DESARROLLO DE UN MODELO MATEMATICO QUE RELACIONA LA SALINIDAD CON LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA PARA DIFERENTES TEMPERATURAS

(*)(**)Morcelle del Valle, Pablo

(**)Deorsola, Marcos F.P.

(*)Instituto de Investigaciones para Redes y Equipos Eléctricos (ITREE-FI-UNLP)

(**)Cátedras de Teoría de Circuitos I y Electrotecnia y Electrónica (Dto. de Electrotecnia – FI – UNLP)

pablo.morcelle@ing.unlp.edu.ar

Calle 48 Y 116 – 1900 La Plata – Argentina

Palabras clave: modelo - conductividad eléctrica - salinidad - contaminación - medio ambiente

RESUMEN

Se realiza el estudio de los valores de conductividad eléctrica $\sigma = [\mu S/cm]$ para distintas salinidades $Sa = [g/dm^3]$ (concentraciones de NaCl en agua) obtenidos de una tabla.

Se propone un modelo matemático de comportamiento de Sa como función de σ para diversos rangos de interés y para diferentes temperaturas.

En el contexto del trabajo queda establecida la certeza de los valores de la tabla de referencia a partir de diversas fuentes, verificando luego la validez del modelo matemático obtenido mediante la comparación entre los valores obtenidos con el modelo desarrollado respecto de los valores de referencia.

Finalmente, con todos los datos obtenidos y, a partir del modelo propuesto, se presenta una fórmula de cálculo de Sa en función de σ de uso práctico para cualquier temperatura entre 0 C y 30°C.

INTRODUCCIÓN

Las mediciones de conductividad se utilizan de forma rutinaria en muchas aplicaciones industriales y medioambientales como un modo rápido, barato y fiable de medir el contenido iónico en una solución.

En muchos estudios y aplicaciones se establece como referencia el grado de salinidad de soluciones de NaCl en agua asociado a la conductividad eléctrica de dichas soluciones.

Los iones que contiene el agua como sales disueltas provienen de procesos de disolución que se llevan a cabo en cuanto el agua se pone en contacto con diversos compuestos y substancias.

Al total de los compuestos que se integran al agua a través del mencionado proceso de disolución se lo llama contenido de sólidos disueltos (*TDS*) y se mide cualitativamente por medio de la conductividad, ya que estas partículas en solución están cargadas positivamente o negativamente, y por lo tanto son capaces de conducir la corriente eléctrica. Cuanto mayor es la cantidad de partículas disueltas mayor es la conductividad de una solución, en este caso del agua.

Cuando se desea saber el contenido de sales disueltas en una muestra de agua sin tener que efectuar un análisis químico en un laboratorio, es una práctica habitual la medición de la conductividad del agua con un conductivímetro.

En ciertas aplicaciones biológicas y en la medición de calidad de aguas, se observa con frecuencia que se relaciona la conductividad con la cantidad de sólidos totales disueltos (TDS = [mg/l]).

Muchas veces no resulta claro para el usuario cómo los conductivímetros obtienen otras magnitudes a partir de mediciones de conductividad (TDS, porcentajes de NaCl, etc.). Tampoco resulta muy convincente cómo se efectúan las compensaciones de las mediciones por efecto de la temperatura. Éstos fueron precisamente algunos de los motivos del presente estudio.

El caso particular que desencadenó el presente trabajo surgió de la necesidad de realizar determinaciones de *ESDD* (Equivalent Salt Deposit Density – densidad de depósito equivalente de sal) en aisladores de líneas aéreas eléctricas de alta tensión retirados de servicio. Dicho *ESDD* se puede determinar a partir de la equivalencia entre las conductividades medidas y concentraciones de las soluciones de NaCl correspondientes [1] [2].

En consecuencia, a partir del estudio efectuado se presenta una relación entre la salinidad Sa (concentración de NaCl en agua) y la conductividad eléctrica σ , para diversos valores obtenidos de tablas y gráficos existentes, con el objetivo final de determinar un modelo o ley de variación de dicha relación para el mayor rango posible.

Se estima que la información obtenida puede ser de utilidad para efectuar diferentes tipos de determinaciones, además de aquéllas para las cuales fue desarrollado el estudio.

CONDUCTIVIDAD, SALINIDAD Y TDS

Ya se mencionó que es común relacionar la conductividad con la cantidad de sólidos totales disueltos (*TDS*). Dado que la conductividad se relaciona con la salinidad, podría resultar lógico pensar que es posible establecer una relación entre esta última y el TDS. Como se explicará a continuación, no es posible establecer una relación fija entre la salinidad y/o la conductividad con la cantidad de sólidos totales disueltos, por lo cual la determinación del *TDS* a partir de la medición de la conductividad puede ser de utilidad pero debe interpretarse con muchísimo cuidado [3].

Debido a lo mencionado, el hecho de que la conductividad del agua esté relacionada con la cantidad de substancias disueltas en su interior no implica asegurar que cierto valor de conductividad dé origen exactamente a un determinado valor de sólidos disueltos.

Como todas las aguas naturales tienen aproximadamente el mismo tipo de iones, es posible establecer una relación sólo aproximada entre conductividad y sólidos totales disueltos.

Asumir que una determinada conductividad implica exactamente una cantidad de sustancia específica (o mezcla particular de ellas) disueltas en el agua es un error muy común. La relación entre la conductividad y la cantidad de sustancia disuelta es dependiente de la propia sustancia disuelta y no existe una relación general para cualquier sustancia o mezcla de ellas. La conductividad es en realidad una medida de la actividad iónica de una solución en términos de su capacidad para conducir corriente, y no caracteriza a los iones en forma individual.

La confusión se origina en el hecho que algunas ramas de la industria o agricultura adoptan situaciones promedio o patrones para simplificar las mediciones y unificarlas. Una muy habitual es suponer que 500 ppm son equivalentes a 1000 μ S/cm, otras suponen que 700 ppm son equivalentes a 1000 μ S/cm. Al utilizar los medidores preparados para uso en esas industrias durante años, muchos usuarios de este tipo de medidores introdujeron este error grave de concepto, el cual debe ser corregido.

Es importante, de todas maneras, seguir teniendo en cuenta que la cantidad de sólidos de una determinada sustancia conocida disuelta en el agua puede ser obtenida mediante la medición de su conductividad, pero nunca el proceso contrario, si no se posee un análisis detallado de la misma que permita extrapolar la concentración total en función de la variación de su concentración.

Por lo expuesto, en adelante se hará referencia sólo a las relaciones entre conductividad y salinidad, dejando fuera de la discusión al TDS.

INFORMACIÓN DISPONIBLE

El presente análisis se realiza partiendo de la información indicada en la Tabla I, en donde se presentan valores de conductividad de solución salina para diferentes concentraciones de NaCl y a diferentes temperaturas. Dicha tabla fue confeccionada tomando como referencia una tabla similar proporcionada por la firma CARLO ERBA (Italia), en donde los valores presentados corresponden a resistividades de la solución.

<u>Tabla I</u> – Conductividad de la solución salina en [µS/cm] en función de la solución de NaCl y la temperatura

Tempera- tura de la	Concentración de la solución (salinidad) [g/dm³]													
solución [°C]	2.5	3.53	5	7.07	10	14.1	20	28.3	40	56.6	80	113	160	226
0	2564	3562	4970	6936	9655	13201	18215	25006	34200	46361	61958	81500	103306	127389
1	2645	3674	5125	7148	9942	13591	18751	25740	35199	47710	63694	83752	106157	130719
2	2727	3787	5281	7362	10232	13986	19294	26483	36206	49068	65488	86059	108932	134048
3	2809	3900	5439	7577	10524	14384	19841	27233	37216	50429	67295	88417	111857	137552
4	2892	4015	5597	7794	10818	14786	20396	27988	38256	51813	69109	90744	114811	141044
5	2975	4130	5757	8013	11115	15191	20951	28744	39293	53191	70972	93110	117786	144509
6	3059	4246	5918	8234	11416	15598	21515	29516	40339	54615	72828	95511	120773	148148
7	3144	4363	6080	8456	11716	16010	22080	30294	41391	56022	74683	97943	123762	151745
8	3229	4481	6243	8681	12022	16426	22655	31075	42445	57471	76570	100040	126904	155521
9	3315	4600	6407	8906	12329	16846	23229	31867	43535	58893	78511	102987	130039	159236
10	3402	4720	6573	9133	12639	17268	23810	32658	44603	60386	80451	105485	133156	163132
11	3489	4841	6740	9355	12952	17696	24402	33467	45704	61843	82372	107991	136426	166945
12	3578	4962	6908	9594	13266	18126	24994	34282	46816	63331	84388	110619	139470	170940
13	3666	5084	7078	9827	13585	18560	25589	35088	47939	64851	86356	113250	142857	174825
14	3755	5208	7247	10061	13904	18997	26192	35916	49044	66357	88417	115875	146199	178891
15	3845	5333	7419	10298	14227	19436	26795	36751	50176	67889	90416	118483	149477	182815
16	3936	5456	7592	10535	14552	19881	27412	37580	51335	69444	92507	121212	152905	186916
17	4027	5582	7768	10775	14879	20325	28027	38432	52493	70972	94518	123916	156250	191205
18	4118	5709	7940	11016	15209	20777	28645	39277	53648	72569	96618	126582	159744	195313
19	4211	5836	8116	11259	15542	21231	29274	40145	54825	74129	98717	129366	163132	199601
20	4304	5964	8294	11504	15878	21692	29904	41000	55991	75758	100908	132100	166667	204082
21	4398	6094	8472	11750	16215	22153	30544	41876	57176	77340	102987	134953	170358	208333
22	4492	6224	8651	11998	16554	22614	31182	42753	58377	78989	105152	137741	173913	212766
23	4587	6354	8832	12247	16898	23084	31827	43649	59595	80645	107411	140647	177620	216920
24	4682	6486	9014	12498	17241	23557	32478	44543	60827	82305	109649	143678	181159	221729
2 5	4778	6619	9197	12750	17590	24033	33135	45434	62035	83963	111857	146628	184843	226244
26	4875	6752	9381	13006	17940	24510	33795	46339	63291	85985	114025	149477	188679	230947
2 7	4972	6886	9566	13261	18292	24988	34459	47259	64558	87336	116279	152439	192308	235294
28	5070	7021	9751	13519	18646	25471	35125	48170	65789	89047	118624	155521	196078	240385
29	5168	7157	9939	13778	19004	25961	35804	49092	67069	90744	120919	158479	200000	245098
30	5268	7293	10128	14039	19361	26455	36470	50025	68353	92507	123153	161551	204082	250000

Para corroborar la validez de los valores de la Tabla I, se efectuaron cuidadosas comparaciones con documentación similar proveniente de distintas fuentes [1] [2] [4].

Este estudio no involucra valores mayores de $Sa = 226 \text{ g/dm}^3$, debido a las aplicaciones que los autores hacen relacionadas con este tema [1] [2].

A continuación se explica el procedimiento seguido a los efectos de obtener la fórmula (modelo de comportamiento) que relaciona la salinidad en función de la conductividad eléctrica para diferentes temperaturas de la solución.

PROCESAMIENTO DE LOS DATOS DE LA TABLA I

En primer lugar se tomaron los datos de la Tabla I de modo de disponer tablas individuales de $Sa = f(\sigma)$ para cada una de las 30 temperaturas.

Para cada una de las tablas individuales se procedió a obtener valores intermedios y a intervalos regulares utilizando interpolación spline cúbica mediante un programa para ajustar modelos matemáticos a un conjunto de datos. Esta interpolación se realizó además fijando el obvio valor físico de σ = 0 para Sa = 0 para cualquiera de la temperaturas, permitiendo así una extrapolación para valores de σ < 2500 μ S/cm, que es el mínimo valor disponible en la Tabla I.

Las gráficas resultantes de las interpolaciones para siete de las treinta temperaturas se muestra en la Figura 1, y en las misma se aprecia que las curvas comienzan lineales para valores bajos de σ , siguiendo luego continuamente crecientes.

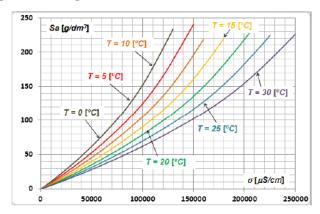


Figura 1.

DESARROLLO DEL MODELO

A partir de los datos anteriores el estudio se efectuó en dos etapas. En la primera de ellas se desarrolló una primera aproximación del modelo, en el cual se tuvo en cuenta la variación de Sa sólo como función de σ , es decir, considerando una temperatura fija. En la segunda etapa se completó el modelo mediante la incorporación de la temperatura como segunda variable.

Desarrollo de la primera aproximación

A partir de lo expuesto se consideró razonable, como modelo matemático de aproximación numérica, una función polinómica cúbica sin término independiente, dado que si la concentración salina es cero, la conductividad debe ser cero ($\sigma = 0$ para Sa = 0). Dicha función es la siguiente:

$$Sa(\sigma) = \mathbf{a} \cdot \sigma + \mathbf{b} \cdot \sigma^2 + \mathbf{c} \cdot \sigma^3 \qquad @ T$$
 (1)

Los coeficientes a, b y c de la expresión anterior pueden obtenerse mediante programas de cálculo adecuado que efectúan aproximaciones por regresión, utilizando los valores numéricos procesados a partir de la Tabla I.

Desarrollo de la segunda aproximación

Esta segunda aproximación contempla la variación de los coeficientes a, b y c de la expresión (1) con la temperatura. En consecuencia, debe resolverse una expresión más completa de la salinidad que contempla la variación de dichos coeficientes con la temperatura. La expresión propuesta ahora tiene la siguiente forma:

$$Sa(\sigma,T) = (a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3) \cdot \sigma +$$

$$+ (b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot T^2 + b_3 \cdot T^3) \cdot \sigma^2 +$$

$$+ (c_0 + c_1 \cdot T c_2 \cdot T^2 + c_3 \cdot T^3) \cdot \sigma^3$$

$$(2)$$

Un estudio de regresión similar al del caso anterior permite verificar tal variación de los coeficientes a, b y c, los cuales también se pueden aproximar mediante polinomios cúbicos.

Resultados obtenidos a partir de la segunda aproximación

La aplicación del método propuesto determinó la obtención de los doce coeficientes de la expresión indicada en (2). Usando este resultado se hicieron cálculos de error por simple comparación del valor obtenido mediante (2) y los datos de referencia de la Tabla I. De esa verificación preliminar se comprobó que el orden elegido de los polinomios daba una aproximación con errores mayores que 10% para valores de conductividad menores de μ 0000 μ 000, error que disminuye para conductividades más altas.

Mejora de los resultados

Una opción de mejora de dichas diferencias podría haber sido fijar órdenes mayores para los polinomios, la cual habría resultado con veinte coeficientes para orden 4 y treinta para orden 5. Esta opción se consideró inaceptable, teniendo en cuenta que la practicidad del método reside en su utilización en campo mediante una simple calculadora.

La opción propuesta finalmente tiene en cuenta separar el modelo en dos rangos de conductividad, manteniendo el orden 3 del polinomio. De esta forma resultan dos grupos de 12 coeficientes para una expresión de cálculo menos compleja. Esta opción elegida establece como rango inferior σ < 50000 μ S/cm y como rango superior σ > 50000 μ S/cm.

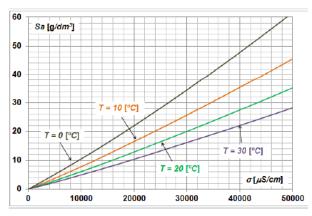
RESULTADOS

En base a lo expresado precedentemente, la Tabla II presenta los coeficientes a_i , b_i y c_i obtenidos para cada rango luego de efectuar las correspondientes regresiones cúbicas.

			<u></u>		
		0	1	2	3
	а	9.935⋅10⁴	-3.116·10 ⁻⁵	6.493·10 ⁻⁷	-6.678·10 ⁻⁹
σ<50000 μS/cm	b	5.945·10 ⁻⁰⁹	-1.110·10 ⁻¹⁰	-2.291E-13	3.244·10 ⁻¹⁴
	С	-2.346·10 ⁻¹⁴	-1.387·10 ⁻¹⁵	9.141E-17	-1.589·10 ⁻¹⁸
	a	1.224·10 ⁻³	-3.374·10 ⁻⁵	5.166·10 ⁻⁷	-3.353·10 ⁻⁹
σ>50000 μS/cm	b	-2.494·10 ⁻⁹	1.404·10 ⁻¹⁰	-3.273·10 ⁻¹²	3.405· ⁻¹⁴
	С	5.245·10 ⁻¹⁴	-3.613·10 ⁻¹⁵	1.055· ⁻¹⁶	-1.214· ⁻¹⁸

Tabla II

La Figura 2 muestra algunas de las curvas resultantes del uso de la expresión (2) con los coeficientes de la Tabla II para los dos rangos propuestos.



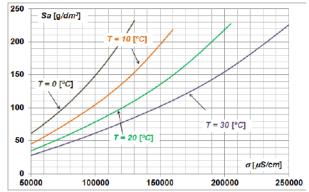


Figura 2

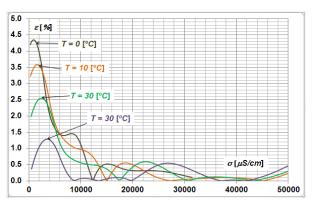
VALIDACIÓN DEL MODELO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para la validación del modelo propuesto se efectuaron cálculos de la salinidad Sa mediante la expresión (2), utilizando los valores de conductividad σ y temperatura T, según los dos rangos establecidos. Los resultados de los cálculos se compararon con los datos de referencia de la Tabla I. Los errores resultantes se aprecian en la Figura 3. En el rango de σ > 50000 μ S/cm la información del error queda limitada a los datos disponibles.

La información de los errores muestra que el modelo no difiere en más del 4,5 % de los datos de referencia para los valores iniciales de conductividad de cada rango. Sin embargo a

medida que la conductividad aumenta, obvia consecuencia del aumento de la concentración salina, la aproximación matemática tiene un error del orden del 1 % o menor.

Si se acepta un error menor o igual que 2%, el modelo resulta aceptable para conductividades eléctricas mayores que 5000 μ S/cm o, lo que es lo mismo, salinidades menores que 5 g/dm^3 (0,5% de NaCl en agua).



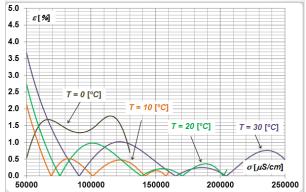


Figura 3

CONCLUSIONES

Tomando como base una tabla de valores que relaciona la conductividad eléctrica vs. salinidad (concentración de soluciones de NaCl en agua) a diversas temperaturas, ha sido posible representar dicha relación mediante un modelo matemático descripto por una fórmula que tiene en cuenta la influencia de la temperatura, y que se vuelve a escribir a continuación.

$$Sa = (a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3) \cdot \sigma + (b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot T^2 + b_3 \cdot T^3) \cdot \sigma + (c_0 + c_1 \cdot T \cdot c_2 \cdot T^2 + c_3 \cdot T^3) \cdot \sigma^2$$

Los coeficientes de la expresión anterior se presentan en la Tabla II.

Fue posible verificar la validez del modelo con error menor que 2 % para el rango de soluciones de NaCl ubicado entre 5 g/dm³ (5000 μ S/cm) y 226 g/dm³ (250000 μ S/cm), y para temperaturas entre 0 °C y 30 °C. Para conductividades menores, el error máximo es inferior al 4.5%.

De esta forma el modelo propuesto permite determinar la salinidad de una solución de NaCl en agua a partir de la simple medición de la conductividad con un medidor convencional, con la única condición de que el mismo esté calibrado adecuadamente con soluciones patrones.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] IEEE Std 4:2013. IEEE Standard for High-Voltage Testing Techniques. March 2013.
- [2] UNE-EN 60507:1995. Ensayos de contaminación artificial de aisladores para alta tensión destinados a redes de corriente alterna.
- [3] Conductividad. N. Groel. Sociedad Acuariológica del Plata. http://www.sadelplata.org/
- [4] Resistivity of aqueous solutions of sodium chloride. NOLTR 64-42, United States Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Maryland. March 1964.