan., y J. Wang, *Densities, electrical conductances, and spectroscopic properties of glycyl dipeptide + ionic liquid ([C12mim]Br) + water mixtures at different temperatures*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.01.038>. Fluid. Phase Equilib: 367, 125–134 (2014)
- Zafarani-Moattar, M. T., y Izadi, F., *Effect of KCl on the volumetric and transport properties of aqueous tri-potassium citrate solutions at different temperatures*, doi: 10.1016/j.jct.2010.11.003 J. Chem. Thermodyn: 43 (4), 552-561 (2011)