

UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE MINAS, METALURGIA
Y MATERIALES



UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA

Determinación y modelación de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de soluciones saturadas e insaturadas de los sistemas $C_2H_5OH + (LiOH, LiCl, LiNO_3) + H_2O$ a diferentes temperaturas para el diseño conceptual de procesos de cristalización por drowning-out.

Tesis presentada en conformidad a los requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de Ingeniera Civil Metalúrgica y optar al grado académico de Magíster en Ciencias de la Ingeniería Metalúrgica y de Minas.

Profesora Guía: Dra. Francisca Justel Retamal

Co-referente: Dr. Yecid Jiménez Bellott

Luna Belén Venegas Huidobro

2026



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☒ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Determinación y modelación de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de soluciones saturadas e insaturadas de los sistemas $C_2H_5OH + (LiOH, LiCl, LiNO_3) + H_2O$ a diferentes temperaturas para el diseño conceptual de procesos de cristalización por drowning-out.

Nombre del candidato(a): Luna Belén Venegas Huidobro

Carrera / Grado: Ingeniería Civil Metalúrgica y Magister en Ciencias de la Ingeniería Metalúrgica y de Minas

Campus: Casa Central

Departamento: Departamento de Ingeniería de Minas, Metalurgia y Materiales

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Francisca Justel Retamal, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 02 de octubre del 2026

Firma:

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 02 de octubre del 2026

Firma:

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Resumen

La transición energética y el desarrollo de nuevas tecnologías de almacenamiento han generado un aumento en la demanda de litio a nivel mundial, con proyecciones crecientes al año 2035. Esta creciente demanda genera la necesidad de desarrollar nuevos procesos para la obtención de estas sales, con énfasis tanto en la disminución de los tiempos de procesamiento actuales como en un menor consumo de energía eléctrica. Para ello es necesario comprender el comportamiento de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los sistemas compuestos por sales de litio, así como el efecto que produce la adición de un cosolvente sobre estos.

El presente trabajo propone el diseño conceptual de procesos de cristalización por drowning-out a partir de la modelación del equilibrio sólido-líquido y de la presión de vapor de los sistemas saturados $C_2H_5OH+(LiOH, LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a $25^\circ C$, mediante el modelo modificado de Pitzer. Este estudio también busca ampliar la base de datos existente de propiedades fisicoquímicas, como la densidad de los sistemas saturados a $25^\circ C$ e insaturados a 25, 35 y $45^\circ C$, la cual fue modelada mediante la regla de Othmer.

El estudio se basó en el análisis de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los sistemas $C_2H_5OH+(LiOH, LiCl, LiNO_3)+H_2O$ saturados a $25^\circ C$ e insaturados a 25, 35 y $45^\circ C$, evaluando el efecto del anión, la concentración de etanol y, en el caso del sistema insaturado la variación de la temperatura sobre la densidad.

La modelación del equilibrio sólido-líquido y de la presión de vapor de los sistemas saturados se realizó mediante el modelo modificado de Pitzer, obteniéndose desviaciones absolutas promedio porcentuales (AAD%) de 1,75% y 1,22% para el sistema con LiOH, 4,07% y 8,23% para el sistema con LiCl y, 2,90% y 2,78% para el sistema con $LiNO_3$, respectivamente para cada propiedad. La densidad se modeló mediante la regla de Othmer, obteniéndose para los sistemas saturados AAD% de 0,41%, 0,60% y 1,13% para los sistemas con LiOH, LiCl y $LiNO_3$, respectivamente. Para los sistemas insaturados se obtuvieron AAD% de 1,14% para el sistema con LiOH, 0,64% para el sistema con LiCl y 0,66% para el sistema con $LiNO_3$, considerando el promedio de los valores de AAD% obtenidos a las tres temperaturas de estudio. A partir de los resultados obtenidos mediante el modelo modificado de Pitzer, se propuso el diseño conceptual de los

procesos de cristalización por drowning-out, obteniéndose rendimientos de hasta 8,06%, 25,34% y 30,76% para los sistemas con LiOH, LiCl y LiNO₃, respectivamente.

La realización de este trabajo aporta nueva información sobre a las propiedades y el comportamiento de los sistemas acuosos con sales de litio en presencia de etanol, además, de nuevos parámetros termodinámicos para la modelación de este tipo de sistemas.

Abstract

The energy transition and the development of new energy storage technologies have driven an increase in the global demand for lithium, with rising projections toward 2035. This growing demand creates the need to develop new processes for obtaining these salts, with emphasis on both reducing current processing times and lowering electrical energy consumption. To this end, it is necessary to understand the behavior of the physicochemical and thermodynamic properties of systems composed of lithium salts, as well as the effect produced by the addition of a cosolvent on these systems.

The present work proposes the conceptual design of drowning-out crystallization processes based on the modeling of the solid-liquid equilibrium and the vapor pressure of saturated systems $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ at 25°C , using the modified Pitzer model. This study also aims to expand the existing database of physicochemical properties, such as the density of the saturated systems at 25°C and of the unsaturated systems at 25, 35 and 45°C , which was modeled using Othmer's rule.

The study was based on the analysis of the physicochemical and thermodynamic properties of the $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ systems, saturated at 25°C and unsaturated at 25, 35 and 45°C , evaluating the effect of the anion and the ethanol concentration, and, in the case of unsaturated system, the variation of temperature on density.

The modeling of the solid–liquid equilibrium and the vapor pressure of the saturated systems was carried out using the modified Pitzer model, obtaining percentage average absolute deviations (AAD%) of 1.75% and 1.22% for the LiOH system, 4.07% and 8.23% for the LiCl system, and 2.90% and 2.78% for the LiNO_3 system, respectively for each property. Density was modeled using Othmer's rule, obtaining, for the saturated systems, AAD% values of 0.41%, 0.60%, and 1.13% for the LiOH, LiCl, and LiNO_3 systems, respectively. For the unsaturated systems, AAD% values of 1.14% for the LiOH system, 0.64% for the LiCl system, and 0.66% for the LiNO_3 system were obtained, considering the average of the AAD% values obtained at the three temperatures studied. Based on the results obtained with the modified Pitzer model, the conceptual design of the drowning-

out crystallization processes was proposed, obtaining yields of up to 8.06%, 25.34%, and 30.76% for the LiOH, LiCl, and LiNO₃ systems, respectively.

This work provides new information on the properties and behavior of aqueous lithium-salt systems in the presence of ethanol, as well as new thermodynamic parameters for the modeling of this type of system.

Dedicatoria

A Dios, la Virgen, Mi Vida, mis padres, Nicolás y mi familia.

Agradecimientos

Agradezco a Dios y la vida, por darme a mí familia y la capacidad de enfrentarme a diferentes desafíos a lo largo de mi vida.

Quiero agradecer a Mi Vida por siempre amarme, creer en mí y entregarme a lo largo de toda mi vida los valores y las herramientas necesarias que han hecho que sea la persona que soy. Quiero agradecerle el siempre ser mi pilar, darme alegría todos los días y sostenerme cuando no he podido hacerlo sola. Y finalmente, quiero agradecerle el dejarme ser su hija, porque es un regalo poder crecer junto a usted.

A mi madre Marcela, por apoyarme en todas las decisiones que he tomado y nunca dejar que me rindiera cuando las cosas se ponían difíciles. Gracias por enseñarme el valor de esforzarse por lo que uno quiere, por entregarme herramientas para enfrentar la vida y nunca dudar de mí. Quiero agradecer a mi hermano Marcelo por siempre apoyarme y porque gracias a él pude aprender de resiliencia y superación.

A mi padre Roberto, por siempre estar para mí, por siempre darme palabras que me motivaran a avanzar y nunca dudar de mí, por hacerme entrar en razón cuando no he visto las cosas con claridad y amarme incondicionalmente. También quiero darte las gracias por la familia que me diste, ya que sin la tía Jany e Ignacio no hubiese sido lo mismo.

Quiero agradecer a Nicolás, por ser ese apoyo constante en todo este proceso, por siempre empujarme a seguir adelante y nunca dudar de mí. Te doy las gracias por darme alegría todos los días, acompañarme siempre y amarme incondicionalmente.

Quiero agradecer a mis tíos Juan, Carlos y Eduardo, y a Yovy, por siempre cuando lo necesité darme una palabra de apoyo. También quiero agradecer a mi Pepe, mi Mona y mi Carita, por darme su amor más sincero a lo largo de mi vida. Agradecer a mis amigos y amigas, por permitirme superar esta etapa junto a ellos y por su apoyo incondicional.

Quiero agradecer a mis profesores, Francisca y Yecid, por confiar en mí y permitirme abordar este desafío en mi desarrollo académico y profesional. Las herramientas que me han entregado a lo largo de este proceso no tengo dudas me harán triunfar. También quiero agradecer al profesor Juan Ibañez y Héctor Henao, por en mis primeros años de

universidad guiarme de forma sabia, permitiéndome llegar a lo que soy hoy en día. Agradecer también al doctor Manuel, por su ayuda cuando la necesite. Agradecer a la profesora Carolina, Claudia y Leticia, por su ayuda con los análisis y en el laboratorio, durante mi tiempo de trabajo.

Finalmente, quiero agradecer al Proyecto Fondecyt Iniciación N°11220731, titulado “Measurement and modeling of thermodynamic properties of constituent electrolyte systems of brine in the production of lithium salts”, que financiaron los materiales y equipos para el desarrollo de esta tesis.

Índice

Capítulo 1: Antecedentes	23
1.1. Introducción.....	23
1.2. Objetivos	27
1.2.1. Objetivo General	27
1.2.2. Objetivos específicos	27
Capítulo 2: Fundamento teórico	29
2.1. Cristalización por drowning-out	29
2.2. Propiedades fisicoquímicas de soluciones electrolíticas	30
2.3. Solubilidad.....	30
2.4. Densidad de una solución	31
2.5. Actividad del agua de una solución	31
2.6. Etanol (C_2H_5OH).....	32
2.7. Hidróxido de litio ($LiOH$)	32
2.8. Cloruro de litio ($LiCl$).....	33
2.9. Nitrato de litio ($LiNO_3$).....	33
2.10. Propiedades del sistema $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a diferentes temperaturas	34
2.11. Propiedades del sistema $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a diferentes temperaturas.....	42
2.12. Propiedades del sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a diferentes temperaturas.....	46
2.13. Marco termodinámico.....	51
2.13.1. Potencial químico.....	51
2.13.2. Equilibrio sólido-líquido (ESL)	51
2.13.3. Producto de solubilidad	52
2.13.4. Fuerza iónica.....	52
2.13.5. Coeficiente de actividad	53

2.13.6. Coeficiente osmótico	54
2.13.7. Presión de vapor	54
2.13.8. Modelos semi-empíricos: Modelo modificado de Pitzer	55
2.13.9. Modelos empíricos: Regla de Othmer	58
Capítulo 3: Metodología y desarrollo experimental.....	61
3.1. Metodología.....	61
3.2. Reactivos	62
3.3. Preparación de muestras	62
3.3.1. Sistemas saturados $C_2H_5OH+(LiOH, LiCl, LiNO_3)+H_2O$	62
3.3.2. Sistemas insaturados $C_2H_5OH+(LiOH+ LiCl, LiNO_3)+H_2O$	63
3.4. Determinación del tiempo de equilibrio de los sistemas saturados $C_2H_5OH+(LiOH+ LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a 25°C.....	63
3.5. Determinación del equilibrio sólido-líquido de los sistemas saturados $C_2H_5OH+(LiOH+ LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a 25°C	63
3.6. Determinación experimental de la densidad y actividad del agua de los sistemas $C_2H_5OH+(LiOH+ LiCl, LiNO_3)+H_2O$ en condiciones de saturación a 25°C e insaturación a 25, 35 y 45°C	64
3.7. Modelación de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los sistemas $C_2H_5OH+(LiOH+ LiCl, LiNO_3)+H_2O$ en condiciones de saturación a 25°C e insaturación a 25, 35 y 45°C.	64
3.8. Diseño conceptual del proceso de cristalización por drowning-out de los sistemas saturados $C_2H_5OH+(LiOH+ LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a 25°C.	65
Capítulo 4: Resultados y discusión.....	66
4.1. Efecto de la temperatura y la concentración de etanol en las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los sistemas saturados e insaturados $C_2H_5OH+(LiOH+ LiCl, LiNO_3)+H_2O$	66

4.1.1. Efecto de la concentración de etanol en la solubilidad de los sistemas saturados $C_2H_5OH+(LiOH+ LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a 25°C.....	66
4.1.2. Efecto de la concentración de etanol en la densidad de los sistemas saturados $C_2H_5OH+(LiOH+ LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a 25°C.....	69
4.1.3. Efecto de la concentración de etanol en la presión de vapor del agua de los sistemas saturados $C_2H_5OH+(LiOH+ LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a 25°C.....	71
4.1.4. Efecto de la temperatura y concentración de etanol en la densidad de los sistemas insaturados $C_2H_5OH+(LiOH, LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a 25, 35 y 45°C.....	74
4.2. Efecto del anión sobre las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los sistemas saturados e insaturados $C_2H_5OH+(LiOH, LiCl, LiNO_3)+H_2O$	78
4.2.1. Efecto del anión en la solubilidad de los sistemas saturados $C_2H_5OH+(LiOH, LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a 25°C	79
4.2.2. Efecto del anión en la densidad de los sistemas saturados $C_2H_5OH+(LiOH, LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a 25°C	81
4.2.3. Efecto del anión en la presión de vapor del agua de los sistemas saturados $C_2H_5OH+(LiOH, LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a 25°C.....	83
4.2.4. Efecto del anión en la densidad de los sistemas insaturados $C_2H_5OH+(LiOH, LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a 25, 35 y 45°C.....	85
4.3. Modelación de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los sistemas saturados e insaturados $C_2H_5OH+(LiOH, LiCl, LiNO_3)+H_2O$	86
4.3.1. Modelación de la solubilidad y la presión de vapor del agua para el sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a 25°C.....	86
4.3.2. Modelación de la solubilidad y presión de vapor del agua del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25°C.....	93
4.3.3. Modelación de la solubilidad y presión de vapor del agua del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25°C	99
4.3.4. Modelación de la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a 25°C	105

4.3.5. Modelación de la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a 25, 35 y 45°C	108
4.3.6. Modelación de la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25°C	112
4.3.7. Modelación de la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25, 35 y 45°C	115
4.3.8. Modelación de la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25°C	119
4.3.9. Modelación de la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25, 35 y 45°C	122
4.4. Diseño conceptual de procesos de cristalización por drowning-out	126
4.4.1. Diseño conceptual del sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a 25°C	126
4.4.2. Diseño conceptual del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25°C	130
4.4.3. Diseño conceptual del sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25°C	133
Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones	137
5.1. Conclusiones	137
5.2. Recomendaciones	139
Referencias	140
Capítulo 6: Anexos	148
Anexo 1: Sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$	148
Anexo 2: Sistema insaturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$	148
Anexo 3: Sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$	149
Anexo 4: Sistema insaturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$	149
Anexo 5: Sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$	150
Anexo 6: Sistema insaturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$	151

Anexo 7: Balances de masas y energía para el proceso de cristalización por drowning-out para el sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a $25^{\circ}C$, para las diferentes fracciones másicas de etanol.	151
Anexo 8: Balances de masas y energía para el proceso de cristalización por drowning-out para el sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a $25^{\circ}C$, para las diferentes fracciones másicas de etanol.	156
Anexo 9: Balances de masas y energía para el proceso de cristalización por drowning-out para el sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a $25^{\circ}C$, para las diferentes fracciones másicas de etanol.	159

Índice de figuras

Figura 1: Proyección de demanda de litio, periodo 2020 – 2035. Elaboración propia en base a SONAMI 2024 [2].	23
Figura 2: Precio LCE - Históricos y proyectados, periodo 2021 - 2028. Elaboración propia en base a USGS 2026, Goldman Sachs, Morgan Stanley, COCHILCO y CODELCO/SQM [4 - 8].	24
Figura 3: Reservas de litio en kt LCE. Elaboración propia en base a USGS 2026 [4].	25
Figura 4: Diagrama de fases isotérmico ternario del sistema $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a $25^{\circ}C$ [11].	34
Figura 5: Solubilidad del sistema binario $LiOH+H_2O$ (●) y sistema ternario $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ (■) [18].	35
Figura 6: Conductividad eléctrica del sistema binario $LiOH+H_2O$ (●) y sistema ternario $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ (■) [18].	35
Figura 7: Densidad del sistema binario $LiOH+H_2O$ (●) y sistema ternario $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ (■) [18].	36
Figura 8: Viscosidad del sistema binario $LiOH+H_2O$ (●) y sistema ternario $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ (■) [18].	36
Figura 9: Índice de refracción del sistema binario $LiOH+H_2O$ (●) y sistema ternario $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ (■) [18].	37
Figura 10: Solubilidad del $LiOH$ en mezclas de agua y etanol [22].	38
Figura 11: Valores experimentales (símbolos sólidos) y correlaciones (líneas) de la densidad (◆) y el índice de refracción (▲) [22].	38
Figura 12: Valores experimentales (símbolos sólidos) y correlaciones (líneas) de la conductividad eléctrica (◆) y la viscosidad (▲) [22].	39
Figura 13: Concentración de litio en mezcla de agua y diferentes solventes orgánicos a $25^{\circ}C$. Símbolos vacíos: método de dilución isotérmica y símbolos rellenos: método de precipitación [17].	41
Figura 14: Solubilidad del $LiCl$ en mezclas de agua y etanol a $25^{\circ}C$. Datos experimentales (○), modelo modificado de Pitzer (—) [14].	43
Figura 15: Esquema del diagrama de fases para el sistema $LiCl+H_2O$ [40].	44

Figura 16: Diagrama de fases isotérmico ternario del sistema $\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a 25°C [42].	45
Figura 17: Isotermas de solubilidad en el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ [36].	47
Figura 18: Diagrama de fases del sistema LiNO_3 +agua a base de datos experimentales (símbolos) y datos calculados (—) [34].	49
Figura 19: Metodología. Elaboración propia	61
Figura 20: Solubilidad experimental de los sistemas $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C . Elaboración propia.	67
Figura 21: Densidad experimental de los sistemas saturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C . Elaboración propia.	70
Figura 22: Presión de vapor del agua de los sistemas saturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C . Elaboración propia.	72
Figura 23: Densidad experimental del sistema insaturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ a 25, 35 y 45°C . Elaboración propia.	75
Figura 24: Densidad experimental del sistema insaturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ a 25, 35 y 45°C . Elaboración propia.	75
Figura 25: Densidad experimental del sistema insaturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ a 25, 35 y 45°C . Elaboración propia.	76
Figura 26: Solubilidad en fracción molar del sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C experimental (●) y modelada mediante el modelo modificado de Pitzer (—) a 25°C . Elaboración propia.	87
Figura 27: Presión de vapor del agua del sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ experimental (●) y modelada mediante el modelo modificado de Pitzer (—) a 25°C . Elaboración propia...	87
Figura 28: Desviación relativa entre la solubilidad experimental y modelada del sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C . Elaboración propia.	92
Figura 29: Desviación relativa entre la presión de vapor del agua experimental y modelada del sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C . Elaboración propia.	92
Figura 30: Solubilidad en fracción molar del sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ experimental (●) y modelada mediante el modelo modificado de Pitzer (—) a 25°C . Elaboración propia.	93
Figura 31: Presión de vapor del agua del sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ experimental (●) y modelada mediante el modelo modificado de Pitzer (—) a 25°C . Elaboración propia...	94

Figura 32: Desviación relativa entre la solubilidad experimental y modelada en fracción molar del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.....	98
Figura 33: Desviación relativa entre la presión de vapor del agua experimental y modelada del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.....	99
Figura 34: Solubilidad en fracción molar del sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ experimental (●) y modelada mediante el modelo modificado de Pitzer (—) a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.	100
Figura 35: Presión de vapor del agua del sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ experimental (●) y modelada mediante el modelo modificado de Pitzer (—) a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.	100
Figura 36: Desviación relativa entre la solubilidad experimental y modelada del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.	104
Figura 37: Desviación relativa entre la presión de vapor del agua experimental y modelada del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.	104
Figura 38: Densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ experimental (●) y modelada mediante la regla de Othmer (—) a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.	106
Figura 39: Desviación relativa entre la densidad experimental y modelada del sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a $25^{\circ}C$ modelado mediante la regla de Othmer. Elaboración propia.....	108
Figura 40: Densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ experimental (●, ■, ▲) y modelada mediante la regla de Othmer (- - -) a 25, 35 y $45^{\circ}C$. Elaboración propia.	109
Figura 41: Desviaciones relativas entre la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ experimental (●, ■, ▲) y modelada mediante la regla de Othmer (- - -) a 25, 35 y $45^{\circ}C$. Elaboración propia.....	111
Figura 42: Densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ experimental (●) y modelada mediante la regla de Othmer (—) a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.	113
Figura 43: Desviación relativa entre la densidad experimental y modelada del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a $25^{\circ}C$ modelado mediante la regla de Othmer. Elaboración propia.	115
Figura 44: Densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ experimental (●, ■, ▲) y modelada mediante la regla de Othmer (- - -) a 25, 35 y $45^{\circ}C$. Elaboración propia.	116

Figura 45: Desviaciones relativas de la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ experimental (●, ■, ▲) y modelada mediante la regla de Othmer (---) a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.....	118
Figura 46: Densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ experimental (●) y modelada mediante la regla de Othmer (—) a 25°C. Elaboración propia.....	120
Figura 47: Desviación relativa entre la densidad experimental y modelada del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25°C modelado mediante la regla de Othmer. Elaboración propia.....	122
Figura 48: Densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ experimental (●, ■, ▲) y modelada mediante la regla de Othmer (---) a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.	123
Figura 49: Desviaciones relativas de la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ experimental (●, ■, ▲) y modelada mediante la regla de Othmer (---) a 25, 35 y 45°C modelado mediante la regla de Othmer. Elaboración propia.....	125
Figura 50: Diagrama de flujo del proceso de cristalización por drowning-out. Elaboración propia en base a Justel et al [58].....	126
Figura 51: Cantidad de $LiOH \cdot H_2O$ precipitada para el sistema calculada mediante balances de masa (●) y mediante ecuación (1) (—) a 25°C. Elaboración propia.	128
Figura 52: Cantidad de $LiCl \cdot H_2O$ precipitada para el sistema calculada mediante balances de masa (●) y mediante ecuación (1) (—) a 25°C. Elaboración propia.	131
Figura 53: Cantidad de $LiNO_3$ precipitada para el sistema calculada mediante balances de masa (●) y mediante ecuación (1) (—) a 25°C. Elaboración propia.	134

Índice de tablas

Tabla 1: Especificaciones químicas reactivos.....	62
Tabla 2: Propiedades de los aniones. Elaboración propia en base a [31, 61, 62, 63]....	79
Tabla 3: Parámetros obtenidos para el sistema $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a $25^{\circ}C$ mediante el modelo modificado de Pitzer. Elaboración propia.....	88
Tabla 4: Coeficientes viriales binarios del sistema $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.....	90
Tabla 5: Parámetros obtenidos para el sistema $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a $25^{\circ}C$ mediante el modelo modificado de Pitzer. Elaboración propia.....	95
Tabla 6: Coeficientes viriales binarios del sistema $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.	96
Tabla 7: Parámetros obtenidos para el sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a $25^{\circ}C$ mediante el modelo modificado de Pitzer. Elaboración propia.....	101
Tabla 8: Coeficientes viriales del sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.	102
Tabla 9: Parámetros ajustados A y B mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.	106
Tabla 10: Parámetros ajustados A_1 , A_2 , B_1 y B_2 mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema saturado $LiOH+H_2O+C_2H_5OH$ a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.	107
Tabla 11: Parámetros ajustados A y B mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a 25, 35 y $45^{\circ}C$. Elaboración propia.....	109
Tabla 12: Parámetros ajustados A_1 , A_2 , B_1 y B_2 mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a 25, 35 y $45^{\circ}C$. Elaboración propia.	110
Tabla 13: Parámetros ajustados A y B mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.	113
Tabla 14: Parámetros ajustados A_1 , A_2 , B_1 y B_2 mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a $25^{\circ}C$. Elaboración propia	114
Tabla 16: Parámetros ajustados A y B mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25, 35 y $45^{\circ}C$. Elaboración propia.....	116

Tabla 17: Parámetros ajustados A_1 , A_2 , B_1 y B_2 mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.	117
Tabla 18: Parámetros ajustados A y B mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.	120
Tabla 19: Parámetros ajustados A_1 , A_2 , B_1 y B_2 mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.	121
Tabla 20: Parámetros ajustados A y B mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.	123
Tabla 21: Parámetros ajustados A_1 , A_2 , B_1 y B_2 mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.	124
Tabla 22: Cantidad de precipitado de LiOH (P) y rendimiento (Y%) del diseño del proceso de cristalización por drowning-out $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.	127
Tabla 23: Balance de masa y energía para el proceso de cristalización por drowning-out para el sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.	129
Tabla 24: Cantidad de precipitado (P) y rendimiento (Y%) del diseño del proceso de cristalización por drowning-out $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.	130
Tabla 25: Balance de masa y energía para el proceso de cristalización por drowning-out para el sistema $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.	132
Tabla 26: Cantidad de precipitado (P) y rendimiento (Y%) del diseño del proceso de cristalización por drowning-out $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.	133
Tabla 27: Balance de masa y energía para el proceso de cristalización por drowning-out para el sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.	135
Tabla 28A: Solubilidad en fracción molar y molalidad de las muestras del sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$	148
Tabla 29A: Fracción molar y molalidad de las muestras del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$	148
Tabla 30A: Solubilidad en fracción molar y molalidad de las muestras del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$	149

Tabla 31A: Fracción molar y molalidad de las muestras del sistema insaturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$	150
Tabla 32A: Solubilidad en fracción molar y molalidad de las muestras del sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$	150
Tabla 33A: Fracción molar y molalidad de las muestras del sistema insaturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$	151
Tabla 34A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,0881. Elaboración propia.....	152
Tabla 35A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,1335. Elaboración propia.....	152
Tabla 36A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,2269. Elaboración propia.....	153
Tabla 37A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,3748. Elaboración propia.....	153
Tabla 38A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,4769. Elaboración propia.....	154
Tabla 39A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,5287. Elaboración propia.....	154
Tabla 40A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,5805. Elaboración propia.....	155
Tabla 41A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,6319. Elaboración propia.....	155
Tabla 42A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,6840. Elaboración propia.....	156
Tabla 43A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,1650. Elaboración propia.....	156
Tabla 44A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,2923. Elaboración propia.....	157
Tabla 45A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,3326. Elaboración propia.....	157

Tabla 46A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,4538. Elaboración propia.....	158
Tabla 47A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,5001. Elaboración propia.....	158
Tabla 48A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,5472. Elaboración propia.....	159
Tabla 49A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,0661. Elaboración propia.....	159
Tabla 50A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,1194. Elaboración propia.....	160
Tabla 51A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,1668. Elaboración propia.....	160
Tabla 52A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,2366. Elaboración propia.....	161
Tabla 53A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,2800. Elaboración propia.....	161
Tabla 54A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,3301. Elaboración propia.....	162

Capítulo 1: Antecedentes

1.1. Introducción

En las últimas décadas, la transición hacia la descarbonización y el desarrollo de nuevas tecnologías de almacenamiento ha reconfigurado la jerarquía de los recursos minerales a nivel mundial. En este contexto, el litio ha destacado como uno de los metales estratégicos de la actualidad, reconocido como material crítico por Estados Unidos, la Unión Europea y el Reino Unido, debido a su carácter irremplazable en la fabricación de baterías de ion litio, siendo el componente principal de los vehículos eléctricos y los sistemas de almacenamiento de energía [1].

La condición de material crítico atribuida al litio por los principales bloques económicos mundiales se sustenta en la ausencia de sustitutos técnicamente viables a escala industrial para su uso en baterías de alto rendimiento, siendo este el principal factor que explica el crecimiento sin precedentes de su demanda global. La magnitud de este fenómeno es evidente al comparar los extremos del período proyectado por SONAMI [2], donde la demanda estimada para 2035 ronda los 3.829 kt carbonato de litio equivalente (de sus siglas en inglés LCE), lo que representa aproximadamente diez veces la registrada en 2020, evidenciando un crecimiento que no tiene precedentes en la historia de este metal [3]. En la Figura 1 es posible observar la demanda proyectada entre los años 2020 y 2035.

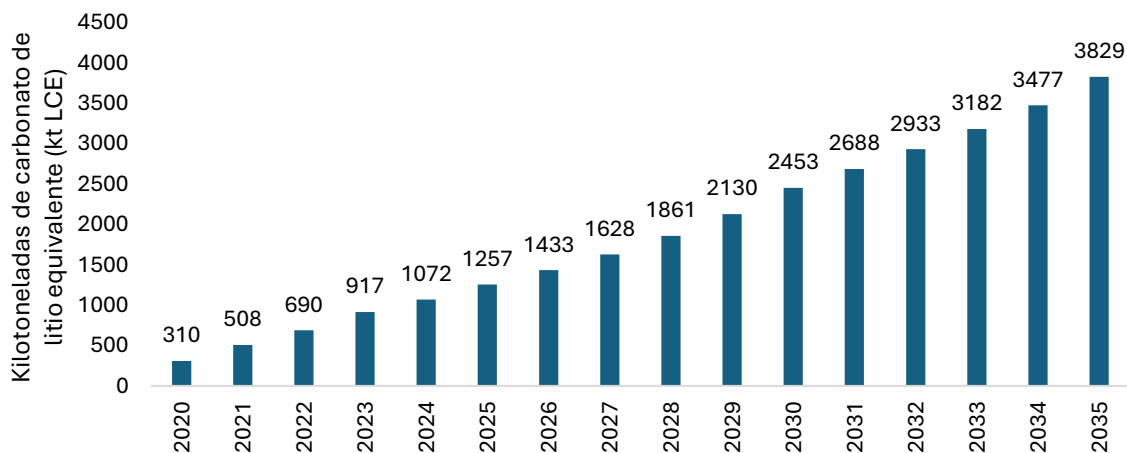


Figura 1: Proyección de demanda de litio, periodo 2020 – 2035. Elaboración propia en base a SONAMI 2024 [2].

La evolución del precio del LCE entre los años 2021 y 2025 constituye uno de los ciclos de mayor volatilidad registrados en la historia reciente del mercado de los metales. El máximo histórico se alcanzó en el año 2022, con un precio aproximado de US\$55.000 por tonelada, lo que se explica por la convergencia de factores de demanda, es decir, la aceleración masiva de las ventas de vehículos eléctricos (principalmente en China y Europa) y la expansión de los sistemas de almacenamiento de energía [4, 5]. Bajo este contexto, cualquier proyecto de extracción resultaba económicamente viable, lo que desencadenó una oleada de inversiones y expansiones de capacidad a nivel global.

Sin embargo, la entrada de nuevas operaciones en Australia, Argentina, Zimbabue y China generó una sobreoferta estructural, lo que explica el desplome registrado en el año 2024, año en el que el precio promedio del LCE descendió hasta aproximadamente US\$10.500 por tonelada [4, 5].

De acuerdo con las proyecciones de Goldman Sachs y COCHILCO, se anticipa una recuperación gradual del precio, hacia un rango entre US\$13.000 a US\$18.000 por tonelada entre el año 2026 y 2028 [5, 6]. En la Figura 2 es posible observar los precios históricos del litio entre los años 2016 y 2025, y los precios proyectados hacia el año 2030.

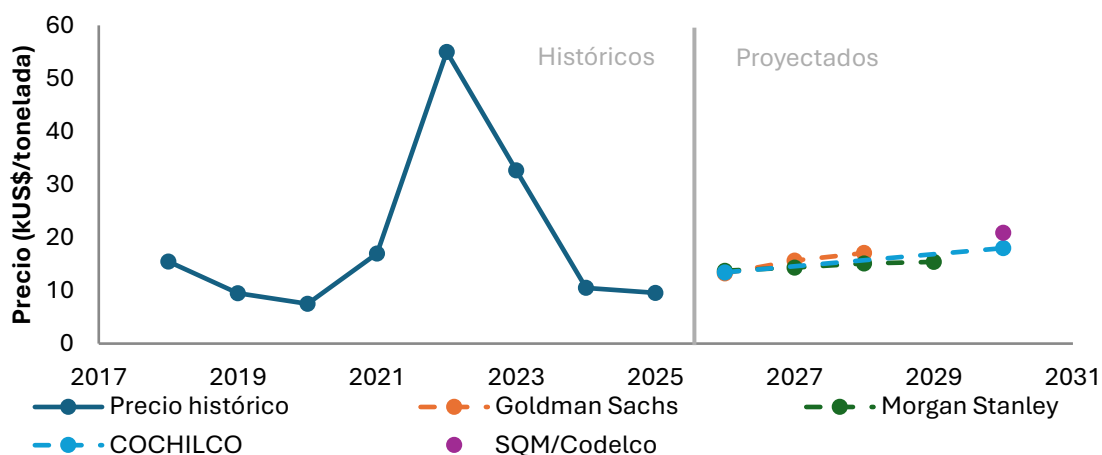


Figura 2: Precio LCE - Históricos y proyectados, periodo 2021 - 2028. Elaboración propia en base a USGS 2026, Goldman Sachs, Morgan Stanley, COCHILCO y CODELCO/SQM [4 - 8].

Con respecto a la distribución geográfica de las reservas mundiales de litio, se presenta una marcada concentración en un número reducido de países. De acuerdo con lo reportado por el Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS) [4], las reservas de litio mundiales certificadas ascienden a 37 millones de toneladas al año 2025, donde Chile lidera la lista con 9,2 millones de toneladas [4]. En la Figura 3 es posible observar la distribución de las reservas de litio en kt LCE.

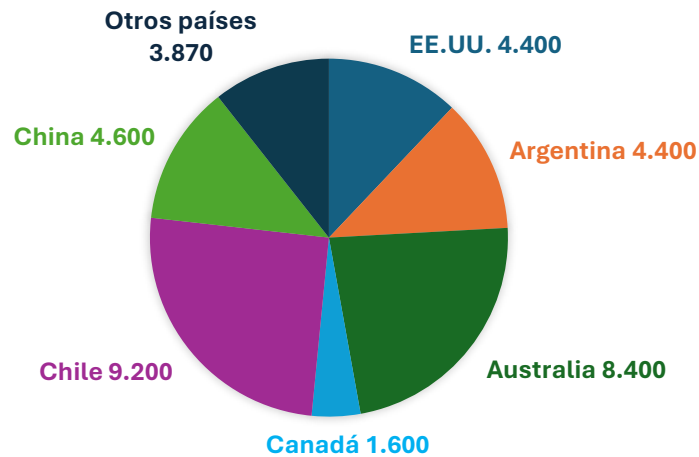


Figura 3: Reservas de litio en kt LCE. Elaboración propia en base a USGS 2026 [4].

La producción mundial de litio presenta una marcada concentración en un reducido número de países. Según el USGS [4], la producción minera mundial alcanzó aproximadamente 290 kt LCE en el año 2025, liderada por Australia con 92 kt LCE, China con 62 kt LCE, Chile con 56 kt LCE, Zimbabwe con 28 kt LCE y Argentina con 23 kt LCE. Estos cinco países concentran más del 90% de la oferta global. Sin embargo, la distribución geográfica ha experimentado cambios significativos en los últimos años, donde dos tendencias emergentes reconfiguran el mapa productivo global. Por una parte, China escaló al segundo lugar en el año 2025, producto de una estrategia de diversificación que combina explotación nacional con adquisición en participaciones en proyectos extranjeros, como la mina Greenbushes en Australia [4], [9]. Por otra parte, África encabezada por Zimbabwe y Malí, emergió como un nuevo productor, impulsado fundamentalmente por inversión proveniente de China, pasando de representar el 1,3% en el año 2018 al 19,1% de la producción mundial al año 2025 [4, 9].

En cuanto a los métodos de extracción, Australia extrae litio a partir del espodumeno como mineral clave, siendo la mina Greenbushes la mayor operación de este tipo en el mundo [10]. Chile y Argentina, en cambio, lo obtienen mediante procesos de evaporación de salmueras en salares, tecnología que, si bien implica mayores tiempos de producción, presenta costos operativos comparativamente más bajos, viéndose beneficiados por su ubicación geográfica en el denominado “Triángulo del litio” [9]. Este método de extracción, basado en la concentración progresiva de salmueras, abre un campo para el desarrollo y optimización del proceso, basándose en las etapas de purificación y cristalización.

En este contexto, la cristalización por drowning-out surge como una técnica de separación de particular interés. Esta técnica consiste en la separación sólido-líquido mediante la adición de un disolvente orgánico miscible en agua, con el fin de reducir la solubilidad e inducir la saturación del soluto en la mezcla, forzando así la nucleación y crecimiento de cristales [11]. A diferencia de la cristalización por enfriamiento o evaporación, esta técnica actúa sobre el equilibrio de las fases mediante la modificación de la actividad termodinámica del disolvente, lo que lo convierte en una alternativa atractiva para compuestos con baja dependencia de la solubilidad respecto a la temperatura [11].

El diseño de procesos de cristalización por drowning-out para la obtención de compuestos de litio de alta pureza presenta tanto ventajas técnicas como económicas de relevancia frente a los métodos convencionales como lo son la cristalización evaporativa y por enfriamiento. La cristalización evaporativa corresponde al principal método utilizado en la industria en la actualidad, este proceso requiere el suministro continuo de calor para evaporar el solvente y alcanzar la saturación, lo que implica un consumo energético elevado o largos periodos de tiempo asociados en procesos de evaporación natural utilizados en el norte de Chile [11, 12]. De acuerdo con algunos estudios, la cristalización por drowning-out permite alcanzar ahorros energéticos de entre un 70 – 75% respecto a las técnicas convencionales [11]. Desde una perspectiva estratégica, el diseño de este tipo de procesos adquiere particular relevancia en el contexto de la industria del litio, debido a que permite la obtención de compuestos grado batería a partir de salmueras, lo que facilita la agregación de valor en el país productor y, por ende, desplazando el

procesamiento desde las etapas de refinación, dominadas por China, hacia los países de origen del mineral [13].

Diferentes compuestos de litio, como lo son el LiOH, LiCl y LiNO₃, representan la materialización tecnológica del valor estratégico del litio. Desde el desarrollo de baterías para la generación de vehículos eléctricos hasta el almacenamiento de energías renovables a escala industrial. Sin embargo, la obtención de estos compuestos con alta pureza es requerida para aplicaciones de grado batería o grado industrial, lo que constituye un desafío tecnológico relevante, principalmente en el contexto de los procesos derivados de la explotación de salmueras, donde la presencia de impurezas exige etapas de purificación eficientes y escalables. Bajo este contexto, el presente trabajo aborda el diseño conceptual de un proceso de cristalización por drowning-out para la obtención de compuestos de litio de alta pureza, con el objetivo de contribuir al desarrollo de procesos innovadores y sustentables para la industria del litio. El trabajo también busca aportar información respecto a las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de las soluciones de litio compuestas por C₂H₅OH+(LiOH, LiCl, LiNO₃)+H₂O a las bases de datos existentes.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Diseñar procesos de cristalización por drowning-out mediante la modelación de datos experimentales de propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de soluciones saturadas e insaturadas de LiOH, LiCl y LiNO₃ en mezclas de agua y etanol, a diferentes temperaturas, a través de modelos empíricos y semi-empíricos.

1.2.2. Objetivos específicos

- i. Evaluar el efecto de la temperatura y la concentración de cosolvente en las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los sistemas ternarios acuosos de sales de litio.
- ii. Analizar el efecto del anión sobre las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los sistemas ternarios acuosos de sales de litio en mezclas de agua y etanol a diferentes temperaturas.

- iii. Analizar el comportamiento de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas a diferentes temperaturas de soluciones saturadas e insaturadas de los sistemas acuosos mediante su modelación a través de modelos empíricos y semi-empíricos.
- iv. Desarrollar un diseño conceptual de un proceso de cristalización por drowning-out a partir de la aplicación de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas obtenidas experimentalmente y mediante su modelación.

Capítulo 2: Fundamento teórico

2.1. Cristalización por drowning-out

La cristalización por drowning-out corresponde a una técnica de separación fundamentada en la generación de la sobresaturación de una solución mediante la adición de un segundo solvente, denominado antisolvente o cosolvente, el cual es miscible en el solvente original, pero en el que la sal de interés presenta una solubilidad nula o muy reducida [14].

Desde una perspectiva termodinámica y fisicoquímica, la adición de un cosolvente orgánico, como el etanol u otros alcoholes monovalentes, altera la estructura del solvente, lo que disminuye significativamente la constante dieléctrica de la solución [15, 16]. Esta reducción de la constante dieléctrica intensifica las interacciones electroestáticas de atracción entre los iones de carga opuesta (fuerzas de Coulomb), favoreciendo la formación de pares iónicos y el aumento de las fuerzas de cohesión, lo que induce la precipitación de las especies insolubles [15 - 17].

En comparación con métodos tradicionales como la cristalización por evaporación o por enfriamiento, la cristalización por drowning-out ofrece ventajas operativas relevantes, la principal es que permite operar a temperatura ambiente reduciendo el consumo energético, facilita la obtención de cristales de alta pureza y otorga un grado de control sobre la sobresaturación, lo que a su vez otorga un grado de control sobre la distribución de tamaño de los cristales [14, 17, 18].

En el diseño de este tipo de procesos, es posible cuantificar la cantidad de precipitado de acuerdo con propiedades de la sal, como el producto de solubilidad (K_{ps}), la solubilidad inicial de la sal y, en caso de ser sales que cristalizan hidratadas, la actividad del agua asociada a la misma [19]. En la ecuación (1) es posible observar la expresión para calcular la fracción molar de sal precipitada.

$$P^2 + 2x_0P + x_0^2 - \frac{K_{ps}}{\gamma_{\pm}a^v} = 0 \quad (1)$$

Donde P corresponde a la cantidad de sal precipitada en fracción molar, x_0 corresponde a la solubilidad inicial de la sal en fracción molar, K_{ps} corresponde al producto de

solubilidad de la sal, $\gamma_{\pm}$ corresponde al coeficiente iónico medio de la solución, a corresponde a la actividad de la solución y v corresponde al número de moléculas de agua con la que precipita la sal.

2.2. Propiedades fisicoquímicas de soluciones electrolíticas

Las propiedades fisicoquímicas de las soluciones electrolíticas corresponden a un conjunto de características macroscópicas que describen el comportamiento físico y químico de una sal disuelta en un solvente, y que depende tanto de la naturaleza de los iones presentes como de las interacciones que estos establecen con las moléculas del solvente. Entre las propiedades más relevantes en el estudio de este tipo de soluciones acuosas se encuentran la solubilidad, la densidad, la viscosidad, la conductividad eléctrica y el índice de refracción, las cuales varían en función de la temperatura y la concentración del electrolito [20]. Sin embargo, el presente estudio se enfoca solamente en la solubilidad y densidad de las soluciones.

2.3. Solubilidad

La solubilidad de un electrolito en un solvente se define como la máxima cantidad de soluto que puede disolverse en dicho solvente bajo condiciones específicas de temperatura y presión, lo que da lugar a una solución saturada en equilibrio con la fase sólida. La solubilidad depende principalmente de la temperatura, presentando en la mayoría de las sales inorgánicas un comportamiento creciente respecto a esta variable, aunque existen excepciones según la naturaleza del soluto, siendo el LiOH un ejemplo de este comportamiento. En el contexto de procesos de cristalización, la solubilidad constituye la propiedad fundamental que permite definir las condiciones de operación, las rutas del proceso y los rendimientos esperados de precipitación [21].

La solubilidad puede correlacionarse y predecirse mediante distintos modelos termodinámicos semi-empíricos. Entre los más utilizados para sistemas electrolíticos se encuentran el modelo electrolítico de Chen (e-NRTL), el cual describe el equilibrio sólido-líquido en sistemas mixtos compuestos por agua y solventes orgánicos mediante parámetros de interacción binaria ajustados experimentalmente [22]. No obstante, el modelo que ha demostrado mayor versatilidad y robustez para la descripción de sistemas electrolíticos en mezclas de solventes es el modelo modificado de Pitzer, el cual permite

calcular los coeficientes de actividad iónica media y, a partir de estos, determinar el producto de solubilidad en función de la temperatura y la concentración [23]. A diferencia de la formulación original, el modelo modificado de Pitzer incorpora parámetros de interacción adicionales que extienden su aplicabilidad a sistemas multicomponentes y mezclas de agua y solventes orgánicos, logrando reproducir el comportamiento de la solubilidad de las sales con desviaciones inferiores al 1% para algunos sistemas [16, 22].

2.4. Densidad de una solución

La densidad de una solución electrolítica se define como la masa por unidad de volumen del sistema, y está relacionada con las interacciones ion-ion y ion-solvente presentes en la solución. En general, la densidad de soluciones acuosas aumenta con la concentración del electrolito, debido a que los iones incorporados desplazan las moléculas de agua y generan cambios en la estructura del líquido. Por otra parte, la densidad disminuye al aumentar la temperatura, como consecuencia de la expansión térmica del solvente. El radio iónico y la densidad de carga de los iones presentes también influyen de forma significativa en el valor de esta propiedad, siendo que iones de mayor radio y menor densidad de carga tienden a producir un mayor incremento en la densidad de la solución [24].

Esta propiedad puede describirse mediante modelos empíricos y semi-empíricos, entre lo más destacados se encuentran el modelo de Pitzer [25] para propiedades volumétricas, el cual a partir de un conjunto de parámetros coherentes y respetando la aditividad de los volúmenes iónicos, logra reproducir con gran exactitud la densidad y el volumen molar aparente de soluciones electrolíticas [25]. Asimismo, la regla de Othmer [26] permite una buena correlación entre los datos experimentales y los valores calculados, con una baja desviación absoluta promedio [27].

2.5. Actividad del agua de una solución

La actividad del agua (a_w) de una solución electrolítica representa el potencial químico del solvente en el sistema y, está relacionada con las interacciones de solvatación ion-solvente y las fuerzas electrostáticas ion-ion presentes en la solución [28, 29]. La actividad del agua de las soluciones acuosas disminuye de manera monótona con el incremento en la concentración del electrolito, debido a que al aumentar la concentración

de iones se desplazan las moléculas libres de agua y se genera interacciones que restringen su movilidad en la estructura líquida [29]. Esta propiedad depende de la concentración de soluto y la temperatura del sistema, donde un incremento de esta última se refleja en un aumento en el valor de esta propiedad [29, 30]. De la misma manera, el radio iónico y la masa del catión influyen de forma significativa en el valor de esta propiedad, siendo aquellos iones con mayor densidad de carga los que ejercen un efecto de hidratación localizado más fuerte, reflejándose en enlaces más fuertes sobre las moléculas de solvente e induciendo una disminución más pronunciada de la actividad del agua del sistema [28].

2.6. Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

El etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) corresponde a un alcohol de cadena corta, el cual es líquido a temperatura ambiente, con una masa molar de 46,07 g/mol, densidad de 0,785 g/cm³ y una constante dieléctrica aproximada de 25,02, ambas a 25°C [31]. Es completamente miscible con el agua bajo distintas fracciones, lo que lo convierte en un cosolvente de relevancia para diferentes investigaciones. Su principal característica es su baja constante dieléctrica, la cual es significativamente menor que la del agua, pudiendo favorecer el desarrollo de procesos de cristalización por drowning-out. Al añadirse a una solución acuosa con presencia de un electrolito, produce la reducción de la constante dieléctrica de la mezcla, debilitando las interacciones ion-solvente y disminuyendo la solubilidad de la sal, efecto que constituye el principio fisicoquímico fundamental del proceso de cristalización por drowning-out [14, 15, 16, 31].

2.7. Hidróxido de litio (LiOH)

El hidróxido de litio (LiOH) es un sólido cristalino blanco, higroscópico y fuertemente alcalino, con una masa molar de 23,95 g/mol y una densidad de 1,46 g/cm³ para su forma anhidra. Se presenta comercialmente en dos formas: la sal anhidra (LiOH) y monohidratada ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), este último con una masa molar de 41,96 g/mol y una densidad de 1,51 g/cm³. El LiOH tiene una solubilidad en agua aproximada de 11,03 kg de LiOH por 100 kg de solución a 25°C según el estudio de González et al. [16], y una alta solubilidad en etanol en comparación con otros solventes como el 2-propanol o el 1,4-dioxano. Su principal aplicación industrial se encuentra en la producción de

materiales catódicos para baterías de ion litio de alta energía, específicamente en cátodos NMC (níquel-manganeso-cobalto) de alto contenido en níquel, donde se requiere $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ de grado batería con alta pureza [15, 17, 22, 31].

2.8. Cloruro de litio (LiCl)

El cloruro de litio (LiCl) es un compuesto iónico inorgánico de apariencia sólida blanca, con una masa molar de 42,39 g/mol y una densidad de 2,07 g/cm³. Se caracteriza por presentar una elevada higroscopicidad y una solubilidad excepcionalmente alta en agua, superior a la de la mayoría de las sales alcalinas, comportamiento atribuido al pequeño radio iónico del ion Li^+ y su alta densidad de carga, que favorecen fuertes interacciones ion-solvente. En agua presenta una solubilidad de 45,85% en peso según Linke et al. [32]. A diferencia del NaCl y el KCl , el LiCl exhibe una mayor solubilidad en disolventes orgánicos polares como el metanol y la acetona, lo que refleja su carácter parcialmente covalente, esta alta solubilidad y los inusualmente elevados coeficientes de actividad que presenta en soluciones concentradas constituyen un comportamiento atípico que dificulta la inducción de su cristalización mediante la adición de cosolventes orgánicos como el etanol [14, 24, 31, 33].

2.9. Nitrato de litio (LiNO_3)

El nitrato de litio (LiNO_3) es una sal inorgánica de aspecto sólido blanco e inodoro, con una masa molar de 68,94 g/mol, una densidad de 2,38 g/cm³ y un punto de fusión en el rango de 253 a 264°C. Presenta una solubilidad cercana al LiCl en agua, alcanzado un valor de 45,8% en masa con una fase estable en forma de trihidrato ($\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), mientras que la sal anhidra aparece por encima de su punto de transición a 29,6°C [32]. Dada su alta solubilidad, baja viscosidad en estado fundido y buenas propiedades térmicas, el LiNO_3 ha sido estudiado como fluido de transferencia de calor en bombas de calor de absorción como alternativa al sistema LiBr +agua. En el contexto de procesos de cristalización por drowning-out, su comportamiento en mezclas de agua y etanol es de particular interés, dado que la adición de etanol reduce su solubilidad y puede inducir la precipitación selectiva del trihidrato o la sal anhidra según las condiciones de temperatura. Sin embargo, aunque la sal anhidra no es estable a temperaturas por debajo

de los 29,6°C, los modelos termodinámicos y algunos datos experimentales, logran determinar su solubilidad suponiendo un estado de metaestabilidad [31, 34, 35, 36].

2.10. Propiedades del sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas

A la fecha, se han publicado diferentes estudios que se enfocan en la determinación y modelación de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de sistemas acuosos compuestos por LiOH en agua y mezclas en agua y etanol.

Taboada et al. [11] reportan un diagrama de fases ternario isotérmico del sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$, el cual permite identificar el comportamiento de la solubilidad del LiOH en función de la composición de la mezcla. En agua pura, la solubilidad del LiOH alcanza aproximadamente un 11% en peso, y disminuye de forma gradual a medida que se incorpora etanol al sistema, llegando a un valor del 1,91% en peso cuando la concentración del etanol alcanza el 60% en peso. Además, el diagrama muestra la existencia de un punto invariante en el que coexisten en equilibrio tanto la sal anhidra como la monohidratada. Del mismo modo, los autores trazaron la trayectoria del proceso propuesto, evidenciando los cambios de composición en cada etapa del diseño conceptual, lo cual es posible observar en la Figura 4.

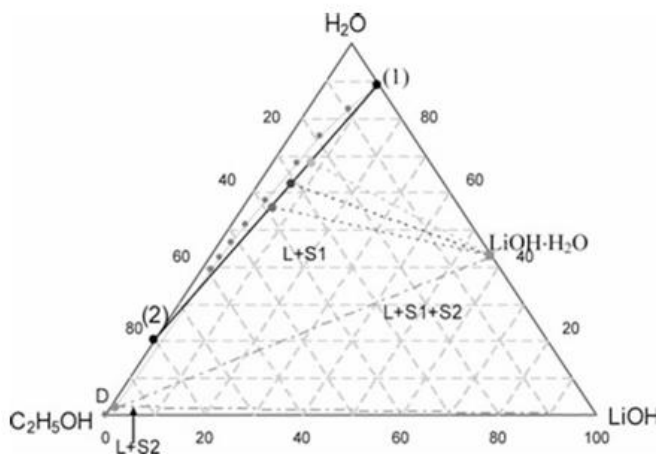


Figura 4: Diagrama de fases isotérmico ternario del sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C [11].

Taboada et al. [18] reportan propiedades como la solubilidad, densidad, viscosidad, conductividad eléctrica e índice de refracción para el sistema de interés, en el rango de

temperatura de 288,15 K a 308,15 K. El estudio presenta una comparación entre el sistema binario ($\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$) y el sistema ternario ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$), en el cual la razón másica etanol/agua se mantiene constante e igual a 0,1. Entre las propiedades analizadas, tanto la solubilidad como la conductividad eléctrica muestran un comportamiento creciente en función de la temperatura para ambos sistemas, comportamiento que es posible observar en la Figura 5 y Figura 6, respectivamente.

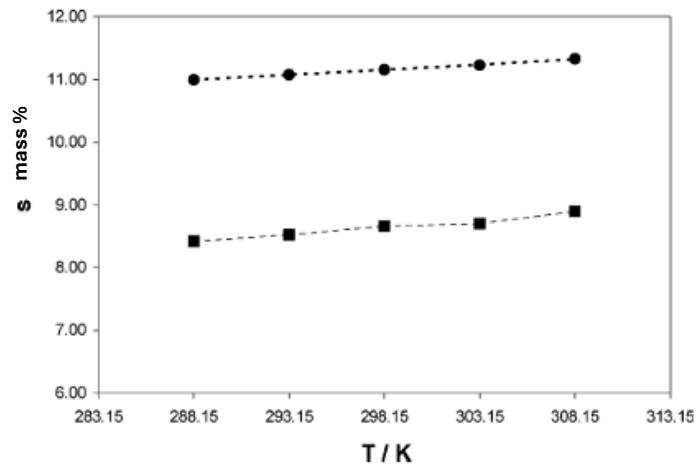


Figura 5: Solubilidad del sistema binario $\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ (●) y sistema ternario $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ (■) [18].

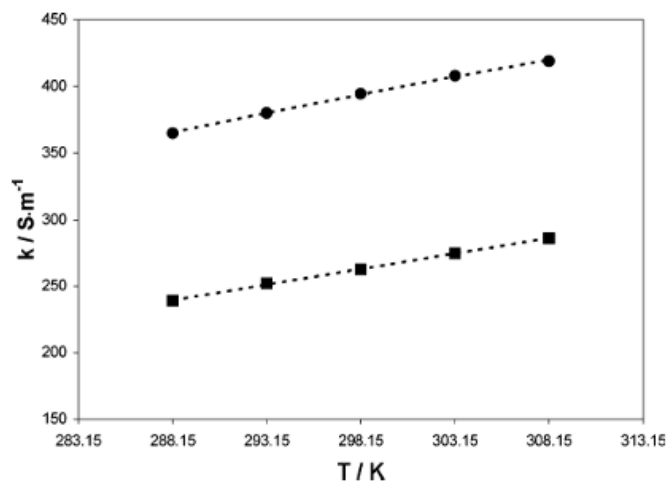


Figura 6: Conductividad eléctrica del sistema binario $\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ (●) y sistema ternario $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ (■) [18].

En cuanto a la densidad, viscosidad y el índice de refracción, estas propiedades presentan un comportamiento inverso al descrito anteriormente, es decir, disminuyendo a medida que la temperatura aumenta. En la Figura 7, Figura 8 y Figura 9 es posible observar lo mencionado.

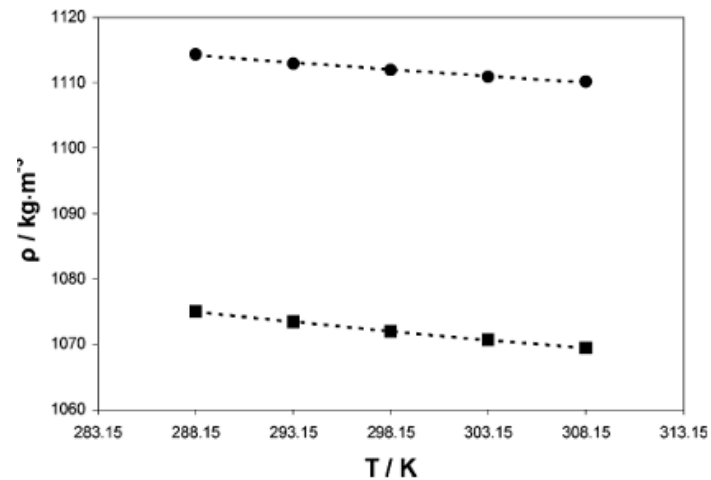


Figura 7: Densidad del sistema binario LiOH+H₂O (●) y sistema ternario C₂H₅OH+LiOH+H₂O (■) [18].

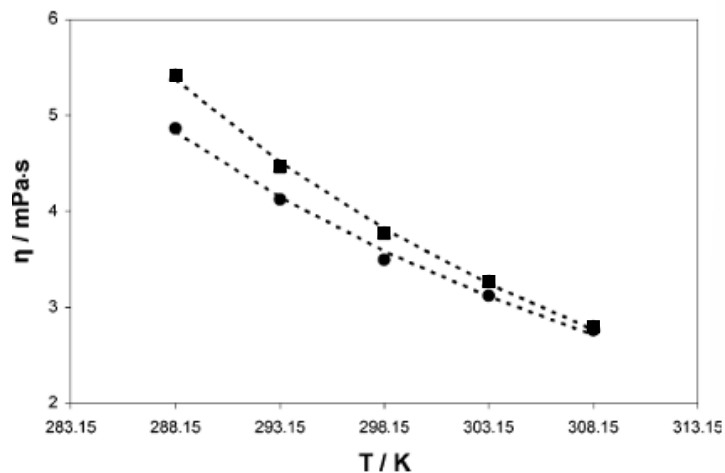


Figura 8: Viscosidad del sistema binario LiOH+H₂O (●) y sistema ternario C₂H₅OH+LiOH+H₂O (■) [18].

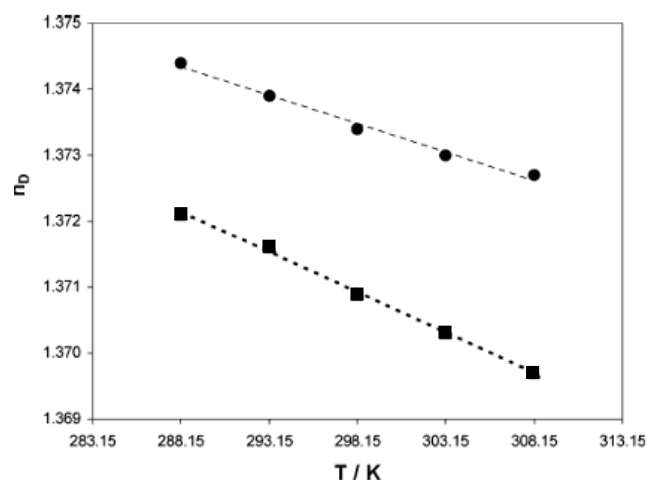


Figura 9: Índice de refracción del sistema binario LiOH+H₂O (●) y sistema ternario C₂H₅OH+LiOH+H₂O (■) [18].

Taboada et al. [22] analizan el comportamiento de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de soluciones saturadas del sistema ternario C₂H₅OH+LiOH+H₂O a 298,15 K, con el objetivo de generar información fundamental para el diseño de procesos de cristalización por drowning-out. Para ello, se realizaron mediciones experimentales de densidad, viscosidad, índice de refracción y conductividad eléctrica, para fracciones másicas de etanol en el rango de 0,0 a 0,6. Adicionalmente, se presenta la modelación del equilibrio sólido-líquido mediante el modelo de Chen [37]. En cuanto a la solubilidad, se reporta un valor de 11,03 kg de LiOH por 100 kg en solución en agua pura, la cual disminuye hasta 1,91 kg de LiOH por 100 kg de solución cuando la fracción másica de etanol alcanza 0,589. En la Figura 10 es posible observar el comportamiento descrito.

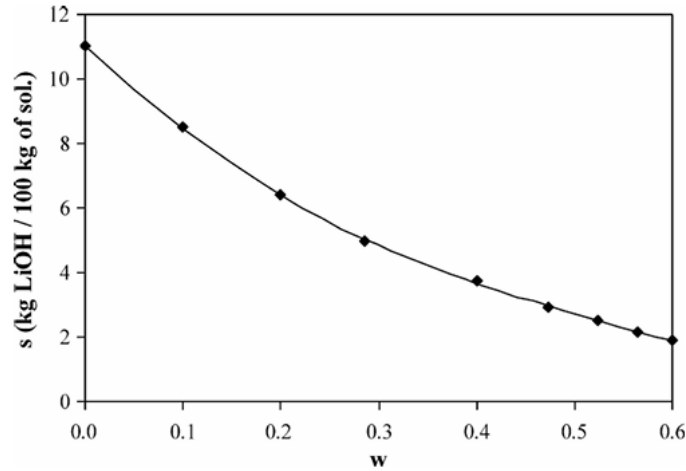


Figura 10: Solubilidad del LiOH en mezclas de agua y etanol [22].

En cuanto a las propiedades fisicoquímicas reportadas, la densidad, el índice de refracción y la conductividad eléctrica disminuyen al aumentar la fracción másica de etanol. La viscosidad, en cambio, presenta un comportamiento diferente: aumenta levemente en el rango de 0,0 a 0,3 en fracción másica de etanol, para luego disminuir. Este comportamiento es posible observarlo en la Figura 11 y Figura 12.

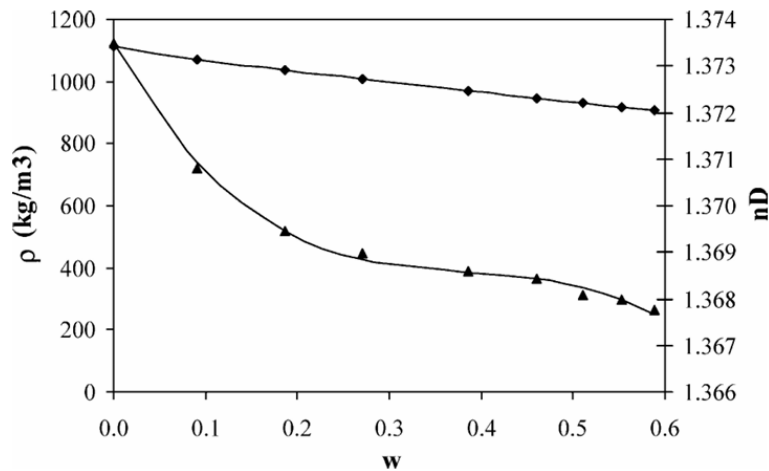


Figura 11: Valores experimentales (símbolos sólidos) y correlaciones (líneas) de la densidad (♦) y el índice de refracción (▲) [22].

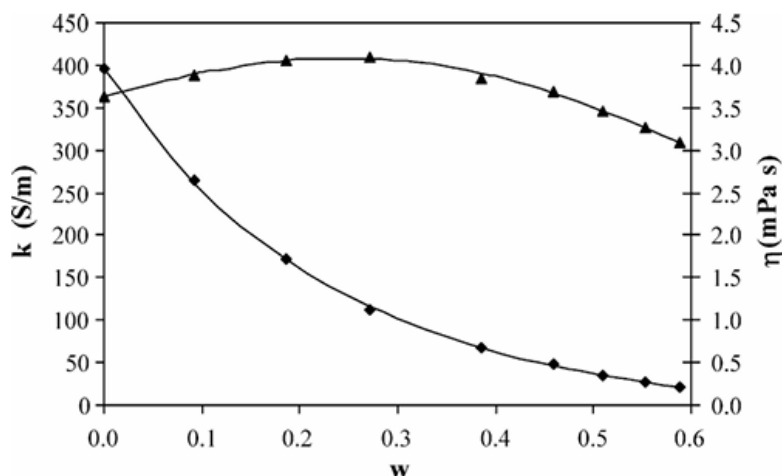


Figura 12: Valores experimentales (símbolos sólidos) y correlaciones (líneas) de la conductividad eléctrica ($\diamond$) y la viscosidad ($\blacktriangle$) [22].

El estudio [22] logró un buen ajuste global al correlacionar los valores experimentales de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas del sistema, y demostró que el etanol reduce drásticamente la solubilidad del LiOH, lo que lo convierte en un cosolvente ventajoso para el diseño de procesos de cristalización por drowning-out.

González et al. [16] realizaron un estudio enfocado en el modelado termodinámico del proceso de cristalización por drowning-out mediante la adición de etanol como cosolvente, comparando el comportamiento de propiedades termodinámicas como los coeficientes de actividad y osmóticos, así como la solubilidad del hidróxido de litio (LiOH) y el formiato de litio (CHLiO_2), siendo esta información la base para el desarrollo del diseño conceptual del proceso de cristalización por drowning-out en el cual se enfoca el estudio. Para ambos sistemas se empleó el modelo modificado de Pitzer [38], el cual permitió describir los sistemas multicomponentes a pesar de la escasez de datos previos en la literatura, obteniendo un ajuste con una desviación estándar promedio inferior al 1%. En cuanto a los principales resultados, se determinó que una mayor temperatura conduce a un mayor rendimiento en la cantidad de precipitado de formiato de litio, y que la cantidad óptima de etanol requerida para maximizar la precipitación disminuye con el aumento de la temperatura, por ejemplo, se requiere un 40% en peso de etanol a 283,15 K, mientras que a 313,15 K este valor se reduce a un 36%. Por otro lado, el proceso de cristalización del LiOH mediante la adición de etanol presentó un rendimiento

considerablemente menor, alcanzando solo un 9% con una concentración óptima de etanol de 56,49%.

Graber et al. [15] presentaron un estudio sobre el comportamiento de los cristales de hidróxido de litio monohidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) obtenidos mediante dos métodos de cristalización diferentes: evaporación simple y drowning-out utilizando etanol como cosolvente. El estudio se basó en analizar las posibles diferencias morfológicas, de solubilidad y de propiedades físicas en soluciones saturadas, así como el comportamiento termodinámico de ambos tipos de cristales, con el fin de evidenciar la existencia de polimorfismo. Mediante análisis de difracción de rayos X se identificaron patrones distintos entre los cristales obtenidos por cada método, asimismo, mediante análisis térmico diferencial e infrarrojo se confirmó que dichas diferencias obedecen a una estructura cristalográfica distinta y no a la presencia de moléculas de etanol ocluidas en los cristales. Adicionalmente, se determinó que los cristales obtenidos mediante la adición de etanol presentan un tamaño promedio superior a 0,300 mm, mayor a los obtenidos por evaporación, cuyo promedio fue de 0,259 mm, siendo este comportamiento atribuido a la reducción de la constante dieléctrica del sistema provocada por el etanol. Otro resultado relevante es que los cristales obtenidos por drowning-out son sistemáticamente menos solubles en el rango de temperatura de 15 a 35°C, tanto en agua pura como en mezclas de agua y etanol. Por su parte, los análisis termodinámicos realizados mediante la utilización del modelo de Chen y la ecuación de van't Hoff demostraron que estos cristales presentan valores más bajos de su producto de solubilidad (K_{ps}) y una mayor entalpía de disolución, lo que indica que son termodinámicamente más estables. No obstante, se determinó que los cristales exhiben un comportamiento enantiotrópico, es decir, pueden transformarse de manera reversible en la otra estructura cristalina a una temperatura de transición específica.

Lemmens et al. [17] evaluaron el efecto de nueve cosolventes orgánicos diferentes sobre la solubilidad del hidróxido de litio monohidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) en agua a distintas fracciones molares del cosolvente, con el objetivo de diseñar un proceso de cristalización por drowning-out más sostenible, controlable y de menor consumo energético que la cristalización evaporativa tradicional, para la producción de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ de grado batería.

Entre los principales resultados, se determinó que el $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ mantiene una alta solubilidad en mezclas con metanol y etanol, mientras que la adición de 2-propanol, 1,4-dioxano y 1,2-dimetoxietano reduce notablemente la solubilidad, tal como se ilustra en la Figura 13. Asimismo, se reportó la aparición de separaciones de fases y reacciones secundarias; en particular, el tetrahidrofurano (THF), el acetonitrilo y el 1-propanol generaron de forma sistemática dos fases líquidas inmiscibles en diversas proporciones, mientras que la acetona experimentó una reacción de degradación química favorecida por el entorno altamente alcalino de la solución. Mediante análisis de difracción de rayos X y termogravimetría se confirmó que el compuesto cristalizado corresponde a $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Finalmente, se determinó que la disminución de la solubilidad no se explica únicamente por la reducción de la constante dieléctrica de la mezcla, sino también por factores moleculares y las interacciones de los enlaces de hidrógeno.

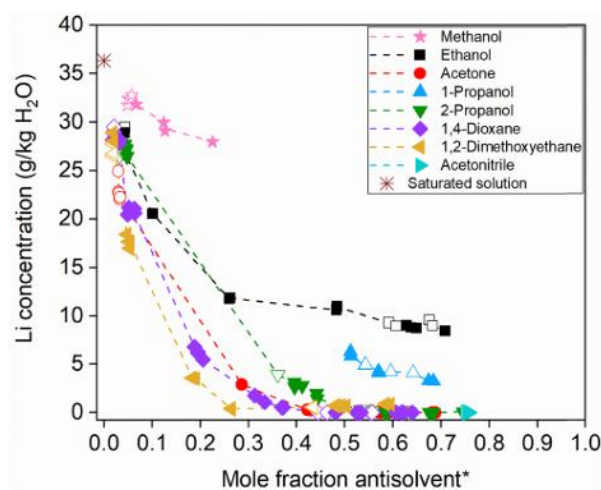


Figura 13: Concentración de litio en mezcla de agua y diferentes solventes orgánicos a 25°C. Símbolos vacíos: método de dilución isotérmica y símbolos rellenos: método de precipitación [17].

El estudio de Xu et al. [39] se centró en la medición y modelación termodinámica del equilibrio sólido-líquido del sistema ternario $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$, con el objetivo de optimizar la recuperación de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ mediante la cristalización con adición de etanol. En el estudio midieron la solubilidad en soluciones con diferentes fracciones másicas de etanol, las cuales iban de 0 a 1 y con temperaturas de trabajo entre 298,15 K a 328,15 K. Los resultados mostraron que la solubilidad del LiOH no disminuía proporcionalmente

con la adición de etanol, alcanzando su mínimo en una fracción másica de 0,798 y aumentando levemente en etanol puro (debido a una reestructuración molecular debido a la escasez de moléculas de agua). Además, reportaron que en agua y a bajas concentraciones de etanol precipita $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, para fracciones másicas de etanol mayores a 0,655 coexisten el $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y el LiOH anhidro, mientras que en etanol puro solo cristaliza la forma anhidra, esto determinado mediante difracción de rayos X. La modelación de los datos fue realizada mediante el modelo de Pitzer-Lorimer, donde lograron un ajuste con un error relativo medio de 2,19%. Como principal conclusión, mencionan que, con la medición de la solubilidad en los solventes puros y 4 mezclas intermedias, considerando las temperaturas extremas de operación, el modelo permite predecir todo el sistema con un error entre el 6,77% y 7,85%.

2.11. Propiedades del sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas

A diferencia del sistema ternario $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$, el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ ha sido menos estudiado en el mundo científico. No obstante, existen algunos trabajos que abordan sus propiedades fisicoquímicas y termodinámicas.

El trabajo de Lovera et al. [14] se centró en la medición experimental y modelación termodinámica del equilibrio sólido-líquido de tres sales cloruradas: LiCl , NaCl y KCl a 25°C en solventes mixtos, utilizando el modelo modificado de Pitzer para la modelación de los diferentes sistemas. El estudio evaluó el comportamiento de estas sales en mezclas de agua con polietilenglicol (PEG4000) y en mezclas de agua con etanol, con el fin de proporcionar información para el diseño de procesos de cristalización por drowning-out. Entre los principales resultados, se reportó la disminución de la solubilidad del LiCl al aumentar la concentración de PEG4000 y etanol en la mezcla, este último resultado es posible observarlo en la Figura 14. Asimismo, se destacó que el LiCl presenta un comportamiento atípico, caracterizado por una alta solubilidad y coeficientes de actividad muy elevados, los cuales aumentan de forma brusca a altas concentraciones. No obstante, debido a las limitaciones del estudio, no fue posible inducir la cristalización del LiCl en los rangos de concentración evaluados.

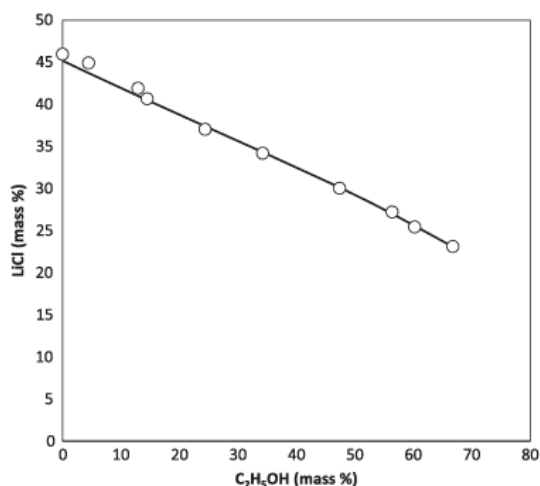


Figura 14: Solubilidad del LiCl en mezclas de agua y etanol a 25°C. Datos experimentales ($\circ$), modelo modificado de Pitzer (—) [14].

Li et al. [33] se centraron en la medición experimental y modelación termodinámica de la solubilidad de cuatro sales halógenas: NaCl, KCl, LiCl y LiBr, tanto en disolventes orgánicos puros como metanol, etanol y acetona, como en diversas mezclas de disolventes compuestas por combinaciones de agua con orgánicos. Entre los principales resultados, se reportaron las solubilidades de las sales en disolventes puros en un rango de temperatura de 293,15 a 333,15 K, y en mezclas de disolventes a una temperatura fija de 313,15 K. Se observó, además, que las sales de litio presentan una solubilidad considerablemente mayor en disolventes orgánicos que el NaCl y el KCl, para los cuales la solubilidad en etanol y acetona resultó prácticamente despreciable. Asimismo, se determinó que la solubilidad de las sales es menor en disolventes orgánicos que en agua, atribuyendo este fenómeno a la menor polaridad y constante dieléctrica de estos solventes, siendo el metanol el disolvente que produjo la mayor disminución de la solubilidad. En cuanto a la modelación termodinámica, el modelo LIQUAC permitió describir el comportamiento de las propiedades termodinámicas del sistema de manera robusta.

Hernández et al. [28] determinaron experimentalmente los coeficientes de actividad del LiCl en mezclas de agua y etanol a 298,15 K, mediante mediciones de fuerza electromotriz utilizando un método potenciométrico con una celda galvánica equipada con electrodos selectivos de iones de sodio y cloruro. Se reportó que los coeficientes de

actividad del LiCl disminuyeron a medida que aumentaba la proporción de etanol en la mezcla, comportamiento atribuido principalmente a la reducción de la constante dieléctrica del solvente y a las interacciones entre los iones y el solvente. Adicionalmente, los valores de la energía libre estándar de transferencia aumentaron con la concentración de etanol, lo que indica que la transferencia de LiCl desde el agua pura hacia las mezclas de agua y etanol no constituyen un proceso espontáneo. Por otra parte, al comparar los sistemas con etanol y metanol, se determinó que la energía libre de transferencia es mayor en las mezclas con agua y etanol que en las de agua y metanol, lo que sugiere que el LiCl tiene mejor solvatación en presencia de metanol.

Monnin et al. [40] presentaron una recopilación, evaluación y modelación termodinámica del sistema binario LiCl+H₂O en un amplio rango de temperaturas las cuales van de 180 a 390 K, investigando también el comportamiento del hielo y las cinco formas en las que puede cristalizar la sal de litio. Entre los principales resultados, destaca la generación de expresiones matemáticas empíricas para el cálculo de las coordenadas exactas de los puntos eutécticos y peritéticos del sistema, lo que permitió la esquematización del diagrama de fases del sistema binario presentado en la Figura 15. Asimismo, se identificaron limitaciones del modelo de Pitzer, señalando que este solo es confiable para calcular propiedades como el coeficiente osmótico en concentraciones de LiCl hasta 11 molal, ya que, a concentraciones mayores, dada su alta solubilidad, el modelo no logra ajustarse correctamente.

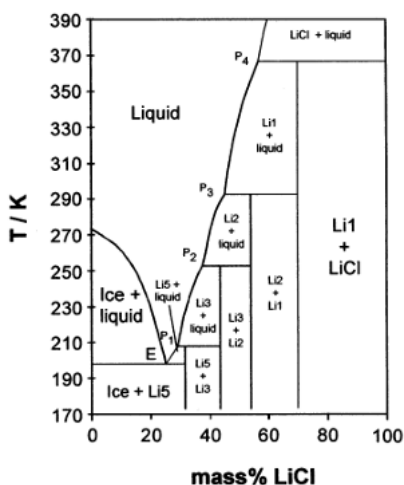


Figura 15: Esquema del diagrama de fases para el sistema LiCl+H₂O [40].

Safarov [41] se enfocó en la medición experimental y la modelación termodinámica de la presión de vapor de dos soluciones binarias: $\text{LiBr}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y $\text{LiCl}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, en un rango de temperatura de 298,15 a 323,15 K. Su principal objetivo fue ampliar la información disponible sobre estas soluciones para evaluar su uso como fluidos de transferencia de calor alternativos en máquinas de absorción y bombas de calor, no obstante, los resultados obtenidos son extrapolables a otros contextos de estudio. Entre los principales resultados, se reportaron diversas propiedades termodinámicas relacionadas con el solvente, tales como la actividad del etanol, los coeficientes osmóticos y los coeficientes de actividad iónica media para ambos sistemas a diferentes temperaturas. Asimismo, se demostró que el modelo termodinámico de Pitzer-Mayorga, utilizando la extensión de Archer, permitió correlacionar los coeficientes osmóticos experimentales y calcular los coeficientes de actividad de ambos sistemas binarios.

Simmons et al. [42] presentaron un estudio termodinámico para los sistemas ternarios $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiBr}+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C . Entre los principales resultados, se comprobó experimentalmente que, para el sistema compuesto por LiCl , la sal anhidra y la sal monohidratada pueden coexistir en equilibrio con la fase líquida, tal como se ilustra en la Figura 16, donde se presenta el diagrama de fases con las distintas regiones identificadas. Un resultado relevante es que no se detectó la formación de alcoholatos, lo que indica que las sales cristalizaron reteniendo únicamente moléculas de agua en sus estructuras hidratadas.

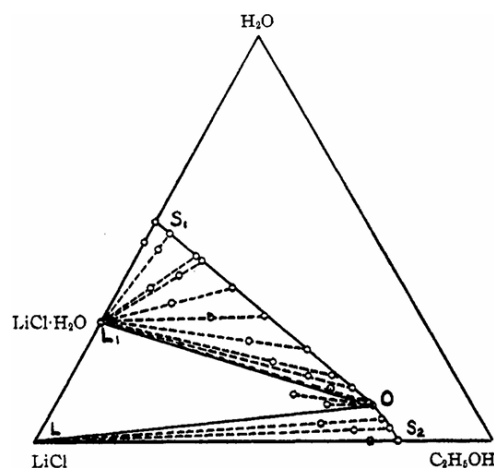


Figura 16: Diagrama de fases isotérmico ternario del sistema $\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a 25°C [42].

Allan y Mauer [43] presentaron un estudio centrado en la medición de la actividad del agua en soluciones de agua y alcohol, específicamente en mezclas de $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{OH}$ y $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a diferentes proporciones molares y volumétricas, y en un rango de temperaturas de 20 a 30°C. Las mediciones se realizaron mediante un láser de diodo sintonizable, método destacado por su efectividad para determinar la actividad del agua en presencia de sustancias volátiles como alcoholes. Entre los principales resultados, se determinó que la temperatura ejerce un efecto menor sobre la actividad del agua en las soluciones con mezclas de agua y etanol. Asimismo, se obtuvieron ecuaciones predictivas a partir de la correlación entre la actividad del agua y las propiedades volumétricas de las mezclas.

2.12. Propiedades del sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas.

A diferencia de los sistemas presentados anteriormente, el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ cuenta con escasos estudios que aborden directamente sus propiedades fisicoquímicas y termodinámicas, así como la modelación de estas. No obstante, existen estudios sobre los sistemas binarios que componen al sistema ternario, los cuales son más numerosos que aquellos enfocados solo al sistema ternario en sí, y que constituyen una base de información relevante para su estudio.

Bailey [44] estudió el equilibrio de fases del sistema ternario $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ y los sistemas binarios que lo componen, utilizando técnicas de análisis térmico como lo son las curvas de enfriamiento para determinar diagramas de puntos de congelación y difracción de rayos X en polvo a bajas temperaturas. Mediante estos análisis, se comprobó que el único hidrato estable que se forma es el $\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Además, se detectó una inflexión en la curva de congelación a -30°C, lo que evidenció la existencia de un hidrato sólido de etanol. Para el sistema binario $\text{LiNO}_3+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, la experimentación resultó compleja debido a la alta viscosidad que presentaron las soluciones y a un grado de sobreenfriamiento persistente, sin embargo, la evaluación de este sistema para bajas y altas concentraciones no evidenció la formación de alcoholatos. En cuanto al sistema ternario, logró trazar diagramas de solubilidad isotérmica en un rango de temperatura de -60 a 25°C. Finalmente, se señaló la ocurrencia de fuertes interacciones y fenómenos de solvatación entre los iones de litio y las moléculas de etanol, esto inferido a partir de

anomalías físicas observadas en las mezclas, tales como la incapacidad de cristalizar debido al sobreenfriamiento y la alta viscosidad.

En el estudio de Campbell y Bailey [36] buscaron determinar si, al aumentar la concentración de etanol en el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ y en los sistemas binarios que lo componen, era posible inducir la formación de un alcoholato cristalino sólido de LiNO_3 . Los análisis se realizaron mediante análisis térmico y difracción de rayos X, abarcando tanto el sistema ternario como los tres sistemas binarios que lo componen. Entre los principales resultados, se reportó el descubrimiento de un punto eutéctico superior a $27,9^\circ\text{C}$, en el cual coexisten en equilibrio la sal anhidra y la trihidratada, además, de descartar la existencia de una fase hemihidratada que diversos autores planteaban en el pasado. Asimismo, se reportaron dificultades experimentales asociadas a la alta viscosidad de los sistemas que contenían etanol, sin embargo, pudieron trazar líneas de solubilidad isotérmicas del sistema completo mediante el uso de cortes pseudobinarios (mezclas con proporción constante de agua y etanol), en la Figura 17 es posible observar las isotermas mapeadas en el estudio para el sistema ternario. En contraste con el objetivo inicial, se comprobó que no se produce la formación de ningún tipo de alcoholato sólido de LiNO_3 en soluciones con menos de 50% en peso de etanol, que correspondió al límite de concentración evaluado en el estudio debido a las dificultades mencionadas.

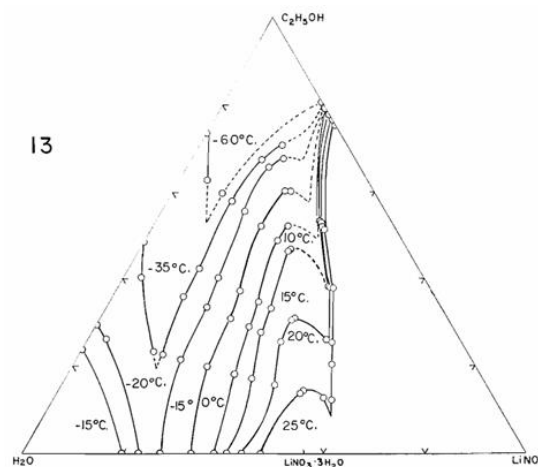


Figura 17: Isotermas de solubilidad en el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ [36].

Parfitt y Smith [45] presentaron un estudio sobre la conductancia eléctrica a 25°C de soluciones de nitratos de plata, potasio y litio en agua, etanol y mezclas de ambos solventes. El objetivo era determinar la concentración iónica, la conductancia equivalente límite, las constantes de asociación y los parámetros de tamaño iónico mediante la ecuación de conductancia de Fuoss-Onsager [46]. Entre los principales resultados, se reportó la tendencia de los iones a asociarse en este tipo de mezclas, observándose que la asociación del LiNO_3 en una mezcla con 70,1% de etanol resultó insignificante. También se mencionó que, para las tres sales estudiadas, se evidenció un aumento en el parámetro de tamaño iónico a altas concentraciones de etanol, es decir, en medios con menor constante dieléctrica, comportamiento acompañado por un incremento en el radio de Stokes correspondiente, lo que permitió establecer una correlación entre la disminución de la constante dieléctrica y el aumento del tamaño iónico, sugiriendo que la capa de solvatación que rodea a los iones no es penetrada por completo durante las colisiones cuando dicha capa esta parcial o totalmente constituida por moléculas de etanol.

Eysseltová y Orlova [34] presentaron una revisión, recopilación y evaluación crítica de datos científicos históricos hasta el año 2007 sobre la solubilidad del LiNO_3 en sistemas binarios, ternarios y multicomponentes, como parte de los datos reportados por la IUPAC-NIST. Entre los principales resultados, se destaca la generación de ecuaciones matemáticas y tablas para calcular la solubilidad del LiNO_3 a diferentes temperaturas, obtenidas a partir de la depuración de datos erróneos o poco fiables. Asimismo, se trazó el diagrama de fases completo para el sistema binario $\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$, cuyas coordenadas de solubilidad de fases fueron determinadas matemáticamente mediante las ecuaciones mencionadas, en la Figura 18 es posible observar el diagrama mencionado. También se reportó la inexistencia de una fase hemihidratada, con base en el análisis termodinámico realizado, estableciendo que solo existen dos fases sólidas estables para el LiNO_3 : el trihidrato a bajas temperaturas y la sal anhidra por encima de su punto de transición a 29,6°C. Finalmente, señalaron que la adición de otras sales o ácidos tiene la capacidad de deshidratar el $\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y que la evaluación realizada no encontró evidencia de la formación de soluciones sólidas ni de compuestos ternarios sólidos al mezclar el LiNO_3 con otras sales.

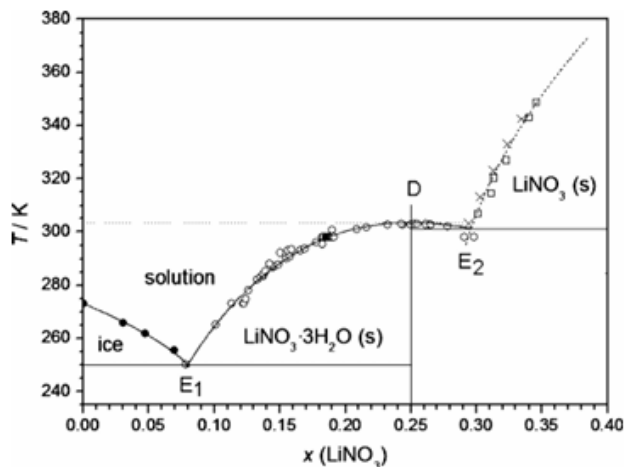


Figura 18: Diagrama de fases del sistema LiNO_3 +agua a base de datos experimentales (símbolos) y datos calculados (—) [34].

Luo et al. [47] reportaron la medición experimental de cinco propiedades termofísicas del sistema $\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$, las cuales correspondían a la solubilidad, presión de vapor, densidad, viscosidad y capacidad calorífica específica, con el objetivo de proveer datos precisos y confiables para la utilización de este sistema como un fluido de trabajo en bombas de calor de absorción, proponiéndolo como alternativa frente a los problemas de corrosión y cristalización asociados al sistema $\text{LiBr}+\text{H}_2\text{O}$. Entre los resultados reportados, se destacó el registro sistemático de datos en diferentes rangos de temperatura y concentración: la solubilidad se evaluó entre 277,15 y 431,15 K, la presión de vapor entre 297,15 y 473,15 K para fracciones másicas del 50 al 70%, la capacidad calorífica específica entre 303,15 y 373,15 K y la densidad junto a la viscosidad entre 283,15 K y 413,15 K. Adicionalmente, obtuvieron ecuaciones polinómicas a partir de los datos experimentales obtenidos, los cuales permiten calcular cualquiera de las propiedades estudiadas. En cuanto a la comparación con el sistema $\text{LiBr}+\text{H}_2\text{O}$, se determinó que la capacidad calorífica del sistema aumentó con la temperatura, pero no con la disminución de la concentración de sal, asimismo, reportaron que el sistema presentó mayor presión de vapor, menor densidad, mayor viscosidad y capacidad calorífica específica que el sistema $\text{LiBr}+\text{H}_2\text{O}$.

En otro estudio presentado por Luo et al. [35] realizaron mediciones de diversas propiedades termofísicas del sistema $\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ con el objetivo de evaluar su potencial

como fluido de trabajo en bombas de calor de absorción, comparando su rendimiento con el del sistema tradicional de $\text{LiBr}+\text{H}_2\text{O}$. Entre los principales resultados, se reportó que el comportamiento térmico del sistema varía significativamente según la concentración de la sal, donde a concentraciones máxicas de LiNO_3 superiores al 36,5%, el calor de disolución pasa de ser un proceso exotérmico a endotérmico. Asimismo, se determinó que las soluciones presentan una mayor entalpía específica en comparación con el sistema $\text{LiBr}+\text{H}_2\text{O}$ y que, a altas concentraciones, la entalpía no se ve afectada por los cambios en la concentración de LiNO_3 . Por otra parte, al someter muestras metálicas de acero al carbono y acero inoxidable AISI 304 a soluciones saturadas a 453,15 K, se comprobó que el LiNO_3 es menos corrosivo que el LiBr , con una tasa de corrosión 150 veces menor para el acero al carbono y 5 veces menor para el acero inoxidable. Finalmente, se estableció que el sistema $\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ requiere menores temperaturas de accionamiento, lo que se traduce en un mejor desempeño termodinámico y una mayor seguridad operacional debido a su baja corrosividad.

Verevkin et al. [48] presentaron un estudio enfocado en la medición experimental y el análisis termodinámico de la presión de vapor de soluciones binarias de $\text{LiNO}_3+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, en un rango de temperatura de 298,15 a 323,15 K. Se reportaron las presiones de vapor de las soluciones en un rango de concentración de 0,19125 a 2,21552 molal, ampliando la información disponible en la literatura. A partir de estos datos, se evaluaron y calcularon otras propiedades termodinámicas del sistema, tales como la actividad del etanol, los coeficientes osmóticos y los coeficientes de actividad iónica media. Asimismo, se determinó que el modelo termodinámico de Pitzer-Mayorga, utilizando la extensión de Archer, resultó efectivo para la correlación de los coeficientes osmóticos experimentales y el cálculo de los coeficientes de actividad del sistema. Finalmente, obtuvieron un conjunto de parámetros específicos b , α_1 , α_2 y α_3 que proporcionaron los mejores resultados para la modelación del comportamiento termodinámico de este tipo de soluciones.

Actualmente, la información experimental y termodinámica disponible para los sistemas ternarios $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas es escasa,

particularmente en condiciones relevantes para el diseño de procesos de cristalización por drowning-out orientados a la obtención de compuestos de litio de alta pureza.

2.13. Marco termodinámico

2.13.1. Potencial químico

El potencial químico (μ_i) es una propiedad termodinámica intensiva del sistema, la cual representa la variación de la energía libre de Gibbs de un sistema con respecto a la cantidad de materia del componente i , a temperatura, presión y composición de los demás componentes constante. En la ecuación (2) se presenta su definición [49].

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} \quad (2)$$

Donde G corresponde a la energía libre de Gibbs del sistema y n_i corresponde al número de moles del componente i . Esta propiedad actúa como la fuerza impulsora de los procesos de transferencia de materia entre fases, donde un componente va desde la fase de mayor potencial químico hacia la de menor, hasta que ambos se igualan, definiendo la condición de equilibrio termodinámico del sistema [49].

2.13.2. Equilibrio sólido-líquido (ESL)

En la termodinámica, la energía libre de Gibbs está relacionada con la entalpía y la entropía de un sistema específico, y su variación respecto a la cantidad de un componente i a temperatura y presión constantes define el potencial químico (μ_i). El equilibrio sólido-líquido se alcanza cuando una solución se encuentra saturada, lo que indica que el soluto disuelto coexiste en un estado de equilibrio dinámico con la fase sólida del mismo. Desde esta perspectiva, esta condición se cumple cuando el potencial químico de la especie en la fase sólida es idéntico a su potencial químico en la solución [21, 22]. Para el equilibrio sólido-líquido, esta condición se expresa como se muestra en la ecuación (3).

$$\mu_i^{(s)} = \mu_i^{(l)} \quad (3)$$

Donde los superíndices (s) y (l) denotan la fase sólida y líquida, respectivamente.

Para sistemas reales, como las soluciones electrolíticas, las interacciones entre los componentes generan desviaciones respecto al comportamiento ideal [15]. Estas desviaciones pueden cuantificarse a través del coeficiente de actividad (γ_i), el cual relaciona la actividad (a_i) con la concentración real del componente, lo que permite expresar el potencial químico como se expresa en la ecuación (4) [21].

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + RT \ln(\gamma_i m_i) \quad (4)$$

Donde $\mu_i^{(0)}$ corresponde al potencial químico en estado estándar, R la constante universal de los gases ideales, T la temperatura absoluta y m_i la molalidad del componente i .

La solubilidad corresponde a la cantidad máxima de soluto que es capaz de disolverse en un solvente para formar una sola solución homogénea bajo condiciones específicas de temperatura y presión. Al alcanzarse esta condición se obtiene una solución saturada, estado que define el punto de equilibrio sólido-líquido del sistema [22].

2.13.3. Producto de solubilidad

El producto de solubilidad (K_{ps}) corresponde a la constante de equilibrio termodinámico que describe la disolución de una sal iónica en su punto de saturación, lo que permite cuantificar el equilibrio entre la fase sólida y los iones en solución. La expresión del producto de solubilidad para sales univalente e hidratadas en escala fracción molar puede ser representada por medio de la ecuación (5)(5) [14, 16, 19, 50].

$$K_{ps} = x_2^2 \gamma_{\pm}^2 a_3^{v_0} \quad (5)$$

Donde x_2 corresponde a la fracción molar de la sal, $\gamma_{\pm}$ corresponde al coeficiente de actividad medio de la sal, a_3 corresponde a la actividad del agua y v_0 corresponde al número de moléculas de agua de la sal hidratada.

2.13.4. Fuerza iónica

La fuerza iónica (I) es un parámetro que permite cuantificar la intensidad total del campo eléctrico generado por los iones presentes en una solución electrolítica, lo que constituye la cuantificación del grado de no idealidad del sistema [41]. La fuerza iónica permite describir el comportamiento de los coeficientes de actividad en electrolitos fuertes, y se define mediante la ecuación (6) presentada a continuación [41].

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (6)$$

Donde m_i es la molalidad del ion i en unidades de $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y z_i corresponde al número de carga del ion i .

De acuerdo con la ecuación (6), la fuerza iónica aumenta en función de la concentración de los iones y el cuadrado de su valencia, por lo que aquellos sistemas con electrolitos de iones multivalentes presentan valores de I significativamente mayores en comparación con electrolitos monovalentes a iguales concentraciones. Además, a medida que la fuerza iónica aumenta, las interacciones electroestáticas entre iones se intensifican, generando desviaciones mayores respecto al comportamiento ideal, las cuales pueden ser descritas mediante modelos termodinámicos [23].

2.13.5. Coeficiente de actividad

El coeficiente de actividad (γ_i) de un componente i corresponde a un factor termodinámico adimensional que cuantifica la desviación real del comportamiento del componente con respecto al comportamiento del sistema ideal [51]. Este factor relaciona la actividad termodinámica (a_i) de un componente i con la concentración real del componente en unidades de molalidad, lo cual puede observarse en la ecuación (7).

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (7)$$

Donde m_i corresponde a la molalidad del componente i .

Para el caso del solvente y cosolventes líquidos miscibles, se utiliza la escala de fracción molar basada en la Ley de Raoult [51]. En este caso, el estado de referencia corresponde al componente puro a la temperatura y presión de la solución, donde la actividad del solvente puro (H_2O) es igual a la unidad cuando la fracción molar del mismo es uno. De esta manera, la actividad del solvente (a_3) se define mediante la ecuación (8).

$$a_3 = \gamma_3 x_3 \quad (8)$$

Donde γ_3 corresponde al coeficiente de actividad del agua y x_3 a la fracción molar del agua.

Para un sistema ideal, el coeficiente de actividad es 1 y la actividad es equivalente a la concentración, donde a medida que las interacciones iónicas aumentan, el coeficiente de

actividad se desvía de la idealidad [15]. En soluciones electrolíticas, no es posible determinar de manera experimental los coeficientes de actividad de los iones de manera individual, por lo que se define el coeficiente de actividad iónico medio ($\gamma_{\pm}$), el cual para electrolitos 1:1 es posible expresar mediante la ecuación (9) [21].

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Donde γ_+ corresponde al coeficiente de actividad del catión y γ_- corresponde al coeficiente de actividad del anión.

2.13.6. Coeficiente osmótico

El coeficiente osmótico (ϕ) corresponde a un parámetro termodinámico adimensional que permite cuantificar la desviación del comportamiento real del solvente respecto a su comportamiento ideal. En la ecuación (10) se presenta su definición matemática [41].

$$\phi = -\frac{\ln(a_s)}{vM_s m} \quad (10)$$

Donde a_s corresponde a la actividad del solvente, v corresponde al número estequiométrico de iones producidos por la disociación de la sal, m corresponde a la molalidad de la solución en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y M_s corresponde a la masa molar del solvente en $[\text{kg}/\text{mol}^{-1}]$ [41].

Para una solución ideal, el coeficiente osmótico tiene un valor de 1, donde valores menores o mayores indican desviaciones negativas o positivas con respecto a la idealidad, respectivamente. Además, está relacionado termodinámicamente con el coeficiente de actividad medio a través de la ecuación de Gibbs-Duhem [23].

2.13.7. Presión de vapor

La presión de vapor se define como la presión ejercida por la fase gaseosa de una sustancia cuando se encuentra en equilibrio termodinámico con su fase condensada en un sistema cerrado a temperatura constante. En este estado de equilibrio, el potencial químico de cada componente es el mismo en las fases involucradas, por lo que no existe intercambio neto de materia entre ellas a escala macroscópica [49]. Si bien el comportamiento de las soluciones puede aproximarse teóricamente, en sistemas reales como soluciones electrolíticas, las fuertes interacciones iónicas generan desviaciones de

la idealidad [23]. Mediante la Ley de Raoult modificada, es posible describir la presión de vapor total del sistema, la cual se presenta en la ecuación (11)(11) [49].

$$P = \sum_i x_i \gamma_i P_i^* \quad (11)$$

Donde P corresponde a la presión de vapor total del sistema, x_i es la fracción molar del componente i , γ_i es el coeficiente de actividad del componente i y P_i^* corresponde a la presión de vapor del componente puro i a la misma temperatura.

De acuerdo con la ecuación (8), es posible observar la relación existente entre la actividad del agua (a_w) del solvente puro con la presión de vapor del sistema en estudio.

2.13.8. Modelos semi-empíricos: Modelo modificado de Pitzer

Los modelos semi-empíricos combinan fundamentos teóricos con parámetros ajustados a datos experimentales, lo que les permite describir sistemas complejos con mayor precisión que los modelos puramente teóricos y empíricos. En la termodinámica de soluciones electrolíticas, se reconocen algunos modelos semi-empíricos como lo son la ecuación extendida de Debye-Hückel [52], el modelo NRTL electrolítico (e-NRTL) de Chen y Evans [37], y el modelo de interacciones iónicas de Pitzer [53].

El modelo utilizado en el presente estudio corresponde al modelo modificado de Pitzer [53], una extensión del modelo de Pitzer propuesto en 1973, el cual fue desarrollado para su uso exclusivo en sistemas de solvente acuoso puro [51]. Si bien el modelo original de Pitzer describe con precisión las propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas en agua mediante términos de interacción binaria y ternaria entre iones, no considera las interacciones entre el ion y el solvente no acuoso, lo que limita su aplicabilidad a sistemas con solventes mixtos [23]. El modelo modificado de Pitzer incorpora parámetros adicionales que consideran las interacciones ion-solvente en mezclas de diferentes solventes, permitiendo correlacionar de manera precisa los coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos en sistemas electrolíticos de solventes mixtos como el estudiado en este trabajo [14].

El modelo modificado de Pitzer corresponde a una extensión de la ecuación virial de Pitzer, cuyo objetivo es expresar la energía libre de Gibbs en exceso para soluciones

electrolíticas en mezclas de solventes. A partir de esta función es posible obtener ecuaciones para la determinación de los coeficientes de actividad de cada constituyente del sistema ternario [38].

En el estudio termodinámico de soluciones electrolíticas deben considerarse dos tipos de interacciones, las de corto alcance (asociadas a interacciones sin carga) y las de largo alcance (asociadas a interacciones electroestáticas entre iones) [38]. Según el análisis de Wu et al. [38], no existe una diferencia entre el tratamiento de la ecuación virial de soluciones electrolíticas y no electrolíticas, lo que permite extender su aplicación a sistemas electrolíticos en solventes mixtos. Sin embargo, el término electrostático modificado de Debye-Hückel incorporado en el modelo es más adecuado para la descripción del coeficiente de actividad de los electrolitos [38].

El modelo modificado de Pitzer se describe mediante la ecuación (12)(12), la cual se expresa en función de los coeficientes de actividad de las interacciones de corto y largo alcance [38].

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{LR}) + \ln(\gamma_i^{SR}), (i = 1 \text{ o } 3) \quad (12)$$

Donde γ_i corresponde al coeficiente de actividad del componente i , LR y SR corresponden a las interacciones de largo y corto alcance, respectivamente. El subíndice i identifica cada componente del sistema ternario: $i = 1$ corresponde al cosolvente, $i = 2$ a la sal e $i = 3$ al agua, cuando toma alguno de esos valores.

Para electrolitos 1:1, las interacciones de largo alcance pueden describirse mediante las ecuaciones (13) y (14) [38].

$$\ln(\gamma_{\pm}^{LR}) = -|Z_c Z_a| \frac{AI^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} \quad (13)$$

$$\ln(\gamma_i^{LR}) = \frac{2AV_i d}{b^3} \left[1 + bI^{\frac{1}{2}} - \left(1 + bI^{\frac{1}{2}} \right)^{-1} - 2 \ln \left(1 + bI^{\frac{1}{2}} \right) \right], (i = 1 \text{ o } 3) \quad (14)$$

Donde A y b son las constantes de Debye-Hückel, I es la fuerza iónica, V_i es el volumen molar de las especies no iónicas puras en unidades de $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, d corresponde a la densidad del solvente mixto en unidades de $\text{kg} \cdot \text{m}^3$ y D corresponde a la constante dieléctrica del solvente mixto. Las propiedades D y d corresponden a las propiedades del

solvente mixto calculadas mediante las ecuaciones (15) y (16)(16), respectivamente, mientras que la fuerza iónica y las constantes de Debye-Hückel A y b se calculan mediante las ecuaciones (17), (18) y (19), respectivamente [38].

$$D = \sum \phi'_i D_i \quad (15)$$

$$d = \sum \phi'_i d_i \quad (16)$$

$$I = 0,5 \sum_{j \neq w}^N m'_j Z_j^2 \quad (17)$$

$$A = \frac{1,327757 \times 10^5 d^{0,5}}{(DT)^{1,5}} \quad (18)$$

$$b = \frac{6,359696 d^{0,5}}{(DT)^{0,5}} \quad (19)$$

Con respecto a las interacciones de corto alcance, pueden ser descritas mediante las ecuaciones (20), (21) y (22), las cuales se presentan a continuación [38].

$$\ln(\gamma_1^{SR}) = 2B_{11}r_1^2m_1 + B_{12}r_1m_2 - \frac{M_1}{1000} \frac{n_w}{n_s} I(B'_{12}r_1m_1m_2 + 2v_c v_a B'_{22}m_2^2) + 3C_{111}r_1^3m_1^2 + 2C_{112}r_1^2m_1m_2 + C_{122}r_1m_2^2 \quad (20)$$

$$\ln(\gamma_{\pm}^{SR}) = \left(\frac{1}{v}\right) \left[B_{12}r_1m_1 + 4v_c v_a B_{22}m_2 + I(B'_{12}r_1m_1 + 2v_c v_a B'_{22}m_2) + C_{112}r_1^2m_1^2 + 2C_{122}r_1m_1m_2 + 2(v_c v_a)^{\frac{3}{2}} C_{222}^{\gamma} m_2^2 \right] \quad (21)$$

$$\ln(\gamma_3^{SR}) = -\frac{M_3}{1000} \left[B_{11}r_1^2m_1^2 + \left(B_{12} + \frac{n_w}{n_s} I B'_{12} \right) r_1m_1m_2 + 2v_c v_a \left(B_{22} + \frac{n_w}{n_s} I B'_{22} \right) m_2^2 + 2C_{111}r_1^3m_1^3 + 2C_{112}r_1^2m_1^2m_2 + 2C_{122}r_1m_1m_2^2 + 2(v_c v_a)^{\frac{3}{2}} C_{222}^{\phi} m_2^3 \right] \quad (22)$$

Donde los subíndices c y a corresponden al catión y anión, respectivamente. Los parámetros B_{12} y B_{22} corresponden a los coeficientes viriales binarios entre el cosolvente y la sal, descritos en las ecuaciones (23) y (24), donde a partir de su derivación respecto a la fuerza iónica, se obtienen los términos B'_{12} y B'_{22} . Por otro lado, los parámetros C_{222}^{ϕ} y C_{222}^{γ} corresponden a los coeficientes viriales ternarios de la sal, C_{112} y C_{122} corresponden a los coeficientes viriales ternarios entre la sal y al alcohol. Asimismo, B_{11} y C_{111}

corresponden a los coeficientes característicos del alcohol y m_i es la molalidad del componente i . Todos los parámetros mencionados son descritos mediante las ecuaciones (25 a 31) respecto al orden de aparición previamente mencionado [38].

$$B_{12} = 2(\lambda_{1c}v_c + \lambda_{1a}v_a) \quad (23)$$

$$B_{22} = \lambda_{ca} + \frac{v_c}{2v_a}\lambda_{cc} + \frac{v_a}{2v_c}\lambda_{aa} \quad (24)$$

$$C_{222}^{\phi} = \frac{3}{(v_a v_c)^{\frac{1}{2}}}(\mu_{cca}v_c + \mu_{caa}v_a) \quad (25)$$

$$C_{222}^{\gamma} = \frac{3}{2}C_{222}^{\phi} \quad (26)$$

$$C_{112} = 3(\mu_{11c}v_c + \mu_{11a}v_a) \quad (27)$$

$$C_{122} = 3(\mu_{1cc}v_c^2 + 2\mu_{1ca}v_c v_a + \mu_{1aa}v_a^2) \quad (28)$$

$$B_{11} = \lambda_{11} \quad (29)$$

$$C_{111} = \mu_{111} \quad (30)$$

$$m_i = \frac{n_i}{n_w}, (i = 1 \text{ o } 2) \quad (31)$$

Donde λ_i corresponde a los coeficientes de interacción de segundo orden entre las especies, μ_i es el potencial químico de la especie, v_a y v_c corresponden a la cantidad de aniones y cationes, respectivamente.

Según Wu et al. [38] el equilibrio sólido-líquido del sistema ternario no es sensible al parámetro α dado por el modelo de Pitzer, por lo que se le asigna el valor de $\alpha_{1,ij} = 2,0$ [38]. Los parámetros $\beta_{ij}^{(0)}$ y $\beta_{ij}^{(1)}$ corresponden a los parámetros ajustables del modelo, los cuales describen las interacciones de segundo orden entre las especies del sistema [38]. Los coeficientes viriales de segundo orden B_{ij} se describen mediante la ecuación (32) [38].

$$B_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{\alpha_{1,ij}^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha_{1,ij} I^{\frac{1}{2}} \right) \exp \left(-\alpha_{1,ij} I^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (32)$$

2.13.9. Modelos empíricos: Regla de Othmer

Los modelos empíricos corresponden a aproximaciones matemáticas basadas principalmente en el ajuste de datos experimentales, sin requerir una descripción

detallada de los fundamentos termodinámicos que gobiernan el sistema a nivel molecular [54]. Este tipo de modelos permite representar tendencias e interpolar propiedades a partir de relaciones matemáticas simples [54].

En la termodinámica de electrolitos, este tipo de modelos se utilizan frecuentemente para correlacionar propiedades macroscópicas, como la densidad, la viscosidad, entre otras [55]. Dentro de estos modelos se encuentra la regla de Othmer, la cual corresponde a una correlación simple que permite considerar de manera simultánea los efectos de la temperatura y la concentración sobre estas propiedades [26]. Esta regla relaciona matemáticamente la propiedad de la mezcla (propiedad relativa) con la propiedad del agua a la misma temperatura, esto a través de parámetros ajustables que dependen de las fracciones másicas del sistema [26, 54].

La principal ventaja de estos modelos y correlaciones se basa en su sencillez matemática, sin embargo, su principal limitación es que presentan limitada capacidad predictiva, ya que sus parámetros carecen de un significado físico directo, por lo que pierden exactitud al extrapolarse a otras temperaturas o sistemas más complejos [54].

La regla de Othmer corresponde a una relación logarítmica semi-empírica que relaciona las propiedades fisicoquímicas de una solución y del agua pura a una misma temperatura de trabajo. Además, permite correlacionar y predecir propiedades como la densidad, la viscosidad y el índice de refracción de soluciones electrolíticas en función de su composición y se describe mediante la Ecuación (33) [27, 28, 55].

$$\ln(Y_R) = \ln\left(\frac{Y}{Y_w}\right) = A + B \ln(Y_w) \quad (33)$$

Donde Y_R corresponde a la propiedad relativa, es decir, la razón entre la propiedad de la solución y la del agua), Y corresponde a la propiedad física de la solución, Y_w corresponde a la propiedad física del agua y A y B corresponden a parámetros del modelo que dependen de la fracción másica de la sal en estudio y el cosolvente, los cuales se describen en la Ecuación (34) y (35) [26, 27, 55].

$$A = A_1 w_2 + A_2 w_1 \quad (34)$$

$$B = B_1 w_2 + B_2 w_1 \quad (35)$$

Donde w_2 corresponde a la fracción másica de la sal, w_1 corresponde a la fracción másica del cosolvente y los parámetros A_i y B_i corresponden a parámetros determinados experimentalmente para cada sistema y propiedad de estudio.

Se ha demostrado que la regla de Othmer puede ser aplicada a sistemas electrolíticos con solventes mixtos, permitiendo relacionar matemáticamente la propiedad de la mezcla, considerada como la propiedad relativa, con la propiedad del solvente el cual generalmente es agua, esto a una misma temperatura [26, 30, 55].

Capítulo 3: Metodología y desarrollo experimental

3.1. Metodología

El trabajo se desarrolló siguiendo el plan de trabajo presentado en la Figura 19, el cual permitió la organización y realización de las diferentes actividades propuestas conforme a los objetivos presentados.

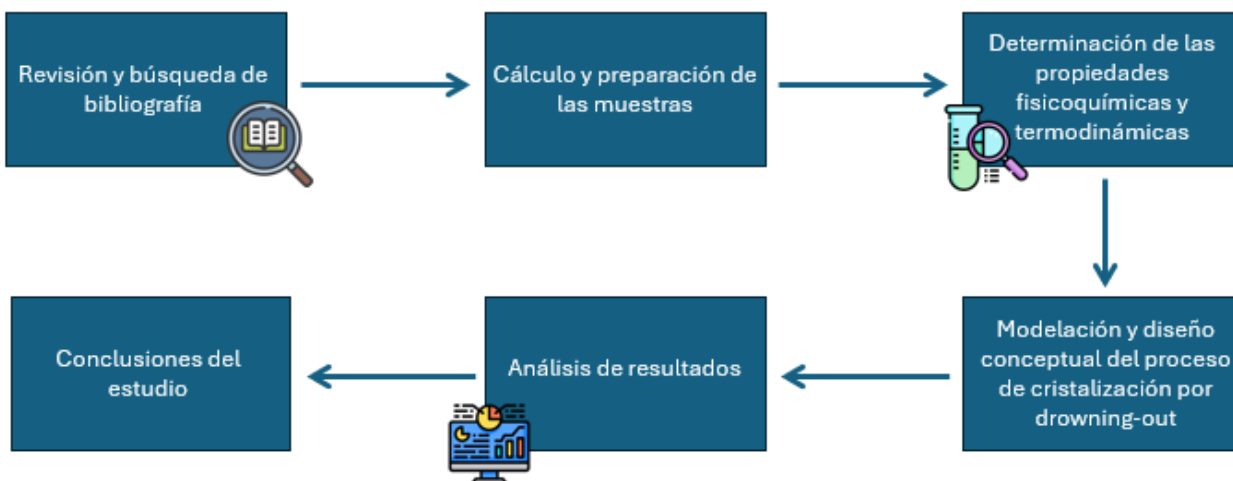


Figura 19: Metodología. Elaboración propia

Se inició con una revisión bibliográfica de los sistemas de estudio propuestos, sus propiedades fisicoquímicas y termodinámicas, además, de la información respecto a modelaciones, procesos, entre otros. Posteriormente, se calcularon los puntos propuestos de medición de cada sistema, considerando las fracciones másicas de la sal de litio, agua y etanol, lo que permitió la preparación de las muestras correspondientes.

Con las muestras preparadas, se procedió a la medición de la densidad, actividad del agua y solubilidad para cada sistema, siendo esta última propiedad medida solo para los sistemas saturados, generando una base de datos experimentales, a partir de la cual se realizó la modelación de las propiedades y el diseño conceptual del proceso de cristalización por drowning-out. Posteriormente, se realizó el análisis de resultados y se establecieron las conclusiones del trabajo.

3.2. Reactivos

Para el desarrollo de las pruebas experimentales fue necesaria la preparación de muestras de cada uno de los sistemas de estudio, cuyas características se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Especificaciones químicas reactivos.

Nombre químico	Fórmula química	No. CAS	Marca	Pureza
Hidróxido de litio monohidratado	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1310-66-3	Sigma Aldrich	$\geq 99,0\%$
Cloruro de litio	LiCl	7447-41-8	Sigma Aldrich	$\geq 99,0\%$
Nitrato de litio	LiNO_3	7790-69-4	Loba Chemical	97,0%
Etanol absoluto p.a.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	64-17-5	Vimaroni	99,9%
Agua desionizada	H_2O	7732-18-5	[-]	0,054 [$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]

3.3. Preparación de muestras

La preparación de las muestras fue realizada tomando como referencia las solubilidades reportadas por Linke [32], a partir de las cuales se extrapolaron los datos reportados para cubrir el rango de fracciones másicas de etanol propuestas en el presente trabajo.

3.3.1. Sistemas saturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3) + \text{H}_2\text{O}$

La preparación de las muestras para los tres sistemas saturados en estudio se realizó a partir de la extrapolación de los datos de solubilidad reportados por Linke [32], adicionando un exceso de sal del 30% respecto a los datos originales con el fin de asegurar la saturación de las muestras. El procedimiento experimental consistió en masar el agua, el etanol y, finalmente, la sal correspondiente a cada sistema mencionadas en la Tabla 1, mediante la utilización de una balanza analítica marca Faithful, modelo Fa2204, con precisión de $\pm 0,0002$ gramos, con el objetivo de obtener muestras con fracciones másicas de etanol comprendidas entre 0,00 y 0,80 para los tres sistemas. La composición de cada muestra se detalla en la Tabla 27A: Solubilidad en fracción molar y molalidad de las muestras del sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$, Tabla 29A: Solubilidad en

fracción molar y molalidad de las muestras del sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ y Tabla 31A: Solubilidad en fracción molar y molalidad de las muestras del sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ presentes en el capítulo de Capítulo **6: Anexos**.

3.3.2. Sistemas insaturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}+\text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$

Para las muestras insaturadas se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente, con la diferencia de que las composiciones fueron calculadas a un 12,5% por debajo del límite de saturación. Las muestras se masaron utilizando una balanza analítica marca Faithful, modelo Fa2204, con precisión de $\pm 0,0002$ gramos. Además, las muestras preparadas cubren un rango de fracción másica de etanol de 0,00 a 0,80. La composición de cada muestra se detalla en la Tabla 28A: Fracción molar y molalidad de las muestras del sistema insaturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$, Tabla 30A: Fracción molar y molalidad de las muestras del sistema insaturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ y Tabla 32A: Fracción molar y molalidad de las muestras del sistema insaturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ presentes en el capítulo de Capítulo **6: Anexos**.

3.4. Determinación del tiempo de equilibrio de los sistemas saturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}+\text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C

La determinación del tiempo de equilibrio se realizó para los sistemas de estudio saturados a 25°C , donde las muestras fueron llevadas a la incubadora de hibridación con agitación y temperatura constante de 25°C , donde se utilizaron dos incubadoras de hibridación de la marca Fine PCR modelo Combi-H12, con una precisión de $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Cada 24 horas se detuvo la agitación y las muestras se dejaron decantar durante 24 horas adicionales. Transcurrido el periodo de decantación, se tomaba una muestra de la solución sobrenadante y se medía su densidad en triplicado. Luego, las muestras se sometían nuevamente a agitación por 24 horas, para después repetir el proceso de decantación y medición de densidad, para la cual se utilizó el densímetro digital, marca Anton Para, modelo DMA 1001, con precisión de $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$ para la densidad y $\pm 0,05^\circ\text{C}$ para la temperatura.

El tiempo de equilibrio se determinó cuando la densidad de las muestras no presentó variación entre mediciones realizadas tras 24 horas de agitación [56].

3.5. Determinación del equilibrio sólido-líquido de los sistemas saturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}+ \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C

El equilibrio sólido-líquido fue determinado posteriormente a la determinación del tiempo de equilibrio. A la muestra sobrenadante de las diferentes soluciones saturadas, una vez transcurrido el tiempo de equilibrio, se le realizó una dilución en razón 1:10000, procurando mantener una temperatura de 25°C [56], para posteriormente obtener los resultados mediante un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer, modelo PinAAcle 900F, con un límite de detección para el litio de $\pm 0,01$ ppm.

3.6. Determinación experimental de la densidad y actividad del agua de los sistemas $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}+ \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ en condiciones de saturación a 25°C e insaturación a 25, 35 y 45°C

Al igual que para la determinación del equilibrio sólido-líquido, a partir de la muestra sobrenadante de las soluciones saturadas se tomó una alícuota, cuya densidad fue medida mediante el uso del densímetro digital Anton Para, modelo DMA 1001, con una precisión de $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$ para la densidad y $\pm 0,05^\circ\text{C}$ para la temperatura. De esta manera, fue posible la determinación de la densidad de cada una de las muestras para los diferentes sistemas saturados e insaturados a las diferentes temperaturas de trabajo.

A partir de la muestra sobrenadante de las soluciones sobresaturadas, se tomó una alícuota, desde la cual fue posible determinar la actividad de las soluciones a las diferentes temperaturas de trabajo. La medición de la actividad del agua fue realizada con un medidor de actividad del agua marca Novasina, modelo Labmaster-AW Neo, con precisión de $\pm 0,0030$ con respecto a la actividad del agua y precisión de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ para la temperatura.

3.7. Modelación de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los sistemas $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}+ \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ en condiciones de saturación a 25°C e insaturación a 25, 35 y 45°C.

A partir de los datos experimentales obtenidos se realizó la modelación de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los sistemas saturados e insaturados a diferentes temperaturas. La densidad fue modelada mediante la regla de Othmer [26],

mientras que el equilibrio sólido-líquido y la presión de vapor del agua del sistema (cuyos valores fueron obtenidos a partir de los datos de la actividad del agua), fueron modelados mediante el modelo modificado de Pitzer [38].

Las modelaciones realizadas mediante la regla de Othmer [26] se realizaron utilizando valores de densidad del agua de 0,9971 [g/cm³] a 25°C, 0,9940 [g/cm³] a 35°C y 0,9902 [g/cm³] a 45°C y del etanol de 0,7851 [g/cm³] a 25°C, 0,7764 [g/cm³] a 35°C y 0,7676 [g/cm³] a 45°C y, un valor de presión de vapor del agua pura de 3,17 [kPa] [31].

3.8. Diseño conceptual del proceso de cristalización por drowning-out de los sistemas saturados C₂H₅OH+(LiOH+ LiCl, LiNO₃)+H₂O a 25°C.

Para el diseño conceptual del proceso de cristalización por drowning-out, se realizó el procedimiento sistemático aplicado en los estudios de Justel et al. [57], Taboada et al. [11] y González et al. [16], donde se inició con la construcción del diagrama de fases ternario en función de la temperatura y composición del cosolvente.

El siguiente paso correspondió a la modelación termodinámica del sistema, de la cual fue posible obtener el coeficiente de actividad iónico medio ($\gamma_{\pm}$), a partir del cual se estableció la nueva condición de equilibrio y se cuantificó teóricamente la fracción de sal precipitada para diferentes porcentajes de etanol, utilizando la ecuación (1).

Posteriormente, a partir del estudio de Justel et al. [58] y González et al. [16], se propuso el diseño conceptual del proceso, considerando los equipos para el mismo, los cuales incluyen: cristizador, filtro y secador, donde a partir del mismo. Finalmente, a partir del diseño conceptual, se realizaron los balances de masa y energía para cada una de las corrientes de los sistemas (considerando las distintas fracciones máscas de etanol), donde, se obtuvo el consumo energético total del proceso y fue posible determinar la cantidad de precipitado obtenida según los balances obtenidos a partir de los datos experimentales y compararlos con la cantidad de precipitado teórica calculada a partir de la ecuación (1).

Capítulo 4: Resultados y discusión

4.1. Efecto de la temperatura y la concentración de etanol en las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los sistemas saturados e insaturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}+\text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$

La temperatura de un sistema influye directamente en las interacciones de sus moléculas. Al aumentar, la energía cinética de las moléculas es mayor, generando enlaces más débiles y flexibles, produciendo así la expansión del líquido y, como consecuencia, la disminución de la densidad. Con respecto a la presión de vapor del agua del sistema, el aumento de la temperatura genera un aumento de las moléculas evaporadas, teniendo como resultado un aumento de esta propiedad [30, 59].

El etanol corresponde a un compuesto altamente volátil, en el cual una amplia gama de sales presenta baja solubilidad, teniendo como resultado su adición a un sistema acuoso la disminución de la solubilidad de la sal en el mismo y, por consiguiente, su cristalización. Adicionalmente, este cosolvente posee una densidad menor a la del agua, lo que contribuye en la modificación de las propiedades de la solución a medida que su fracción aumenta, manifestándose en la disminución de la densidad y en el aumento de la presión de vapor del agua del sistema.

4.1.1. Efecto de la concentración de etanol en la solubilidad de los sistemas saturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}+\text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C

La adición de etanol en sistemas acuosos generalmente produce una disminución de la solubilidad de las sales disueltas. Debido a este comportamiento, se han desarrollado diversos estudios sobre la cristalización de sales mediante la adición de cosolventes, lo que ha dado origen al desarrollo de nuevos procesos los cuales se denominan cristalización por drowning-out. En este contexto, se analizó el efecto de la concentración de etanol sobre la solubilidad del LiOH, LiCl y LiNO₃ en mezclas de agua y etanol. En la Figura 20 se presentan los resultados obtenidos.

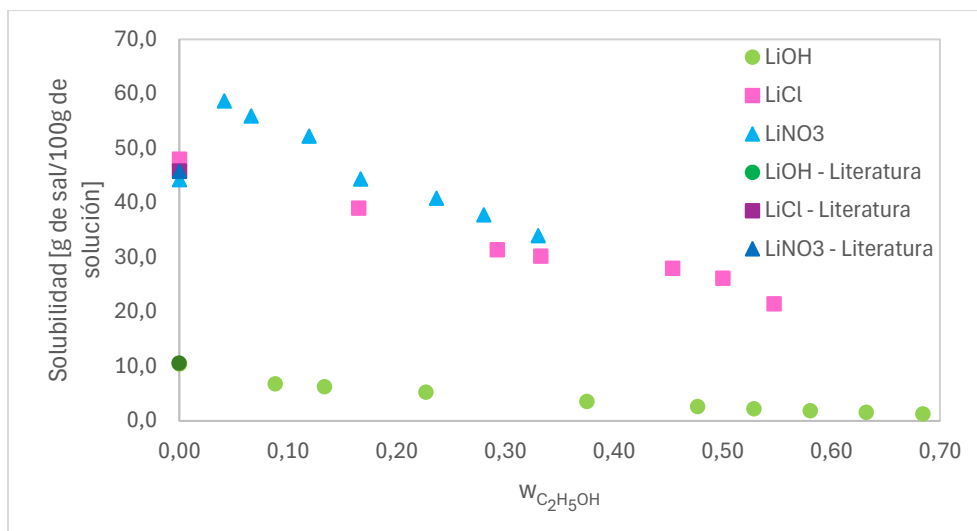


Figura 20: Solubilidad experimental de los sistemas $C_2H_5OH+(LiOH, LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a $25^\circ C$. Elaboración propia.

De acuerdo con los resultados presentados, el sistema $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ presenta la menor solubilidad entre los sistemas estudiados. Como es posible observar, al adicionar etanol al sistema, la solubilidad de la sal tiende a disminuir producto de la disminución de la constante dieléctrica del medio, y, por consiguiente, la disminución en la capacidad de solvatación de los iones. Además, debe considerarse que el $LiOH$ presenta una alta energía reticular, la cual ronda los $1028 [kJ/mol^1]$ según Haynes et al. [31], lo que genera mayores dificultades en la disociación del sólido por parte del agua, viéndose más desfavorecido con la adición de etanol. Pese a la baja solubilidad la sal, la tendencia decreciente a medida que se adiciona etanol se presenta claramente, con una disminución total de la solubilidad de un 87,53%

Con respecto al sistema $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$, se observa una solubilidad considerablemente mayor con respecto al sistema anterior, comportamiento esperable debido a su menor energía reticular, de aproximadamente $864 [kJ/mol^1]$, asociada al mayor radio iónico del Cl^- en comparación con el OH^- [31]. Sin embargo, ambos sistemas presentan el mismo comportamiento frente a la adición de etanol, es decir, a medida que aumenta la fracción másica del cosolvente, la solubilidad de la sal disminuye. Para este sistema la disminución de total de la solubilidad de la sal en el sistema es de un 55,23%, lo que evidencia una menor influencia del etanol sobre la solubilidad en comparación con

el sistema anterior. El resultado combinado de la disminución de la constante dieléctrica del medio y la menor energía reticular del compuesto, genera una disminución de la solubilidad más gradual, requiriendo mayores fracciones de etanol para alcanzar rendimientos de cristalización comparables a los del sistema con LiOH.

El sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ presenta un comportamiento diferente en su primer punto con respecto a los sistemas compuestos por LiOH y LiCl, debido a que la solubilidad de la sal en el sistema binario es menor que en el sistema ternario. Este comportamiento, se produce como consecuencia del cambio de la fase sólida en el equilibrio, ya que en el sistema binario la sal se encuentra en su forma trihidratada ($\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), mientras que en el sistema ternario la fase en equilibrio es la molécula anhidra (LiNO_3) cuya energía reticular es de $854 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ [31, 32]. Lo mencionado puede explicarse debido a que la adición de etanol en el sistema induce la deshidratación de la fase sólida, generando la liberación de las moléculas de agua retenidas en la estructura cristalina, lo que incrementa la fracción de agua disponible para solvatar los iones, produciendo un aumento de la solubilidad. Sin embargo, una vez que el sistema contiene etanol, la adición de este produce la disminución progresiva de la solubilidad y la constante dieléctrica al igual que en los sistemas anteriores. Para este sistema, la disminución de la solubilidad total de la sal en el sistema es de aproximadamente un 42,10%, esto bajo la consideración de la presencia de etanol en el sistema. Esta sensibilidad aún menor a la presencia de etanol con respecto al sistema con LiCl, puede explicarse por la mayor afinidad entre el LiNO_3 y el etanol, donde según lo reportado por Linke et al. [32] este sistema se solubiliza en mayores cantidades, sin tener una influencia directa la energía reticular, puesto que ambas sales poseen un valor similar.

Al comparar el comportamiento de las tres sales, se observa que en todos los casos la adición de etanol produce una disminución de la solubilidad, presentando desviaciones entre puntos consecutivos de 2,65% para el caso con LiOH, 4,96% para el caso con LiCl y 4,04% para el caso con LiNO_3 , exceptuando el primer punto del sistema binario $\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$. Este comportamiento es consistente con la energía reticular de cada sal, donde el LiOH el cual corresponde a la sal con mayor valor, presenta la menor solubilidad y la mayor sensibilidad al cosolvente, puesto que la energía requerida para la solvatación

de los iones es alta para las condiciones del sistema. Por otro lado, el LiCl y el LiNO₃ presentan energías reticulares muy parecidas, por lo que esta leve diferencia en la sensibilidad de la solubilidad a la presencia del cosolvente puede explicarse por la afinidad de cada sal con el cosolvente.

Al comparar las solubilidades obtenidas experimentalmente para los sistemas binarios con las reportadas en literatura, se obtienen errores del 1,34% para el sistema con LiOH, 4,68% para el sistema con LiCl y 3,34% para el sistema con LiNO₃. Dado que en los tres sistemas de estudio los errores se mantienen en torno al 5%, es posible validar los resultados obtenidos mediante experimentación.

De esta manera, es posible explicar que el efecto de cristalización mediante la adición de un cosolvente no solo depende de la solubilidad inicial de la sal, sino que también depende de su afinidad con el cosolvente, su energía reticular y las condiciones del medio donde se realizará el proceso.

4.1.2. Efecto de la concentración de etanol en la densidad de los sistemas saturados C₂H₅OH+(LiOH+ LiCl, LiNO₃)+H₂O a 25°C

La adición de etanol a un sistema saturado actúa como cosolvente, buscando reducir la solubilidad de las sales presentes en la solución y promoviendo así la cristalización de estas [11, 15, 50]. El análisis de la variación de la concentración en soluciones saturadas permite cuantificar el efecto de la adición de etanol sobre las propiedades del sistema y, por ende, anticipar su influencia en un proceso de cristalización por drowning-out. En la Figura 21 se presentan las densidades medidas experimentalmente para los sistemas C₂H₅OH+(LiOH, LiCl, LiNO₃)+H₂O.

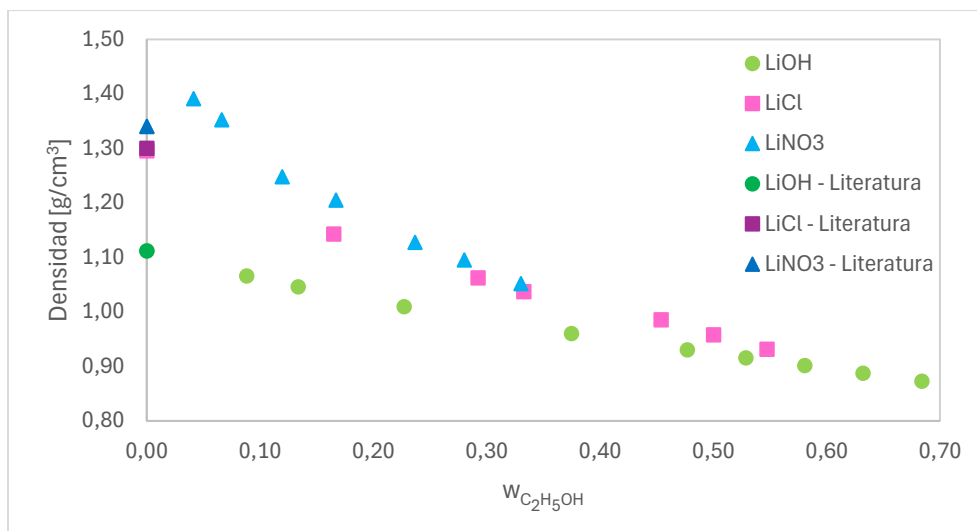


Figura 21: Densidad experimental de los sistemas saturados $C_2H_5OH + (LiOH, LiCl, LiNO_3) + H_2O$ a $25^\circ C$. Elaboración propia.

De acuerdo con los resultados presentados, es posible observar que a $25^\circ C$ el sistema $C_2H_5OH + LiOH + H_2O$ presenta la menor densidad entre los sistemas estudiados, mientras que el sistema $C_2H_5OH + LiNO_3 + H_2O$ es el que presenta los mayores valores. Este comportamiento es consistente con las diferencias de solubilidad de cada sal en agua, donde a mayor solubilidad, mayor es la concentración de la solución saturada de partida y, por ende, mayor es su densidad inicial.

Al analizar la evolución de los sistemas a medida que aumenta la fracción másica de etanol, es posible observar que cuando la fracción másica es de aproximadamente 0,3, los sistemas de LiCl y LiNO₃ tienden a converger hacia valores similares de densidad, mientras que el sistema LiOH se mantiene por debajo de ambos en todo el rango de estudio, lo que refleja su significativamente menor solubilidad.

Con respecto a la magnitud en la disminución de la densidad producida por la adición de etanol, los valores obtenidos son del 21,53% para el sistema $C_2H_5OH + LiOH + H_2O$, 28,11% para el sistema $C_2H_5OH + LiCl + H_2O$ y 24,38% para el sistema $C_2H_5OH + LiNO_3 + H_2O$, considerando la densidad en sistema binario y la densidad de la solución con mayor contenido de etanol. De acuerdo con lo anterior, el sistema con menor magnitud en su variación corresponde al sistema compuesto por LiOH, mientras que el con mayor magnitud es del sistema de LiNO₃, lo que puede explicarse debido a la mayor

solubilidad que presenta esta última sal, haciendo que la densidad inicial sea más alta y, por ende, generando una mayor disminución con la adición del etanol y, por otro lado, la densidad de las sales, donde según lo reportado por Haynes et al [31] el LiOH tiene un valor de 1,46 [g/cm³], el LiCl tiene un valor de 2,07 [g/cm³] y el LiNO₃ de 2,38 [g/cm³], las cuales contribuyen a la variación de la densidad del sistema. Sin embargo, la variación de cada sistema entre puntos consecutivos va de 2,65% para el sistema compuesto por LiOH, 5,29% para el LiCl y 4,53% para el sistema con LiNO₃, donde se observa que en la contribución del etanol en la densidad del sistema depende de la fracción adicionada y la disminución de la solubilidad de las sales en el mismo.

Al comparar las densidades obtenidas experimentalmente para los sistemas binarios con las reportadas en literatura, se obtuvieron errores del 0,02% para el sistema con LiOH, 0,36% para el sistema con LiCl y 0,05% para el sistema con LiNO₃. Dado que los errores obtenidos son considerablemente menores que los obtenidos para la solubilidad, es posible validar los resultados de densidad obtenidos experimentalmente y, de manera complementaria, corroborar los valores de solubilidad de los sistemas binarios estudiados, ya que ambas propiedades fueron determinadas sobre las mismas soluciones. La diferencia en la magnitud de los errores presentados para la densidad y la solubilidad de los sistemas binarios puede atribuirse a los diferentes procedimientos realizados para su obtención.

Los resultados obtenidos para los sistemas de estudio permiten concluir que la densidad es una propiedad sensible a la adición de etanol en el sistema. En el contexto de un proceso de cristalización por drowning-out, estos resultados tienen relevancia, ya que esta propiedad podría emplearse como una variable de seguimiento y control del proceso, ya que refleja de manera directa los cambios en la composición del sistema durante la adición del cosolvente.

4.1.3. Efecto de la concentración de etanol en la presión de vapor del agua de los sistemas saturados C₂H₅OH+(LiOH+ LiCl, LiNO₃)+H₂O a 25°C

La concentración de etanol en una solución influye directamente en el cálculo de la presión de vapor del agua del sistema, ya que este componente es más volátil que el agua, presentando una presión de vapor superior a esta última a cualquier temperatura

[16]. Sin embargo, es necesario analizar como el efecto del etanol, junto con las interacciones entre este, el agua y la sal, modifican el comportamiento de los sistemas en estudio. En la Figura 22 se muestran los resultados obtenidos experimentalmente para los tres sistemas.

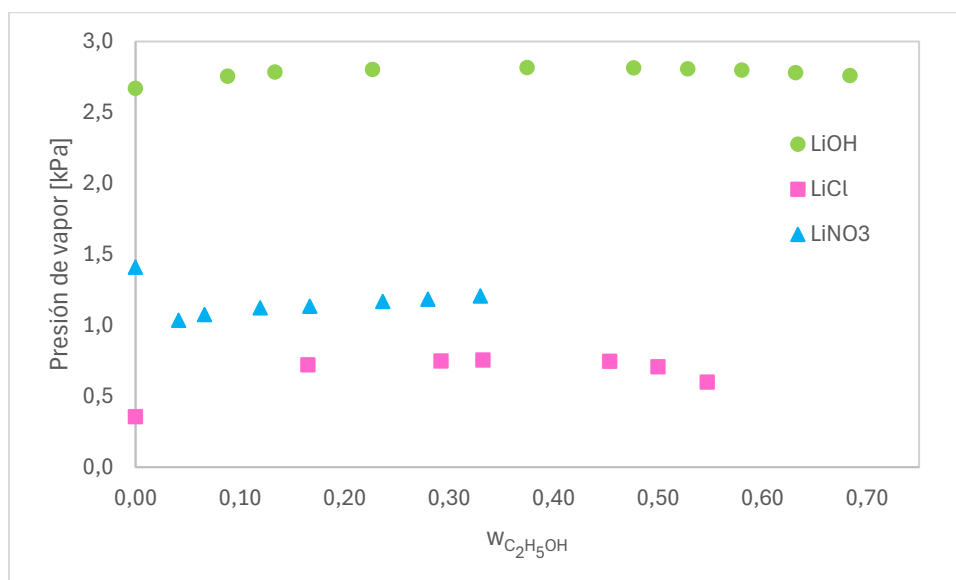


Figura 22: Presión de vapor del agua de los sistemas saturados $C_2H_5OH+(LiOH, LiCl, LiNO_3)+H_2O$ a $25^\circ C$. Elaboración propia.

Con respecto a la variación de la presión de vapor del agua del sistema con la adición de etanol, es conveniente notar que la magnitud de la caída de presión no depende solamente de la solubilidad de la sal.

Para el sistema $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$, desde una fracción de etanol de 0 hasta 0,227 la variación es positiva, es decir, a medida que aumenta la fracción de etanol en el sistema, aumenta la presión de vapor del agua, con una variación promedio del 1,36% entre puntos consecutivos. Sin embargo, desde una fracción de etanol de 0,375 hasta 0,684 la variación es negativa, es decir, la presión de vapor del agua tiende a disminuir a mayores fracciones de etanol en la solución, con un promedio del 0,41% entre puntos consecutivos. Este comportamiento puede explicarse considerando que, al aumentar la concentración de etanol, la fracción másica de agua disminuye y, en consecuencia, se reduce la cantidad de interacciones sal-agua, lo que favorece que la solvatación de las moléculas de sal comience a ocurrir con el etanol, dejando una menor cantidad de

moléculas de este disponibles para pasar a la fase vapor. No obstante, este efecto es poco significativo debido a la baja solubilidad del LiOH en dicho solvente, la cual ronda los 2 [g de LiOH/100 g de solución] según Xu et al. [39]. Dado que la cantidad de sal solvatada por el etanol es reducida, la disponibilidad de esta para pasar a la fase vapor se ve levemente afectada, produciendo una caída poco pronunciada de la presión de vapor del agua del sistema.

Para el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ el comportamiento es similar, con la diferencia de que el aumento de la presión de vapor del agua se mantiene hasta una fracción de etanol de 0,296 con una variación entre puntos de un 35,72%, posterior a esta, la presión de vapor del agua del sistema tiende a disminuir, producto de la interacción entre las moléculas de sal y etanol, lo que reduce la disponibilidad de estas últimas para pasar a la fase vapor, con variaciones del 7,14% entre sus puntos consecutivos. Es posible notar que el efecto de la concentración de etanol es más notoria en este sistema donde su solubilidad intermedia es precisamente la condición que maximiza la caída de presión: según lo reportado por Li et al. [33], esta ronda los 5,84 [mol/kg], equivalentes a 19,85 [g de LiCl/100 g de solución], lo que produce que una cantidad apreciable de etanol participe en la solvatación de la sal y en la reorganización del sistema, pero no tan alto como para que esa solvatación ocurra sin competir por moléculas de etanol libres.

El sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ presenta un comportamiento diferente a los dos sistemas ya mencionados, ya que en este la presión de vapor del agua solo tiende a aumentar. Esto se atribuye a dos factores. Por una parte, la fracción másica máxima de etanol es de 0,392, por lo que la fracción másica de agua se mantiene comparativamente mayor en todo el rango estudiado. Por otra parte, la solubilidad del LiNO_3 es la más alta de las tres sales, rondando una fracción másica de 0,176 según Xin et al. [60] equivalente a 24,23 [g de LiNO_3 /100 g de solución], lo que, al disolverse con facilidad produce que la solvatación de la sal ocurra de manera espontánea, de modo que este permanece disponible para la fase vapor.

Al comparar el comportamiento de los tres sistemas, es posible observar que la presión de vapor del agua decrece en el siguiente orden: LiOH, LiNO_3 y LiCl. Esto se debe a que, si bien el LiNO_3 presenta la mayor solubilidad, su mayor masa molar produce que el

aporte de moles a la solución sea menor con respecto al LiCl. Es por esto, que el sistema con LiCl es el que presenta la mayor cantidad de iones a estabilizar, quedando una menor cantidad de moléculas de solvente libres para pasar a la fase vapor.

4.1.4. Efecto de la temperatura y concentración de etanol en la densidad de los sistemas insaturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ a 25, 35 y 45°C

Al variar la temperatura de un sistema acuoso, es probable que sus propiedades se vean directamente afectadas debido a la dilatación o contracción térmica que ocurre en los líquidos. Para el caso del etanol, el cual corresponde a uno de los solventes del sistema en estudio, su densidad varía de 0,7851 [g/cm³] a 25°C, a 0,7764 [g/cm³] a 35°C y 0,7676 [g/cm³] a 45°C. Esta variación es significativamente mayor si se compara con la del agua, cuya densidad cambia en menor medida, desde 0,9971 [g/cm³] a 25°C, a 0,9940 [g/cm³] a 35°C y 0,9902 [g/cm³] a 45°C.

Una variable que también influye en las propiedades del sistema corresponde a la variación de etanol en el sistema, ya que este cosolvente busca generar la disminución de la solubilidad de la sal. Como consecuencia, es esperable una disminución de la densidad de la solución, la cual es producto del efecto combinado entre la concentración de etanol (cuya densidad es considerablemente menor que la del agua), la disminución de la fracción másica del agua en la solución y la reducción de la cantidad de sal disuelta en el sistema.

Como consecuencia de la variación en la fracción másica de etanol bajo las cuales fueron preparadas las diferentes muestras, junto con los cambios en la densidad de los solventes que la componen y el aporte de ellos a la densidad global del sistema, se observa una variación en la propiedad para cada uno de los puntos en estudio, tanto de manera individual como global. Estos resultados se presentan en la Figura 23, Figura 24 y Figura 25 en base a las Tabla 28A: Fracción molar y molalidad de las muestras del sistema insaturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ Tabla 28, Tabla 30 y Tabla 32, respectivamente.

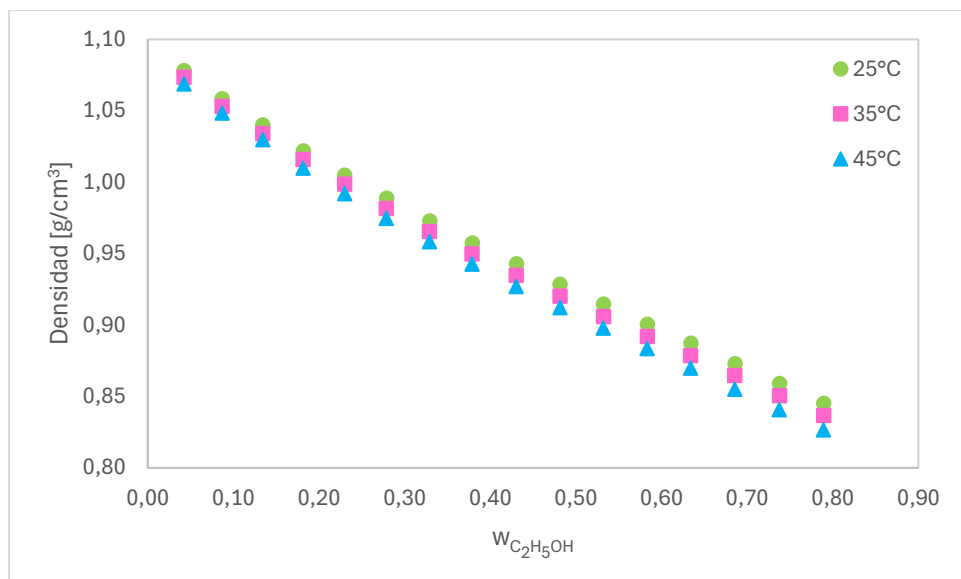


Figura 23: Densidad experimental del sistema insaturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

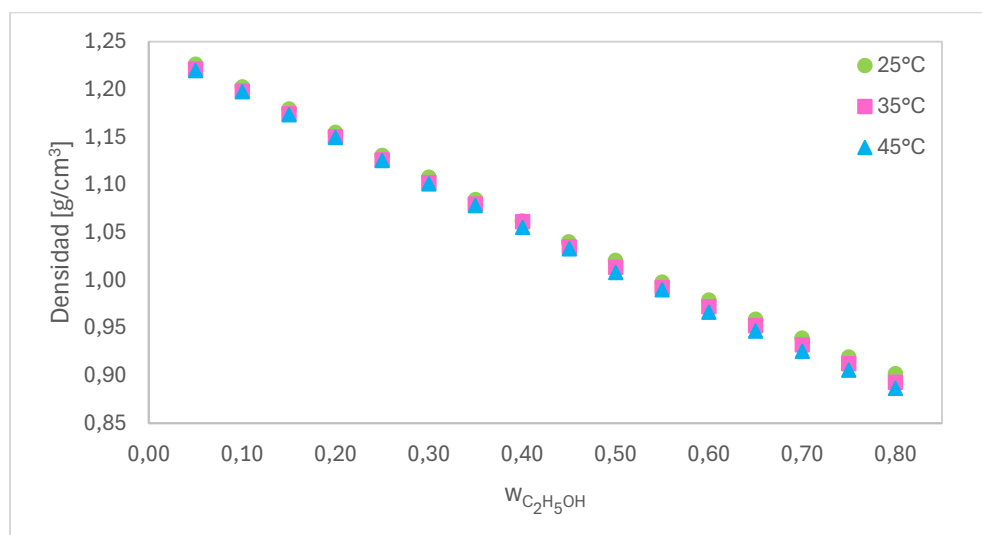


Figura 24: Densidad experimental del sistema insaturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

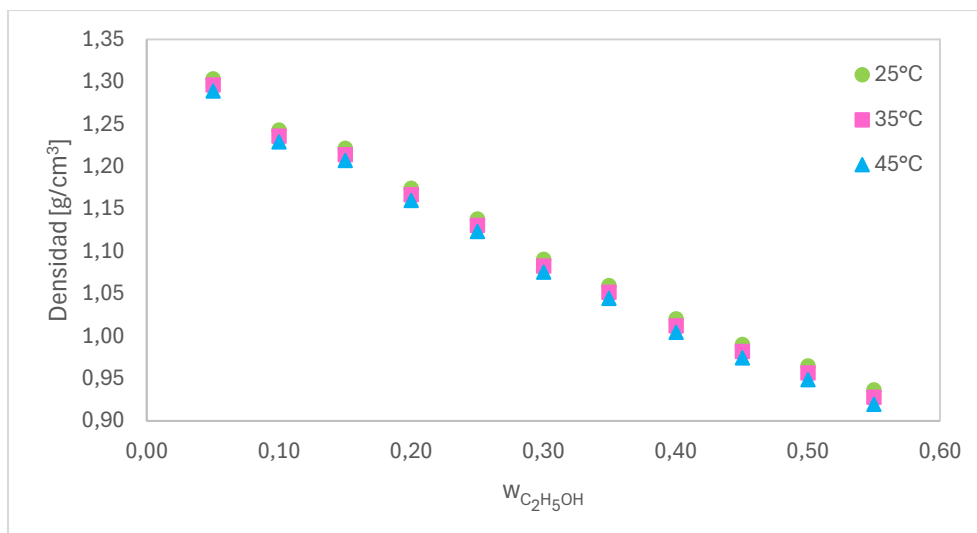


Figura 25: Densidad experimental del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

Para el sistema $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ presentado en la Figura 23, es posible observar que la densidad del sistema disminuye a medida que se adiciona etanol, con una disminución de aproximadamente 21,62% a 25°C desde el punto con menor fracción másica de etanol (0,02) hasta el punto con mayor fracción másica (0,59). Bajo las mismas condiciones de comparación, ocurre que a 35°C la disminución ronda el 22,06%, siendo levemente mayor que a 25°C, y a 45°C la disminución es de aproximadamente 22,67%, siguiendo la misma tendencia de aumento con respecto a los 25°C. Además, este sistema corresponde al sistema con menores densidades a las tres temperaturas de estudio, lo que concuerda con ser la sal con menor solubilidad en agua, con un valor entre 11 y 11,34% en peso (equivalente a 11 y 11,34 [g de LiOH/100 g de solución]) según Taboada et al. [22], y la sal con menor densidad con un valor de 1,46 g/cm³ para su forma anhidra según Haynes et al. [31].

El comportamiento del sistema $LiCl+H_2O+C_2H_5OH$ presentando en la Figura 24 es similar al del sistema anterior, evidenciándose de igual forma la disminución de la densidad en cada punto a medida que aumenta la fracción másica de etanol o la temperatura. La disminución de esta propiedad entre el punto con menor fracción másica de etanol (0,03) y el con mayor (0,35) sigue una tendencia creciente al igual que el sistema anterior, con disminuciones de 26,45% a 25°C, 26,89% a 35°C y 27,30% a 45°C. Este sistema

presenta mayor solubilidad de la sal en agua con un valor entre 45,4% y 45,85% en peso (equivalente a 45,4 y 45,85 [g de LiCl/100 g de solución]) esto según lo reportado por Eysseltová et al. [34], junto con una densidad de 2,07 [g/cm³] según Haynes et al. [31], la cual es relativamente mayor que la del LiOH. Lo anterior permite explicar los mayores valores de densidad de partida del sistema, puesto que, al ser la solución saturada más densa, y encontrarse todos los sistemas insaturados a un 12,5% de la saturación, la adición de etanol produce una disminución en la fracción de agua y reduce la concentración de la sal, generando una disminución más notoria en comparación con el sistema anterior.

Con respecto al sistema C₂H₅OH+LiNO₃+H₂O el cual es presentado en la Figura 25, la densidad de la solución disminuye a medida que aumenta la temperatura y a medida que aumenta la fracción másica de etanol en el sistema, al igual que para los casos de estudio anteriores. Pese a que esta sal posee una solubilidad en el sistema binario cercana a la del LiCl, es la sal con mayor solubilidad en el sistema ternario respecto a las otras sales de estudio, con un valor de 61,12% en peso (equivalente a 61,12 [g de LiNO₃/100 g de solución]) en su forma anhidra metaestable a 29,6°C, mientras que en su forma de trihidrato estable, la solubilidad se encuentra entre 46,9 a 47,8% (equivalente a 46,9 y 47,8 [g de LiNO₃/100 g de solución]) en peso a 25°C, según el Eysseltová et al. [34]. Al analizar la disminución entre el punto con menor fracción de etanol (0,03) y el de mayor fracción (0,36), los valores obtenidos son 28,14% a 25°C, 28,41% a 35°C y 28,65% a 45°C. Estos resultados pueden explicarse considerando que, al ser el sistema con mayor solubilidad y la sal la mayor densidad con un valor de 2,38 g/cm³ según lo reportado por Haynes et al. [31], la adición de etanol produce una mayor disminución de la propiedad en comparación con los demás sistemas.

De acuerdo con el comportamiento de los tres sistemas, es posible observar que tanto la densidad de cada una de las sales de estudio, como la fracción másica de etanol y la temperatura generan variaciones en la densidad de la solución, tanto a nivel de cada punto experimental como a nivel global del sistema. La variación promedio entre los puntos experimentales de una misma fracción másica de etanol a distintas temperaturas para el sistema C₂H₅OH+LiOH+H₂O es de aproximadamente 0,79% entre 25°C y 35°C,

y de 0,80% entre 35°C y 45°C. Para el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ la variación promedio es de 0,54% entre 25°C y 35°C, y de 0,35% entre 35°C y 45°C. Para el sistema $\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, los valores son de 0,72% entre 25°C y 35°C y 0,68% entre 35°C y 45°C.

Con respecto a la variación de la densidad en función de la fracción másica de etanol a una temperatura constante, se obtuvo que para el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ la disminución promedio entre los puntos consecutivos es de 1,61% a 25°C, 1,65% a 35°C y 1,70% a 45°C. Para el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ los valores son de 2,03% a 25°C, 2,07% a 35°C y 2,10% a 45°C. Para el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$, la disminución promedio entre los puntos es de 3,25% a 25°C, 3,28% a 35°C y 3,32% a 45°C.

De acuerdo con lo anterior, la variación de densidad se ve más afectada por la fracción másica de etanol que por la temperatura del sistema. Las variaciones promedio entre los puntos a temperatura constante son mayores que las asociadas al cambio de temperatura entre puntos con la misma fracción másica de etanol. En particular, para el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$, el efecto de la fracción de etanol representa un 208,4% de la variación promedio entre puntos con diferentes temperaturas. Para el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$, este valor corresponde a un 465,1%, mientras que para el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ fue de un 469,8%. Estos resultados muestran que la adición de etanol es el factor predominante en la modificación de la densidad de las soluciones.

4.2. Efecto del anión sobre las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los sistemas saturados e insaturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$

El efecto del anión sobre los diferentes sistemas de estudio corresponde a una variable que puede ser aislada en el estudio y, mediante la cual es posible explicar los diferentes comportamientos de las propiedades entre los sistemas. Para ello se utilizaron cuatro propiedades de los aniones, las cuales corresponden al radio iónico, la carga, la capacidad de formar puentes de hidrógeno y la geometría del anión. Estas propiedades permiten describir como afecta el anión a nivel molecular el sistema, pudiendo derivarse a partir de ellas propiedades adicionales, como la densidad de carga. Dado que las sales comparten el mismo catión (Li^+) y que los tres aniones (OH^- , Cl^- , NO_3^-) poseen la misma carga (-1), es posible aislar el efecto del anión en las propiedades de estudio.

4.2.1. Efecto del anión en la solubilidad de los sistemas saturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C

Como se observó anteriormente, el comportamiento de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de un sistema dependen de diversos factores, tales como la naturaleza de los componentes del sistema, la temperatura, el medio donde se encuentran, entre otros [49, 51]. Bajo este contexto y considerando las condiciones del estudio, es posible aislar el efecto del anión para cada propiedad, puesto que los tres sistemas de componen de una sal de litio, donde todas comparten el mismo catión (Li^+), y una solución acuosa compuestas de diferentes fracciones de agua y etanol.

Tal como se observa en la Figura 20 a 25°C la solubilidad de la sal a diferentes fracciones de etanol tiende a disminuir a medida que este último aumenta, sin embargo, al enfocar el análisis a la variación entre puntos de las diferentes sales se puede observar otro tipo de comportamiento. Para la realización del análisis se deben considerar algunas propiedades de los aniones, las cuales se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades de los aniones. Elaboración propia en base a [31, 61, 62, 63].

Propiedad	OH^-	Cl^-	NO_3^-
Radio iónico/termoquímico ($\text{\AA}$)	1,33 – 1,37	1,81	1,79 – 2,00
Carga del anión	-1	-1	-1
Capacidad de formar puentes de hidrógeno	Alta (donador y aceptor)	Medio (solo aceptor)	Baja (aceptor débil)
Geometría	Lineal	Esférico	Trigonal plano

De acuerdo con las propiedades presentadas anteriormente, es posible observar que el OH^- corresponde al anión que posee el menor radio iónico entre los tres en estudio. Este menor radio produce interacciones más cohesionadas entre el anión y el catión, debido a la menor distancia que se genera entre ellos [62, 63]. Otro factor que considerar es la

densidad de carga de cada uno, la cual corresponde a la razón entre la carga del anión y su volumen, esta permite cuantificar la intensidad del campo eléctrico con el que el anión interactúa con su entorno [63, 64]. Considerando que los tres aniones poseen la misma carga, la densidad de carga del OH^- es de aproximadamente $1,55 \times 10^{10} \text{ (c/m}^3\text{)}$, mientras que la del Cl^- ronda $6,46 \times 10^9 \text{ (c/m}^3\text{)}$ y la del NO_3^- alcanza un valor aproximado de $5,58 \times 10^9 \text{ (c/m}^3\text{)}$. Esta propiedad se relaciona directamente con la energía reticular de la sal, la cual cuantifica la energía necesaria para separar los iones del sólido [62]. En el caso del OH^- , que es el anión con mayor densidad de carga y menor radio, se observa que este posee la menor solubilidad entre las tres sales (Figura 20), debido a que atrae con mayor fuerza al catión, formando junto al Li^+ una red altamente cohesionada. El caso contrario ocurre con el NO_3^- , que posee la menor densidad de carga y mayor radio iónico, lo que genera una red menos cohesionada, con interacciones más débiles, y en consecuencia una mayor solubilidad de sal en el sistema. El Cl^- presenta valores intermedios de radio iónico y densidad de carga, por lo que su comportamiento sigue la tendencia de lo mencionado.

Otro efecto asociado a la densidad de carga se relaciona con la energía que requiere el ion del solvente para mantenerse estable en la solución, la cual se concreta principalmente mediante puentes de hidrogeno [61, 65]. El OH^- , al concentrar su carga en un menor volumen, genera un campo eléctrico más intenso, lo que produce que requiera mayor estabilización mediante moléculas polares, las cuales deben estar orientadas a su alrededor y unidas mediante puentes de hidrógeno, en los cuales el anión participa como donador y aceptor de estos. Esta alta demanda solo puede ser satisfecha por el agua u otra molecular polar la cual queda inmovilizada por el campo eléctrico del ion, por lo que la cantidad de iones que el medio logra mantener estables es limitada, lo que se refleja en la menor solubilidad de su sal en el sistema [61, 63, 64]. En el caso del NO_3^- , cuya carga se encuentra repartida entre sus tres átomos de oxígeno, genera un campo eléctrico más débil y el anión actúa solamente como aceptor débil de puentes de hidrogeno, lo que refleja que sus requerimientos de estabilización son menores, pudiendo ser satisfechos incluso por el etanol, comportamiento que se refleja en la mayor solubilidad de la sal compuesta por este anión. El Cl^- presenta un comportamiento intermedio, actuando únicamente como aceptor de puentes de hidrogeno, con una

densidad de carga con valor intermedio entre los aniones, observándose una mayor solubilidad para la sal que la compone con respecto al caso del OH^- . Como consecuencia de este comportamiento, a medida que se adiciona etanol al sistema, el cual reduce la constante dieléctrica del medio, el anión con mayor densidad de carga (OH^-) es el más afectado, mientras que el NO_3^- de menor densidad, mantiene su estabilidad a mayores fracciones del cosolvente.

La geometría de los aniones corresponde a otro factor a considerar, debido a que permite explicar la distribución de la carga en el espacio. El OH^- corresponde a un ion diatómico con geometría lineal, cuya carga se distribuye de manera asimétrica, concentrándose principalmente sobre el átomo de oxígeno, lo que le permite aceptar puentes de hidrogeno por el lado del oxígeno y donarlos por el lado del hidrógeno [61]. El Cl^- corresponde a un ion monoatómico de geometría esférica, cuya carga se distribuye uniformemente en todas las direcciones, sin embargo, al no poseer hidrógeno en su estructura, solo puede aceptar puentes de hidrógeno [61, 63]. Finalmente, el NO_3^- corresponde a un ion poliatómico de geometría trigonal plana, en el cual la carga se reparte en los tres átomos de oxígeno de la estructura, teniendo como consecuencia, que ningún punto en la superficie de este ion concentre carga suficiente para anclar fuertemente una molécula de agua y que, al no poseer hidrógeno, se comporte como un aceptor débil de puentes de hidrógeno [61, 63]. De acuerdo con lo mencionado, este anión no requiere una solvatación intensa, lo que explica que la sal que lo presenta sea la más soluble entre las estudiadas.

4.2.2. Efecto del anión en la densidad de los sistemas saturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C

Al igual que en el caso de la solubilidad, el anión también tiene efectos en la densidad de la solución. Considerando las propiedades de los aniones presentadas en la Tabla 2, es posible realizar el análisis de cómo afecta en la densidad de los sistemas. En la Figura 21 se presentaron los resultados obtenidos experimentalmente, donde se presentaba que el sistema compuesto por LiOH era aquel que presentaba la menor densidad en todo el rango de estudio, seguido por el sistema compuesto por LiCl y finalmente el sistema compuesto por LiNO_3 .

Con respecto al radio iónico del anión, se puede observar en la Figura 21 que la sal con el anión con menor radio iónico presenta menor densidad del sistema, sin embargo, esto no es la razón determinante de su menor solubilidad. Para el caso del OH^- al poseer un menor radio iónico, tal como se mencionó anteriormente, genera que los iones posean una mayor densidad de carga, lo que genera un campo eléctrico intenso. Esto produce que el ion, para encontrarse estable en solución, necesite inmovilizar fuertemente a las moléculas polares de su entorno [63]. Por lo tanto, a mayor densidad iónica, mayor es la energía necesaria para estabilizar el ion y mayor cantidad de solvente queda completamente comprimido a su alrededor [64]. Esto provoca que el solvente libre se agote rápidamente, limitando la concentración de sal que puede ser estabilizada por el sistema [64]. Esta menor solubilidad implica una menor cantidad de sal disuelta y, por ende, una menor densidad total de la solución. Para el caso del NO_3^- , el cual posee un mayor radio iónico y menor densidad de carga, se puede explicar la mayor densidad del sistema debido a que la estabilización del ion no requiere inmovilizar la misma cantidad de energía ni de solvente que en el caso del OH^- . Este comportamiento ocurre debido a su asimetría, ya que este ion interactúa de forma más débil con el medio y, al agotar menos moléculas de solvente libre, el sistema permite estabilizar una concentración mayor de iones, produciendo así una mayor solubilidad de la sal [61, 63]. Para el caso del Cl^- , al poseer valores intermedios con respecto a los otros iones, su comportamiento sigue la tendencia, poseyendo un valor de densidad en todo el rango entre los valores de los otros sistemas.

La capacidad de formar puentes de hidrógeno del anión podría sugerir un comportamiento contrario al observado con respecto a los resultados experimentales. Esto se debe a que, a mayor capacidad de formar puentes de hidrógeno, la esfera de hidratación que se forma alrededor del ion es más compacta, quedando las moléculas empaquetadas más densamente que en agua pura [64]. Esto es conocido como electrostricción, que corresponde a la compresión del solvente alrededor del ion, donde a menor radio iónico y mayor densidad de carga, la esfera de hidratación tiende a comprimirse, ocupando un menor volumen y generando una densidad mayor de la esperada [64]. La geometría del anión complementa este comportamiento, ya que en el caso del OH^- , al tratarse de una especie con la carga concentrada en el átomo de

oxígeno, ancla las moléculas de agua, maximizando la contracción de la esfera de hidratación a su alrededor [61]. En el caso del NO_3^- el comportamiento es diferente, debido a que su carga se encuentra repartida entre los tres átomos de oxígeno de su estructura, haciendo que ningún punto de su superficie logre anclar las moléculas de agua, además, de considerar que el nitrógeno centra no aporta con carga, lo que produce una esfera de hidratación irregular, con una contracción menor [61, 64]. Sin embargo, y pese a lo descrito anteriormente, la densidad se define como la razón entre masa y volumen, por lo que el efecto de la electrostricción compite con la cantidad total de sal disuelta en el sistema [64].

4.2.3. Efecto del anión en la presión de vapor del agua de los sistemas saturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C

El efecto del anión en la presión de vapor se relaciona directamente con el comportamiento de este y sus interacciones en solución debido a que esta propiedad cuantifica la cantidad de moléculas de solvente libre en la solución. En la Figura 22 se presentó el comportamiento de la presión de vapor del agua para cada uno de los sistemas de estudio, en todo el rango de fracciones de etanol.

Tal como se mencionó anteriormente, la densidad de carga del ion produce que las moléculas de agua en solución se anclen a este, reduciendo su disponibilidad para pasar a la fase vapor [63]. Considerando únicamente este efecto, sería esperable que el sistema compuesto por OH^- presentará la menor presión de vapor del agua entre los sistemas, debido al ser este el anión que retiene las moléculas de agua con mayor intensidad [61]. Sin embargo, los resultados que se presentan en la Figura 22 muestran un comportamiento contrario al esperado, lo que evidencia que el factor dominante sobre esta propiedad no corresponde a la intensidad del anclaje producida por el ion, sino que corresponde a la cantidad de iones presentes en la solución, lo que lo vuelve una propiedad coligativa del sistema [54]. En el caso del OH^- , el cual corresponde al sistema con menor solubilidad y el con menor aporte de moles, su presión de vapor del agua es cercana a la del agua pura, lo que se observa en los resultados como el sistema con mayores valores de esta propiedad, debido a que, si bien la solución se encuentra saturada, es la más diluida de los tres sistemas. Con respecto al NO_3^- , si bien posee la

mayor solubilidad de los tres sistemas en las mezclas de agua y etanol, su mayor masa molar produce que aporte una menor cantidad de moles de iones a la solución con respecto al sistema con Cl^- , obteniéndose como resultado valores intermedios de esta propiedad entre los sistemas, pese al comportamiento del anión el cual genera las interacciones más débiles [61]. El sistema con Cl^- , es el que presenta una solubilidad intermedia entre los aniones de estudio, sin embargo, debido a su menor masa molar aporta mayor cantidad de moles a la solución y, presentando los menores valores entre los sistemas. Con respecto al comportamiento no lineal que presentan los sistemas con OH^- y Cl^- , este puede explicarse debido a la volatilidad del cosolvente, ya que, a medida que aumenta la fracción de etanol, una mayor cantidad de moléculas de este componente, el cual es más volátil que el agua, se encuentra disponible para evaporarse, aumentando la presión de vapor del agua del sistema [54]. Sin embargo, tras alcanzar el máximo, una fracción de las moléculas de etanol participa en la solvatación de los iones, reduciendo su disponibilidad para la fase vapor y produciendo la leve disminución de los valores obtenidos de esta propiedad [54, 65].

Con respecto a la capacidad de formar puentes de hidrógeno de los aniones, se esperaría que al igual que para la densidad de carga, que aquellos con mayor facilidad para aceptar y donar estos enlaces, presenten menores valores de presión de vapor del agua, debido a que retienen con mayor intensidad a las moléculas de solvente a su alrededor, dejando una menor cantidad libre para pasar a la fase vapor y, por ende, para alcanzar el equilibrio de potenciales químicos entre las fases [61, 63]. No obstante, tal como se mencionó anteriormente, el efecto del ion en la propiedad es de carácter coligativo, es decir, depende únicamente de la concentración de iones en solución, lo que es determinado por la solubilidad de cada sal y su masa molar, siendo el factor dominante para esta propiedad [54].

La influencia de la geometría de los aniones en la presión de vapor del agua del sistema sigue el mismo comportamiento que las propiedades de los aniones mencionadas anteriormente. En el caso del sistema compuesto por OH^- , la carga se concentra en el átomo de oxígeno, donde se genera el anclaje de las moléculas de agua con el anión, las cuales quedan inmovilizadas localmente, quedando menos disponibles para su

evaporación [61, 63]. Con respecto al sistema con Cl^- , su geometría esférica produce una distribución uniforme de la carga y menos intensa que para el anión anterior, quedando una mayor cantidad de moléculas de agua disponibles para la evaporación [63]. Finalmente, para el caso del NO_3^- , la baja densidad de carga superficial de su estructura trigonal plana produce que las moléculas de agua no se anclen fuertemente a sus átomos de oxígeno, dejando una mayor cantidad de solvente disponible para la evaporación [61, 63]. De acuerdo con los comportamientos mencionados, se esperaría que el sistema con OH^- presentara la menor presión de vapor del agua y el sistema con NO_3^- la mayor, sin embargo, los resultados experimentales muestran que el sistema con OH^- presenta los mayores valores de esta propiedad y el sistema con Cl^- los menores. Esta diferencia entre el comportamiento esperado y el obtenido experimentalmente, permite confirmar el carácter coligativo de la propiedad, es decir, el efecto de la retención por ion se relaciona a la cantidad total de iones en la solución, siendo esto determinado por la solubilidad de la sal y masa molar de la sal, gobernando esta propiedad la presión de vapor de los sistemas [54].

4.2.4. Efecto del anión en la densidad de los sistemas insaturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$ a 25, 35 y 45°C

A diferencia de los sistemas saturados, donde la densidad dependía principalmente de la solubilidad de cada sal, en las soluciones insaturadas pasa a ser una variable controlada, lo que permite que las propiedades de los aniones manifiesten su efecto directo sobre la propiedad.

Con respecto al OH^- , este posee la densidad de carga más alta entre los tres aniones, lo que genera que las moléculas de agua se anclen firmemente a su átomo de oxígeno [61, 63]. Este comportamiento debiese producir un aumento en la densidad, debido a la electrostricción que ocurre alrededor del ion [64]. Sin embargo, al comparar la Figura 23, Figura 24 y Figura 25, es posible observar que el sistema con OH^- posee la menor densidad entre los tres, mismo comportamiento que el de los sistemas saturados. Aislado el efecto del etanol, el cual contribuye a la disminución de la densidad en todos los sistemas, otro factor que se debe considerar corresponde a la masa molar de los aniones, donde la del NO_3^- es de 62,004 $[\text{g mol}^{-1}]$, la del Cl^- es de 35,45 $[\text{g mol}^{-1}]$ y la del

OH^- es de 17,007 $[\text{g mol}^{-1}]$. A igual concentración, el anión de mayor masa molar aporta mayor cantidad de masa por mol de sal disuelta, lo que se refleja directamente en los resultados obtenidos experimentalmente. Tal como se presentó, es posible observar que el efecto de la masa del anión es más determinante que la electrostricción en la determinación de la densidad de los sistemas [64, 65].

4.3. Modelación de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los sistemas saturados e insaturados $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+(\text{LiOH}, \text{LiCl}, \text{LiNO}_3)+\text{H}_2\text{O}$

La modelación de la solubilidad y presión de vapor del agua de cada uno de los sistemas saturados de estudiados se realizó mediante el modelo modificado de Pitzer [38], mientras que la de modelación de la densidad para los sistemas saturados e insaturados se realizó mediante la regla de Othmer [26]

4.3.1. Modelación de la solubilidad y la presión de vapor del agua para el sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C

La modelación de la solubilidad y presión de vapor del agua mediante la utilización del modelo modificado de Pitzer, permite describir el comportamiento no ideal de los electrolitos en sistemas de solventes mixtos, a través de los coeficientes de actividad de las especies iónicas y de la actividad del solvente. De esta forma, es posible representar el equilibrio sólido-líquido y líquido vapor de los sistemas de manera continua en todo el rango de composiciones estudiado, permitiendo predecir la solubilidad de las sales y su presión de vapor del agua en condiciones no medidas experimentalmente. En la Figura 26 y en la Figura 27 se presenta la modelación de la solubilidad y la presión de vapor del agua del sistema junto con los resultados de las mediciones experimentales de ambas propiedades. El ajuste realizado presenta una desviación absoluta promedio porcentual (AAD%) de 1,75% y 1,22% para la solubilidad y presión de vapor del agua, respectivamente.

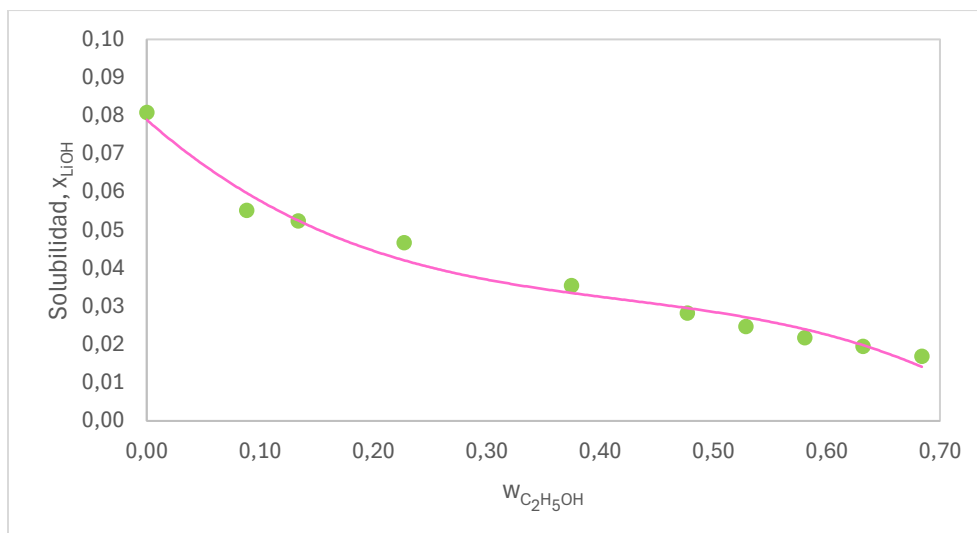


Figura 26: Solubilidad en fracción molar del sistema $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a $25^\circ C$ experimental (●) y modelada mediante el modelo modificado de Pitzer (—) a $25^\circ C$.

Elaboración propia.

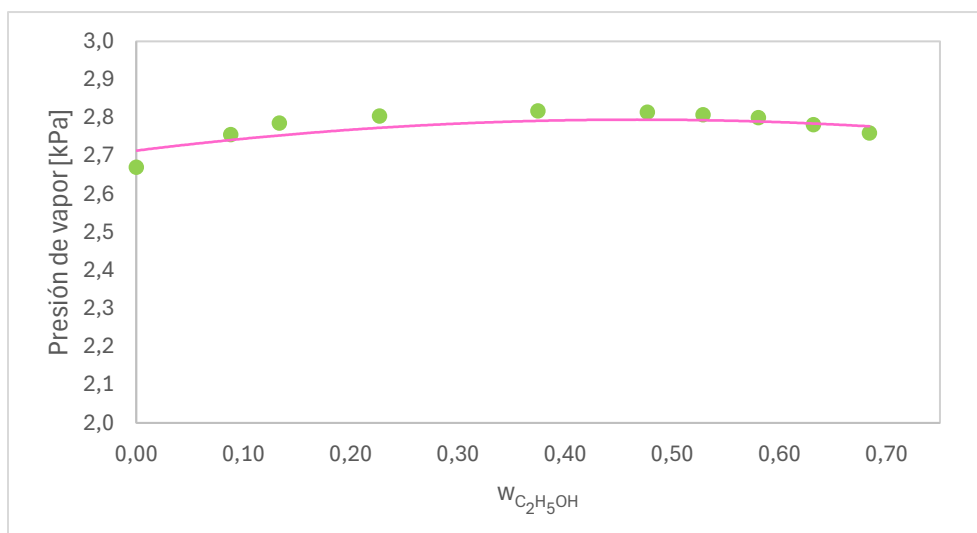


Figura 27: Presión de vapor del agua del sistema $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ experimental (●) y modelada mediante el modelo modificado de Pitzer (—) a $25^\circ C$. Elaboración propia.

A partir de las modelaciones presentadas, se observa que, para el caso de la solubilidad, el modelo permite describir el comportamiento de manera precisa, reproduciendo de la tendencia decreciente de esta propiedad en todo el rango de fracciones másicas de estudio. Las mayores desviaciones entre los datos experimentales y los modelados se presentan en las mayores fracciones másicas de etanol, lo que se explica debido a las

limitaciones del modelo para describir la formación de pares iónicos y las fuerzas de largo alcance a altas concentraciones de cosolvente. Con respecto a la modelación de la presión de vapor del agua, se presentan desviaciones en todo el rango de fracciones másicas de estudio, lo que podría explicarse debido a la baja magnitud en las variaciones de esta propiedad en el sistema, produciendo leves desviaciones en el ajuste, las cuales se presentan en la figura presentada anteriormente.

Los parámetros modelados para lograr el ajuste de la modelación de la solubilidad y la presión de vapor del agua de manera simultánea se obtuvieron mediante la minimización de la función objetivo, la cual correspondía a la suma de los cuadrados de las diferencias relativas entre los valores experimentales y los calculados. Para el ajuste del modelo fue necesario ajustar los parámetros empíricos $\beta_{ij}^{(0)}$ y $\beta_{ij}^{(1)}$ para el cálculo de los coeficientes viriales binarios (B_{ij}), los cuales permiten describir las interacciones de corto alcance entre dos elementos y, los parámetros C_{ijk} los cuales representan los coeficientes viriales ternarios que permiten cuantificar las contribuciones de corto alcance originadas por las interacciones simultaneas entre tres elementos [38]. En la Tabla 3 se presentan los coeficientes viriales binarios y ternarios obtenidos mediante la minimización de las funciones objetivos del modelo, mientras que en la Tabla 4 se presentan los coeficientes B_{ij} calculados a partir de los coeficientes de la Tabla 3 y el coeficiente de actividad iónico medio del sistema.

Tabla 3: Parámetros obtenidos para el sistema $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a $25^\circ C$ mediante el modelo modificado de Pitzer. Elaboración propia.

$\beta_{12}^{(0)}$	$\beta_{12}^{(1)}$	$\beta_{22}^{(0)}$	$\beta_{22}^{(1)}$	B_{11}	C_{111}	C_{112}	C_{122}	C_{222}^ϕ
-1,2306	5,8674	-1,0113	9,1087	-0,0384	0,0003	-0,0154	0,1263	0,1549

A partir de los coeficientes presentados en la Tabla 3, es posible observar que los coeficientes viriales $\beta_{ij}^{(0)}$, los cuales representan las interacciones binarias de corto alcance independientes de la fuerza iónica entre los pares etanol-sal y sal-sal, toma valores negativos. Por otra parte, los coeficientes viriales $\beta_{ij}^{(1)}$, los cuales representan las

interacciones binarias de corto alcance dependientes de la fuerza iónica entre los pares etanol-sal y sal-sal, presentan valores positivos y de mayor magnitud que los coeficientes mencionados anteriormente para el sistema de estudio.

Respecto al coeficiente $\beta_{ij}^{(0)}$, el valor negativo que presenta indica que las interacciones etanol-sal y sal-sal son favorables en el sistema, debido a que estas estabilizan energéticamente la solución, lo que se refleja en la disminución de la energía libre de Gibbs de exceso del sistema, produciendo una disminución del coeficiente de actividad iónico medio del sistema. Sin embargo, debe considerarse que las interacciones agua-sal son las predominantes en el sistema, por lo que este parámetro refleja principalmente el comportamiento de las interacciones cuando se encuentran a un corto alcance. Para el caso del coeficiente $\beta_{ij}^{(1)}$, los valores positivos y de mayor magnitud indican que las interacciones de corto alcance presentan un carácter repulsivo. Según la ecuación (32) es posible observar que el efecto de este coeficiente disminuye con el aumento de la fuerza iónica del sistema, por lo que, a menores valores de esta propiedad, este tipo de interacciones alcanza su mayor significancia en el comportamiento de la solución. El efecto combinado de estos parámetros define el comportamiento global de las interacciones en el sistema, donde a medida que la fracción másica de etanol varía, el comportamiento varía, lo cual puede observarse en la Tabla 4.

El coeficiente B_{11} , el cual cuantifica las interacciones binarias entre las moléculas de etanol del sistema [53], presenta un valor negativo, lo que indica que estas interacciones son favorables para el mismo, mostrando que la asociación entre moléculas del etanol permite disminuir la energía del sistema [53]. Los coeficientes C_{111} y C_{112} presentan valores que tienden a cero, lo que indica que las interacciones ternarias asociadas en mayor parte al cosolvente resultan poco significativas en la descripción del sistema [53]. Por otra parte, el coeficiente C_{122} presenta un valor positivo, lo que refleja que las interacciones etanol-sal-sal son desfavorables para el sistema, debido al mayor costo energético requerido para estabilizar este tipo de interacciones [53, 54]. Finalmente, el coeficiente C_{222}^{ϕ} , el cual cuantifica las interacciones ternarias de la sal [53], presenta el valor más alto entre los coeficientes de la Tabla 3, lo que indica que los encuentros simultáneos entre los iones en la solución son altamente desfavorables para el sistema

en términos energéticos, contribuyendo de manera significativa al aumento de los coeficientes de actividad del sistema y limitando, por ende, la cantidad de sal que puede mantenerse disuelta en el sistema [15, 53, 54].

De esta manera, es posible observar que los coeficientes asociados a interacciones que involucran a los iones presentan los valores más altos y con mayor magnitud, mientras que aquellos asociados al cosolvente resultan favorables o poco significativos en el comportamiento global del sistema [53]. Este comportamiento es consistente con el desplazamiento del equilibrio hacia la fase sólida, lo que caracteriza al proceso de cristalización por drowning-out [15].

Tabla 4: Coeficientes viriales binarios del sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C .

Elaboración propia.

x $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	B_{12}	B_{22}	$\gamma_{\pm}$
0,0000	-0,6688	-0,1393	-2,5033
0,0370	-0,4008	0,2768	-2,8874
0,0578	-0,3440	0,3650	-2,9839
0,1045	-0,2102	0,5727	-3,1354
0,1921	0,1107	1,0709	-3,2770
0,2652	0,3956	1,5133	-3,4512
0,3074	0,5664	1,7783	-3,6661
0,3536	0,7392	2,0466	-3,9419
0,4043	0,8958	2,2897	-4,0370
0,4610	1,0943	2,5978	-4,0143

De acuerdo con los coeficientes presentados en la Tabla 4, es posible observar que el coeficiente virial binario B_{12} , el cual representa las interacciones de corto alcance entre el cosolvente y los iones [53], aumenta a medida que aumenta la fracción másica de etanol en el sistema, donde las soluciones con menor fracción de etanol presentan valores negativos, mientras que aquellas con una fracción de etanol de 0,1921 en adelante toman valores positivos. Este comportamiento muestra que las interacciones

etanol-ion son favorables en el sistema cuando la concentración de cosolvente es baja y se vuelven energéticamente desfavorables a medida que este aumenta. Este comportamiento se relaciona con la baja capacidad del etanol para estabilizar a los iones en la solución, debido a su menor capacidad para formar puentes de hidrogeno y a su menor polaridad, lo que resulta consistente con la baja solubilidad del LiOH en etanol puro [15]. De esta forma, se observa que, en las soluciones con mayor contenido de etanol, el costo energético para mantener a los iones disueltos aumenta, lo que se refleja en el aumento de los valores del coeficiente iónico medio ($\gamma_{\pm}$) de cada solución [53, 54].

El coeficiente virial B_{22} , el cual cuantifica las interacciones de corto alcance entre los iones de la sal [53], presenta un comportamiento similar al descrito para el coeficiente B_{12} . En este caso, el cambio de signo de los valores ocurre cuando la fracción de etanol en el sistema es de 0,0578, debido a que la condición anterior corresponde al sistema binario donde no ocurren este tipo de interacciones y, el valor que toma en ese punto corresponde a una interpolación del modelo del sistema global. Este comportamiento se relaciona con la disminución de la constante dieléctrica del sistema al aumentar la concentración de etanol, condición que produce que el apantallamiento entre las cargas de los iones disminuye y su solvatación se vea desfavorecida, generando que estos se atraigan con mayor intensidad y de manera más frecuente [15]. Como resultado, al interactuar los iones se genera la deformación de su esfera de hidratación, lo que genera una competencia por las moléculas de agua disponibles en el sistema, debido a la solvatación selectiva del OH^- por el agua [61, 65]. Este comportamiento resulta cada vez más costoso energéticamente para el sistema, alejándolo progresivamente de la idealidad, lo que se refleja con el aumento del coeficiente de actividad iónico medio ($\gamma_{\pm}$) [53, 54]. En consecuencia, dado que el producto de solubilidad (K_{ps}) del sistema debe mantenerse constante a la temperatura de estudio, la molalidad máxima de sal que el sistema puede mantener disuelta disminuye, lo que se traduce en una menor solubilidad de la sal en el sistema [15].

Una forma de validar la calidad del ajuste realizado fue mediante el análisis de las desviaciones relativas entre los datos experimentales y los modelados en función de la fracción másica de etanol del sistema para ambas propiedades de estudio. El análisis

realizado para la solubilidad y presión de vapor del agua pueden ser observados en la Figura 28 y Figura 29, respectivamente.

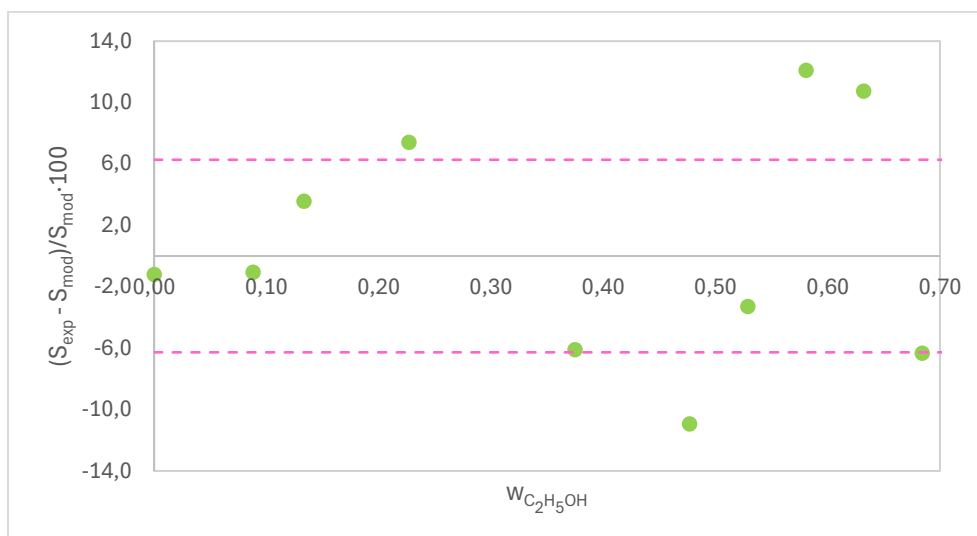


Figura 28: Desviación relativa entre la solubilidad experimental y modelada del sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a $25^\circ C$. Elaboración propia.

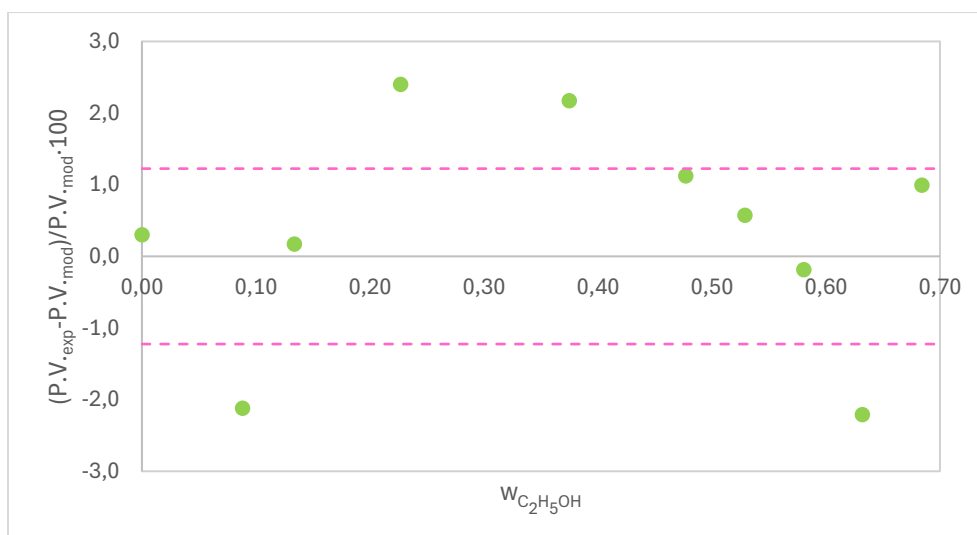


Figura 29: Desviación relativa entre la presión de vapor del agua experimental y modelada del sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a $25^\circ C$. Elaboración propia.

De acuerdo con las figuras presentadas, es posible observar que, para el caso de la solubilidad, las desviaciones se distribuyen en un rango aproximado de $\pm 14,0\%$, mientras que, para la presión de vapor del agua, estas desviaciones resultan considerablemente

menor, comprendidas en un rango de $\pm 3,0\%$. En ambos casos las desviaciones se distribuyen a en torno al eje, sin evidenciar una tendencia asociada a la fracción másica de etanol del sistema, lo que indica que el modelo no presenta un sesgo sistemático a la subestimación o sobreestimación de los valores. Las líneas segmentadas corresponden a la desviación media del ajuste para cada propiedad. Cabe destacar que las mayores desviaciones relativas obtenidas para el caso de la solubilidad se presentan a mayores fracciones másicas de etanol, condición en la solubilidad de la sal alcanza sus menores valores, por lo que las diferencias absolutas se reflejan en desviaciones relativas de mayor magnitud.

4.3.2. Modelación de la solubilidad y presión de vapor del agua del sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C

La modelación del sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ se realizó de la misma manera que para el sistema anterior. En la Figura 30 y Figura 31 se presenta la modelación de la solubilidad y la presión de vapor del agua del sistema junto con los resultados de las mediciones experimentales de ambas propiedades. El ajuste presenta una desviación absoluta promedio porcentual (AAD%) de 4,07% y 8,23% para la solubilidad y presión de vapor del agua, respectivamente.

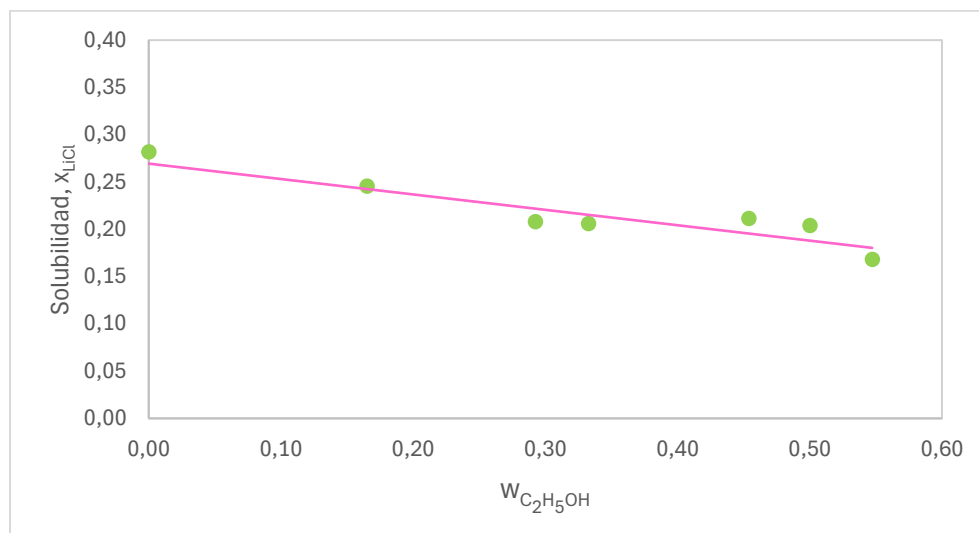


Figura 30: Solubilidad en fracción molar del sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ experimental (●) y modelada mediante el modelo modificado de Pitzer (—) a 25°C . Elaboración propia.

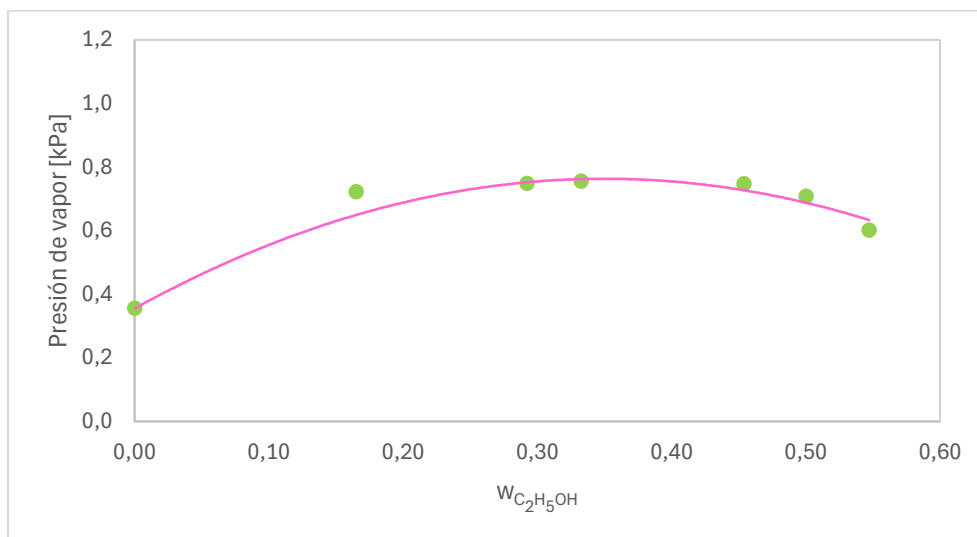


Figura 31: Presión de vapor del agua del sistema $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ experimental (●) y modelada mediante el modelo modificado de Pitzer (—) a 25°C. Elaboración propia.

De acuerdo con las modelaciones presentadas, se observa que, para el caso de la solubilidad, el modelo describe adecuadamente el comportamiento del sistema en la mayor parte del rango de fracciones másicas estudiadas, a partir de fracciones mayores a 0,40, la modelación pierde precisión y presentan desviaciones considerables entre los datos de estudio. Este comportamiento podría explicarse debido a las interacciones de largo alcance y a la formación de pares iónicos, las cuales adquieren mayor relevancia a medida que disminuye la constante dieléctrica del medio, aspecto que el modelo no logra explicar completamente. Además, debe considerarse que este sistema presenta una menor cantidad de puntos experimentales respecto al sistema mencionado anteriormente, por lo que se reduce la capacidad del modelo para describir el comportamiento del sistema. Respecto a la presión de vapor del agua, se observan desviaciones distribuidas en todo el rango de fracciones másicas de estudio, comportamiento que se asocia a las limitaciones del modelo mencionadas anteriormente.

Al igual que para el sistema, se realizó la minimización de la función objetivo, la cual correspondía a la suma de los cuadrados de los errores relativos entre los datos calculados y los obtenidos experimentalmente, tanto para el caso de la solubilidad como para las presiones de vapor. En la Tabla 5 se presentan los coeficientes viriales binarios

y ternarios, mientras que en la Tabla 6 se presentan los coeficientes obtenidos a partir de la minimización de a funciones objetivo.

Tabla 5: Parámetros obtenidos para el sistema $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a $25^\circ C$ mediante el modelo modificado de Pitzer. Elaboración propia.

$\beta_{12}^{(0)}$	$\beta_{12}^{(1)}$	$\beta_{22}^{(0)}$	$\beta_{22}^{(1)}$	B_{11}	C_{111}	C_{112}	C_{122}	C_{222}^ϕ
-0,1852	5,7646	-0,1604	9,9385	-0,1654	0,0008	-0,0015	-0,0051	0,0079

A partir de los coeficientes presentados, es posible observar que $\beta_{ij}^{(0)}$ y $\beta_{ij}^{(1)}$ presentan el mismo comportamiento que en el sistema anterior, donde $\beta_{ij}^{(0)}$ posee un valor negativo, el cual indica que las interacciones etanol-sal y sal-sal son favorables en el sistema, mientras que $\beta_{ij}^{(1)}$ presenta un valor positivo y de una magnitud considerablemente mayor respecto al coeficiente anterior, lo que se refleja en una mayor influencia en B_{12} y B_{22} cuando la fuerza iónica del sistema es menor, según lo definido en la ecuación (32).

Con respecto a los coeficientes presentados en la Tabla 6, estos describen, al igual que en el sistema anterior ($C_2H_5OH+LiOH+H_2O$), las interacciones que los coeficientes de la Tabla 5 no representan. El coeficiente B_{11} presenta un valor negativo, lo que indica que las interacciones binarias entre las moléculas de etanol son favorables para el sistema, mostrando que su asociación permite disminuir la energía de este, acercándolo a la idealidad [53]. Los coeficientes C_{111} y C_{112} presentan valores que tienden a cero, al igual que en el sistema descrito anteriormente, lo que refleja que las interacciones ternarias asociadas en mayor medida al etanol son poco significativas en la descripción del sistema [53]. Por otro lado, el coeficiente C_{122} presenta un valor negativo, a diferencia del valor positivo obtenido para el sistema con LiOH, lo que indica que la presencia del cosolvente no incrementa el costo energético asociado a la interacción de un par iónico con una molécula de etanol [53], lo que es consistente con la mayor solubilidad que presenta el LiCl en el etanol, según lo reportado por Linke [32]. Finalmente, el coeficiente C_{222}^ϕ presenta un valor positivo, lo que refleja que los encuentros ternarios entre los iones en solución son desfavorables a nivel energético, contribuyendo al aumento de los

coeficientes de actividad y, por ende, a la disminución de la solubilidad de la sal en el sistema [15, 53, 54].

De esta manera, al igual que en el sistema anterior, los coeficientes asociados a las interacciones que involucran a los iones presentan valores positivos, mientras que aquellos asociados al cosolvente son favorables o poco significativos en el comportamiento global del sistema [53]. Este comportamiento es consistente con el desplazamiento del equilibrio hacia la fase sólida que caracteriza el proceso de cristalización por drowning-out [15]. No obstante, la diferencia que presenta el coeficiente C_{122} cuyo signo negativo indica que la presencia de etanol no incrementa el costo energético del encuentro entre un par iónico y una molécula de etanol, lo que se explica por la mayor afinidad que presenta el LiCl por el etanol en comparación con el LiOH [53].

Tabla 6: Coeficientes viriales binarios del sistema $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25°C.

Elaboración propia.

x C₂H₅OH	B_{12}	B_{22}	$\gamma_{\pm}$
0,0000	-0,0529	0,0676	16,8648
0,0956	0,0051	0,1676	14,6751
0,1782	0,0789	0,2948	14,7578
0,2085	0,0935	0,3200	16,0050
0,3154	0,1240	0,3725	17,1657
0,3588	0,1526	0,4219	14,2598
0,3939	0,2444	0,5802	23,4950

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 5, el coeficiente virial binario B_{12} aumenta de forma constante a medida que aumenta la fracción de etanol en el sistema, tomando un valor negativo cuando el sistema solo se compone de $LiCl+H_2O$. En dicha condición del sistema no existen interacciones, debido a que no hay etanol presente, por lo que, el valor obtenido corresponde a la evaluación del modelo a esa composición y no a una interacción del sistema. A partir de las soluciones que contienen etanol, el coeficiente adopta valores positivos, lo que indica que las interacciones etanol-ion son

energéticamente desfavorables en el sistema ternario, al contribuir con el aumento de la energía libre de exceso [53]. Este comportamiento, al igual que para el caso anterior, se relaciona con la baja capacidad del etanol para estabilizar a los iones en solución, debido a su menor polaridad y a su menor capacidad de formar puentes de hidrogeno [15], condición que se intensifica a medida que aumenta la concentración de etanol y este comienza a competir con el agua para solvatar los iones mediante un proceso de solvatación preferencial [66]. No obstante, esta competencia es menos desfavorable que en el sistema con LiOH, dado que el LiCl presenta una mayor afinidad por el etanol, según lo reportado por Linke [32]. De esta forma, las soluciones con mayor concentración de etanol presentan mayores costos energéticos para mantener a los iones disueltos, lo que se refleja con el aumento del coeficiente de actividad iónico medio ($\gamma_{\pm}$) [53, 54].

El coeficiente virial B_{22} presenta valores positivos en todas las composiciones de estudio, los cuales aumentan de manera progresiva a medida que aumenta la fracción de etanol en el sistema. A diferencia de lo observado en el sistema con LiOH, este coeficiente no presenta un cambio de signo en el rango estudiado, lo que refleja que las interacciones entre los iones son desfavorables, incluso en ausencia de etanol en el sistema [53]. Este comportamiento se relaciona con la elevada solubilidad del LiCl en agua, la cual determina que las soluciones alcancen concentraciones considerablemente mayores que las del sistema anterior, condición en la cual los encuentros entre iones tienden a ser más frecuentes y, por ende, la competencia por las moléculas de agua disponibles resulta más intensa, incluso desde el sistema binario [64]. El aumento progresivo del coeficiente se relaciona con la disminución de la constante dieléctrica del sistema a medida que aumenta la fracción de etanol, condición que al igual que en el caso anterior, produce que el apantallamiento entre las cargas de iones disminuya y que su solvatación se vea desfavorecida, generando que estos se atraigan con mayor intensidad y de manera más frecuente [15]. Como consecuencia, la interacción entre los iones requiere la deformación parcial de sus esferas de hidratación, lo que incrementa el costo energético asociado para mantenerlos en solución, lo que produce la disminución de la solubilidad de la sal [53, 66]. Este comportamiento que se refleja con el aumento del coeficiente de actividad iónico medio ($\gamma_{\pm}$), el cual se asocia directamente con la disminución de la molalidad

máxima de la sal que el sistema puede disolver, con el fin de mantener el producto de solubilidad (K_{ps}) constante a la temperatura estudiada [15, 53, 54].

Para validar la calidad del ajuste se realizó un análisis de las desviaciones relativas entre los datos experimentales y los modelados. En la Figura 32 y

Figura 33 se presentan los análisis realizados para la solubilidad y presión de vapor del agua del sistema $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$.

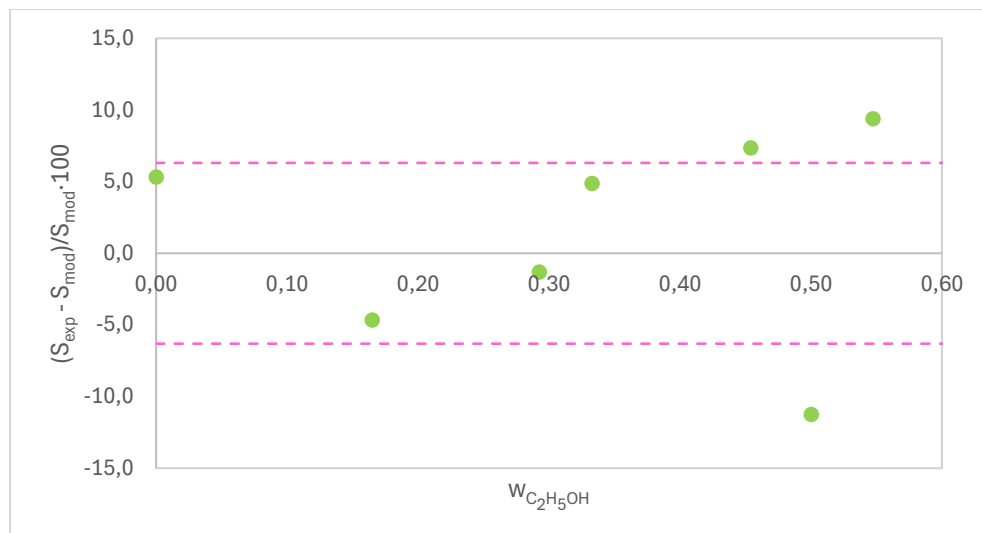


Figura 32: Desviación relativa entre la solubilidad experimental y modelada en fracción molar del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.

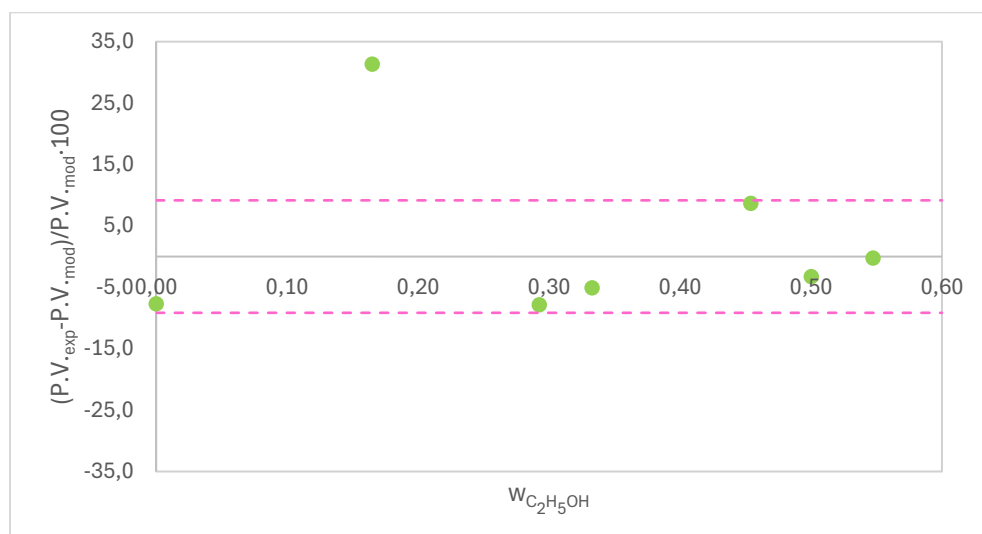


Figura 33: Desviación relativa entre la presión de vapor del agua experimental y modelada del sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C . Elaboración propia.

A partir de las figuras presentadas, es posible observar que, para el caso de la solubilidad, las desviaciones se distribuyen dentro de un rango aproximado de $\pm 15,0\%$, presentándose las de mayor magnitud en las fracciones másicas de etanol mayores a 0,40, condición en la cual la solubilidad experimental y la modelada presentaban mayores desviaciones producto de las limitaciones del modelo. Respecto a la presión de vapor del agua, las desviaciones se mantienen dentro de un rango aproximado de $\pm 10,0\%$, con excepción del punto correspondiente a una fracción másica de etanol aproximada de 0,17, el cual presenta una desviación cercana al 35%, la cual ejerce la mayor influencia en la desviación media absoluta calculada para el sistema. Para ambas propiedades, las desviaciones se distribuyen en torno al eje, sin evidenciar una tendencia a la subestimación o sobreestimación de los valores. Las líneas segmentadas corresponden a la desviación media absoluta del ajuste para cada propiedad.

4.3.3. Modelación de la solubilidad y presión de vapor del agua del sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C

El sistema $\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se modeló de la misma manera que los sistemas anteriores. En la Figura 34 y Figura 35 se presenta la modelación de la solubilidad y la presión de vapor del agua para el sistema compuesto por LiNO_3 , donde se realiza la comparación entre los resultados experimentales y los datos modelados. El ajuste realizado presenta una desviación absoluta promedio porcentual (AAD%) de 2,90% y 2,78% para la solubilidad y presión de vapor del agua, respectivamente.

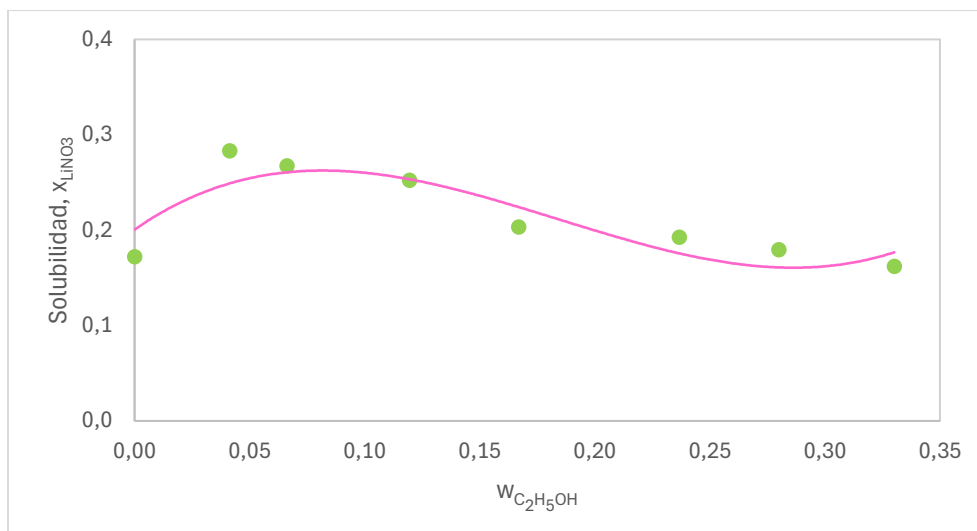


Figura 34: Solubilidad en fracción molar del sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ experimental (●) y modelada mediante el modelo modificado de Pitzer (—) a 25°C. Elaboración propia.

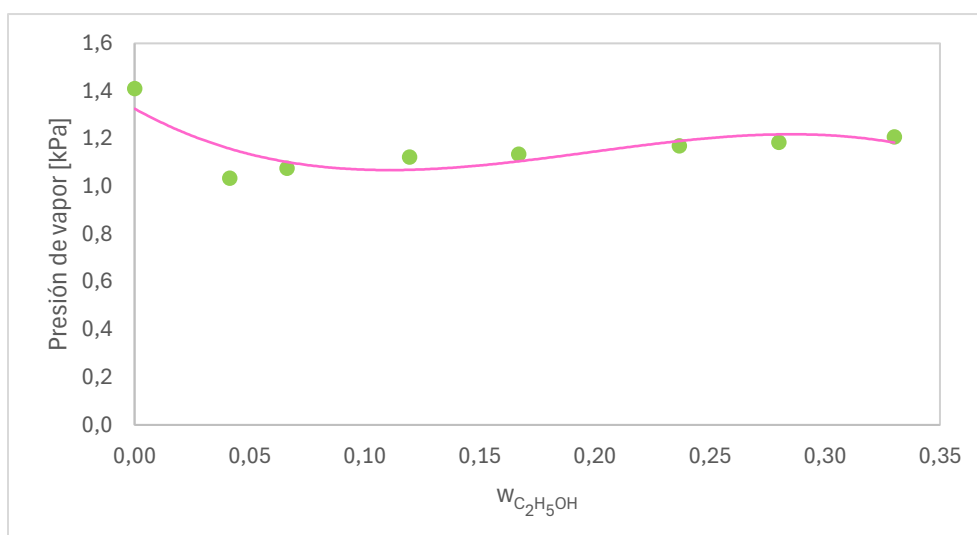


Figura 35: Presión de vapor del agua del sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ experimental (●) y modelada mediante el modelo modificado de Pitzer (—) a 25°C. Elaboración propia.

De acuerdo con las modelaciones presentadas, es posible observar que el modelo describe adecuadamente el comportamiento de ambas propiedades en todo el rango de fracciones másicas de estudio, reproduciendo el aumento inicial de la solubilidad asociado al cambio de fase de la sal con la adición de etanol, como su disminución a medida que la fracción másica de etanol es mayor a aproximadamente 0,05. En ambos

casos, se presentan desviaciones entre los datos experimentales y los modelados a fracciones másicas entre 0,10 y 0,25 aproximadamente. Este comportamiento podría explicarse debido a que el modelo no describe todas las interacciones que ocurren en el sistema, lo que podría generar que el cambio de fase de equilibrio y las nuevas interacciones que ocurren con la adición de etanol, no se vean completamente explicadas.

Del mismo modo que para los sistemas presentados anteriormente, la obtención de los datos modelados se realizó mediante la minimización de la función objetivo, la cual correspondía a la suma de los cuadrados de los errores relativos entre los datos obtenidos experimentalmente y los modelados, esto para el caso de la solubilidad y la presión de vapor del agua del sistema. En la Tabla 7 se presentan los coeficientes binarios y ternarios, mientras que en la

De acuerdo con los coeficientes viriales presentados en la Tabla 7: Parámetros obtenidos para el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C mediante el modelo modificado de Pitzer. Elaboración propia., es posible observar que el comportamiento de $\beta_{ij}^{(0)}$ y $\beta_{ij}^{(1)}$ es el mismo en los tres sistemas de estudio, donde el coeficiente $\beta_{ij}^{(0)}$ toma valores negativos, mientras que el coeficiente $\beta_{ij}^{(1)}$ toma valores positivos y de gran magnitud. Este comportamiento en los coeficientes refleja que las interacciones de corto alcance independientes de la fuerza iónica del sistema son favorables en todos los sistemas, sin embargo, debe considerarse que las interacciones agua-sal son más significativas en el comportamiento global, pese a no ser cuantificadas en el modelo. Mientras que, respecto al coeficiente dependiente de la fuerza iónica del sistema, se observa que la influencia de este tipo de interacciones de corto alcance toma mayor relevancia a medida que disminuye la fuerza iónica del sistema, es decir, a medida que aumenta la concentración de etanol, produciendo que la fracción de interacciones de corto alcance que favorecen al sistema y tienden a disminuir su energía libre, se vean igualadas y superadas por las interacciones desfavorables a medida que la concentración de etanol aumenta. .

Los coeficientes C_{111} y C_{112} presentan valores tendientes a cero, lo que indica que este tipo de interacciones ternarias, asociadas en su mayoría al etanol, son poco significativas

en la descripción de sistema, al igual que en los sistemas anteriores. Por otra parte, el coeficiente C_{122} presenta un valor cercano a cero, lo que indica que la presencia del etanol no modifica de manera significativa el costo energético asociado al encuentro entre un par iónico con una molécula de etanol [53]. Finalmente, el coeficiente C_{222}^{ϕ} presenta un valor prácticamente nulo, considerablemente menor a los obtenidos para los otros sistemas descritos, lo que refleja que los encuentros ternarios entre iones no representan una contribución significativa al comportamiento del sistema.

Tabla 8 se presentan los coeficientes obtenidos directamente desde la minimización de la función objetivo planteada.

Tabla 7: Parámetros obtenidos para el sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a $25^{\circ}C$ mediante el modelo modificado de Pitzer. Elaboración propia.

$\beta_{12}^{(0)}$	$\beta_{12}^{(1)}$	$\beta_{22}^{(0)}$	$\beta_{22}^{(1)}$	B_{11}	C_{111}	C_{112}	C_{122}	C_{222}^{ϕ}
-0,7878	8,6368	-0,1387	14,1032	0,0237	-0,0029	-0,0021	0,0035	$-2,8 \times 10^{-3}$

De acuerdo con los coeficientes viriales presentados en la Tabla 7: Parámetros obtenidos para el sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a $25^{\circ}C$ mediante el modelo modificado de Pitzer. Elaboración propia., es posible observar que el comportamiento de $\beta_{ij}^{(0)}$ y $\beta_{ij}^{(1)}$ es el mismo en los tres sistemas de estudio, donde el coeficiente $\beta_{ij}^{(0)}$ toma valores negativos, mientras que el coeficiente $\beta_{ij}^{(1)}$ toma valores positivos y de gran magnitud. Este comportamiento en los coeficientes refleja que las interacciones de corto alcance independientes de la fuerza iónica del sistema son favorables en todos los sistemas, sin embargo, debe considerarse que las interacciones agua-sal son más significativas en el comportamiento global, pese a no ser cuantificadas en el modelo. Mientras que, respecto al coeficiente dependiente de la fuerza iónica del sistema, se observa que la influencia de este tipo de interacciones de corto alcance toma mayor relevancia a medida que disminuye la fuerza iónica del sistema, es decir, a medida que aumenta la concentración de etanol, produciendo que la fracción de interacciones de corto alcance que favorecen al sistema

y tienden a disminuir su energía libre, se vean igualadas y superadas por las interacciones desfavorables a medida que la concentración de etanol aumenta. .

Los coeficientes C_{111} y C_{112} presentan valores tendientes a cero, lo que indica que este tipo de interacciones ternarias, asociadas en su mayoría al etanol, son poco significativas en la descripción de sistema, al igual que en los sistemas anteriores. Por otra parte, el coeficiente C_{122} presenta un valor cercano a cero, lo que indica que la presencia del etanol no modifica de manera significativa el costo energético asociado al encuentro entre un par iónico con una molécula de etanol [53]. Finalmente, el coeficiente C_{222}^{ϕ} presenta un valor prácticamente nulo, considerablemente menor a los obtenidos para los otros sistemas descritos, lo que refleja que los encuentros ternarios entre iones no representan una contribución significativa al comportamiento del sistema.

Tabla 8: Coeficientes viriales del sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.

x C_2H_5OH	B_{12}	B_{22}	$\gamma_{\pm}$
0,0000	-0,4163	0,4679	45,1698
0,0413	-0,5783	0,2033	8,4757
0,0661	-0,5535	0,2438	9,1742
0,1194	-0,5165	0,3043	8,9216
0,1668	-0,4181	0,4650	14,2475
0,2366	-0,3622	0,5563	12,3637
0,2800	-0,3065	0,6471	12,8433
0,3301	-0,2250	0,7804	14,8539

El sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ presenta un comportamiento diferente al de los sistemas anteriores. De acuerdo con los coeficientes presentados en la Tabla 7, es posible observar que el coeficiente B_{12} , el cual cuantifica las interacciones de corto alcance entre el etanol y los iones [53], presenta valores negativos en todo el rango de composiciones estudiadas. A diferencia del sistema con $LiOH$ y $LiCl$, este coeficiente no presenta cambios en su signo, lo que muestra que las interacciones etanol-ion son favorables para

el sistema, permitiendo mantener a los iones estables en solución, incluso en las soluciones con mayor contenido de este cosolvente [53, 54]. Este comportamiento es consistente con la elevada afinidad que presenta el LiNO_3 con el etanol, lo que se evidencia por su alta solubilidad en el cosolvente, según lo reportado por Linke [32].

Con respecto al coeficiente virial B_{22} , el cual cuantifica las interacciones de corto alcance entre los iones de la sal [53], presenta valores positivos en todo el rango de composiciones estudiadas, los cuales aumentan a medida que aumenta la composición de etanol en el sistema. Al igual que para el sistema con LiCl , este coeficiente no presenta cambios en su signo, lo que refleja que las interacciones entre los iones son desfavorables en todo el rango de concentraciones estudiadas [53]. Este comportamiento se relaciona con la disminución de la constante dieléctrica del sistema a mayores contenidos de etanol, lo que produce que el apantallamiento entre las cargas de los iones disminuya y que su solvatación se vea desfavorecida, generando que estos se atraigan con mayor frecuencia e intensidad [15]. Como consecuencia, el acercamiento entre los iones requiere la deformación parcial de sus esferas de hidratación, lo que incrementa el costo energético asociado a mantenerlos estables en la solución, lo que se refleja con el aumento del coeficiente de actividad iónico medio ($\gamma_{\pm}$) y, por ende, en la disminución de la solubilidad de la sal en el sistema [53, 54, 66].

Los coeficientes presentados en la

De acuerdo con los coeficientes viriales presentados en la Tabla 7: Parámetros obtenidos para el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C mediante el modelo modificado de Pitzer. Elaboración propia., es posible observar que el comportamiento de $\beta_{ij}^{(0)}$ y $\beta_{ij}^{(1)}$ es el mismo en los tres sistemas de estudio, donde el coeficiente $\beta_{ij}^{(0)}$ toma valores negativos, mientras que el coeficiente $\beta_{ij}^{(1)}$ toma valores positivos y de gran magnitud. Este comportamiento en los coeficientes refleja que las interacciones de corto alcance independientes de la fuerza iónica del sistema son favorables en todos los sistemas, sin embargo, debe considerarse que las interacciones agua-sal son más significativas en el comportamiento global, pese a no ser cuantificadas en el modelo. Mientras que, respecto al coeficiente dependiente de la fuerza iónica del sistema, se observa que la influencia de este tipo de

interacciones de corto alcance toma mayor relevancia a medida que disminuye la fuerza iónica del sistema, es decir, a medida que aumenta la concentración de etanol, produciendo que la fracción de interacciones de corto alcance que favorecen al sistema y tienden a disminuir su energía libre, se vean igualadas y superadas por las interacciones desfavorables a medida que la concentración de etanol aumenta. .

Los coeficientes C_{111} y C_{112} presentan valores tendientes a cero, lo que indica que este tipo de interacciones ternarias, asociadas en su mayoría al etanol, son poco significativas en la descripción de sistema, al igual que en los sistemas anteriores. Por otra parte, el coeficiente C_{122} presenta un valor cercano a cero, lo que indica que la presencia del etanol no modifica de manera significativa el costo energético asociado al encuentro entre un par iónico con una molécula de etanol [53]. Finalmente, el coeficiente C_{222}^{ϕ} presenta un valor prácticamente nulo, considerablemente menor a los obtenidos para los otros sistemas descritos, lo que refleja que los encuentros ternarios entre iones no representan una contribución significativa al comportamiento del sistema.

Tabla 8, permiten describir y cuantificar las interacciones que no describen los coeficientes presentados en la Tabla 7. El coeficiente B_{11} , el cual describe las interacciones binarias entre las moléculas de etanol [53], presenta un valor positivo, lo que indica que este tipo de interacciones no son favorables para el sistema, mostrando que la asociación entre las moléculas del etanol genera un aumento en su energía libre de exceso, alejándolo de la idealidad [53, 54].

Para validar la calidad del ajuste realizado en la modelación del sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$, se realizó un análisis de desviaciones relativas entre los datos obtenidos experimentalmente y los modelados, de igual forma que los realizados en los sistemas anteriores. En la Figura 36 y Figura 37 se presentan los análisis correspondientes a la solubilidad y presión de vapor del agua del sistema, respectivamente.

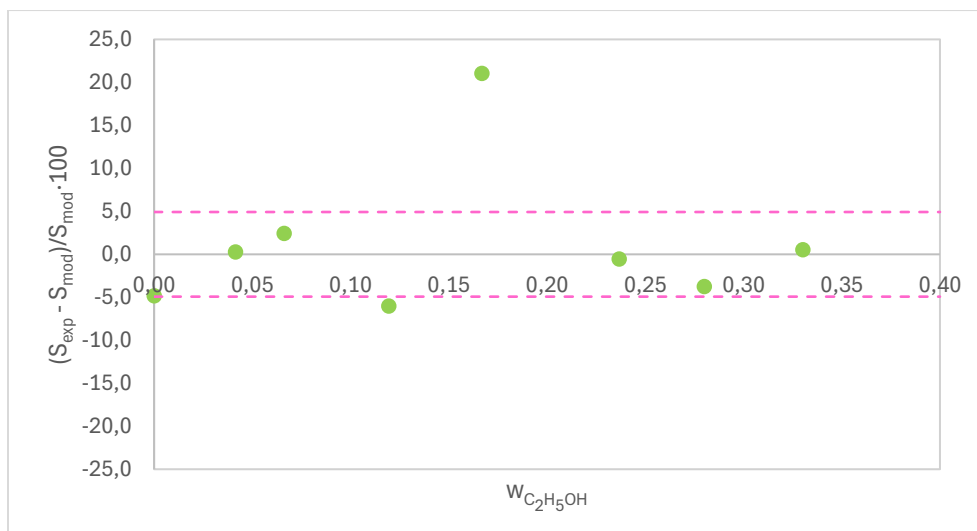


Figura 36: Desviación relativa entre la solubilidad experimental y modelada del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a $25^\circ C$. Elaboración propia.

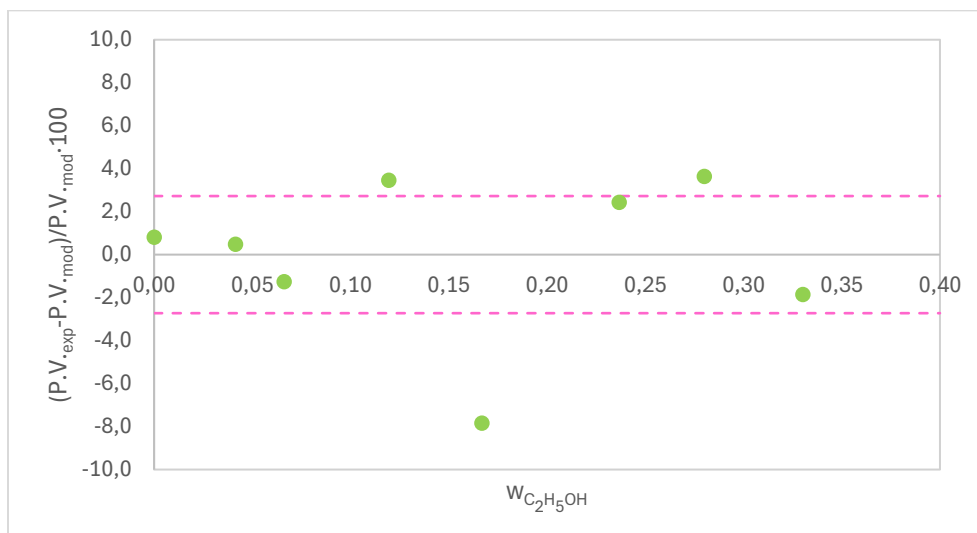


Figura 37: Desviación relativa entre la presión de vapor del agua experimental y modelada del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a $25^\circ C$. Elaboración propia.

De acuerdo con las figuras presentadas, es posible observar que, para el caso de la solubilidad, la mayor parte de las desviaciones se mantiene en un rango de $\pm 5,0\%$ aproximadamente, con excepción del punto correspondiente a una fracción másica de etanol de 0,167, el cual presenta la mayor desviación entre los puntos aproximada a un 20,0%. Un comportamiento parecido se observa para la presión de vapor del agua del sistema, donde las desviaciones se encuentran en un rango aproximado de $\pm 3,0\%$,

presentándose nuevamente una desviación mayor respecto al promedio para el mismo punto mencionado anteriormente (fracción másica de etanol de 0,167), con una desviación aproximada de -8,0%. El mayor valor de desviaciones en el punto con fracción másica de 0,167 es concordante con los resultados obtenidos a partir de las modelaciones, donde en ese punto se presentaba la mayor desviación entre los datos experimentales y los modelados. En ambos casos, las desviaciones se distribuyen en torno al eje, lo que evidencia que el modelo no presenta tendencia en la subestimación o sobreestimación de los valores, esto con respecto a la fracción de etanol en el sistema. Al igual que en los casos anteriores, las líneas segmentadas corresponden a la desviación media absoluta del ajuste para cada propiedad.

4.3.4. Modelación de la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a $25^{\circ}C$

Para la modelación de la densidad del sistema $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ se utilizó la regla de Othmer [55], la cual, mediante el ajuste de los parámetros A_1 , A_2 , B_1 y B_2 permite describir el comportamiento de esta propiedad. En la Figura 38 se presentan los datos obtenidos experimentalmente junto con los modelados, los cuales fueron determinados mediante la minimización de una función objetivo definida como la suma de los cuadrados de los errores relativos entre los valores experimentales y calculados. La modelación presenta una desviación absoluta promedio porcentual (AAD%) de 0,41%. En la Tabla 9 se presentan los parámetros A y B del modelo.

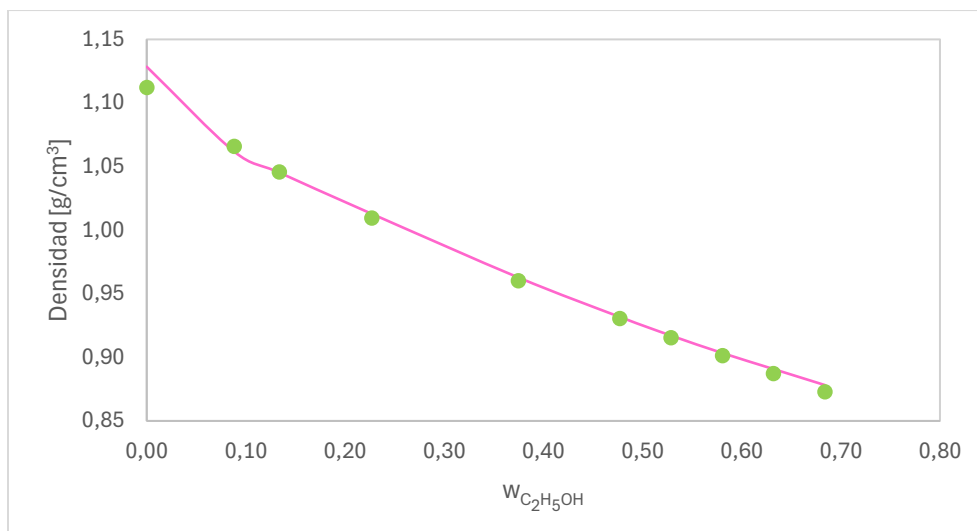


Figura 38: Densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ experimental (●) y modelada mediante la regla de Othmer (—) a 25°C. Elaboración propia.

Tabla 9: Parámetros ajustados A y B mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.

$w_{C_2H_5OH}$	A	B
0,0000	0,1209	-0,0004
0,0881	0,0600	-0,0002
0,1335	0,0444	-0,0001
0,2269	0,0128	0,0000
0,3748	-0,0379	0,0001
0,4769	-0,0706	0,0002
0,5287	-0,0865	0,0003
0,5805	-0,1016	0,0003
0,6319	-0,1156	0,0003
0,6840	-0,1299	0,0004

De acuerdo con los resultados presentados, es posible observar que el parámetro A disminuye a medida que aumenta la concentración de etanol en el sistema. Este parámetro se relaciona con el logaritmo natural de la densidad de la solución del sistema de estudio, por lo que su valor indica cómo varía dependiendo de la fracción másica del

etanol y la sal. Con respecto al parámetro B , toma valores pequeños, lo que muestra que el término asociado a esta propiedad aporta una contribución despreciable en la correlación.

Con respecto a la descripción de los parámetros A y B presentadas en las ecuaciones (34) y (35), en la Tabla 10 se presentan los valores de A_1 , A_2 , B_1 y B_2 , los cuales permiten describir el comportamiento de los parámetros ya mencionados.

Tabla 10: Parámetros ajustados A_1 , A_2 , B_1 y B_2 mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema saturado $\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a 25°C . Elaboración propia.

A_1	A_2	B_1	B_2	AAD%
-0,2119	1,1548	0,0006	-0,0036	0,41

De acuerdo con la definición del parámetro A y B , es posible observar que el parámetro A_1 presenta una menor magnitud que A_2 , además, de un signo opuesto. Esto es consistente con que ambos componentes influyan en sentidos contrarios sobre la densidad, donde el signo negativo de A_1 concuerda con que el etanol tiende a disminuir la densidad del sistema con respecto a la del agua, mientras que el signo positivo de A_2 concuerda con que la sal tiende a aumentarla. Para el caso del parámetro B_1 y B_2 , es posible observar que ambos toman valores tendientes a cero, lo que indica que la influencia de este término en la modelación es casi nula.

La validación del ajuste se realizó mediante un análisis de desviaciones relativas entre la densidad de la solución medida experimentalmente y la modelada mediante la regla de Othmer [26]. En la Figura 39 se presenta el análisis de residuos obtenido para el sistema.

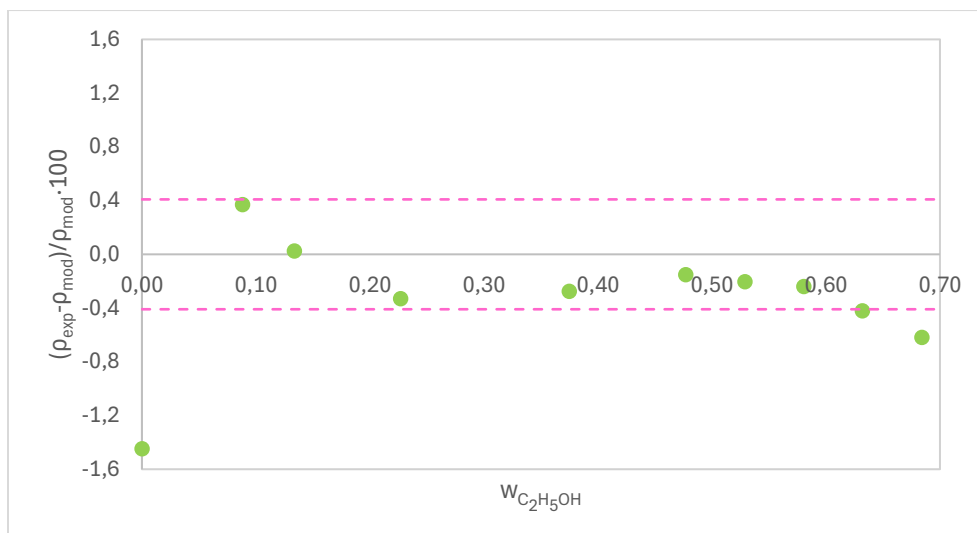


Figura 39: Desviación relativa entre la densidad experimental y modelada del sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a $25^\circ C$ modelado mediante la regla de Othmer.

Elaboración propia.

Con respecto al análisis presentado, es posible observar que las desviaciones relativas asociadas a la densidad del sistema se mantienen en un rango aproximado de $\pm 0,5\%$, valor que evidencia un buen ajuste del modelo para la descripción de esta propiedad. La mayor desviación se presenta en el sistema binario, tomando un valor aproximado de $1,4\%$, siendo esta condición en la cual la solución presenta la mayor concentración de sal. Además, a partir de fracciones máxicas de etanol superiores a $0,134$, las desviaciones toman valores negativos, lo que indica que la regla de Othmer tiende a sobreestimar los valores modelados en dicho rango de composiciones. No obstante, la magnitud de las desviaciones es leve, permitiendo deducir que el modelo permite describir el comportamiento de la densidad del sistema de estudio.

4.3.5. Modelación de la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a 25 , 35 y $45^\circ C$

La modelación de los sistemas insaturados fue realizada mediante la regla de Othmer [55] para las tres temperaturas de estudio. El ajuste se realizó minimizando la función objetivo que, al igual que para el sistema descrito anteriormente, correspondía a la suma de los cuadrados de los errores relativos entre los datos obtenidos experimentalmente y los modelados. En la Figura 40 se presentan los datos experimentales y modelados para

el sistema insaturado a las tres temperaturas de estudio, donde se obtuvieron desviaciones absolutas promedio porcentuales (AAD%) de 0,82%, 1,12% y 1,49% para 25, 35 y 45°C, respectivamente. En la Tabla 11 se presentan los parámetros A y B obtenidos para las diferentes fracciones másicas a las tres temperaturas de estudio.

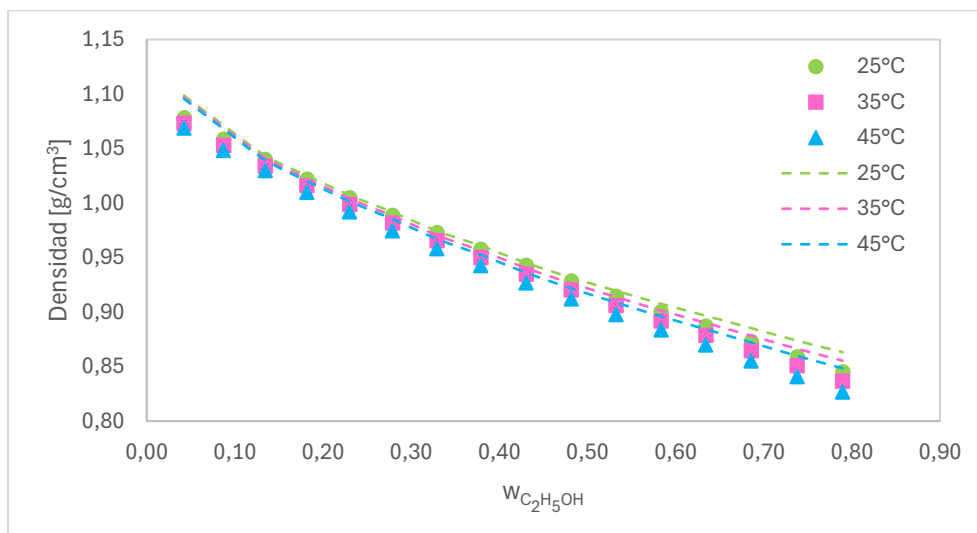


Figura 40: Densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ experimental (●, ■, ▲) y modelada mediante la regla de Othmer (- - -) a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

Tabla 11: Parámetros ajustados A y B mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

$W_{C_2H_5OH}$	25°C		35°C		45°C	
	A	B	A	B	A	B
0,0423	0,0940	-0,0004	0,0925	-0,0006	0,0914	-0,0009
0,0870	0,0960	-0,0004	0,0672	-0,0004	0,0658	-0,0007
0,1343	0,0427	-0,0004	0,0406	-0,0002	0,0388	-0,0004
0,1817	0,0248	-0,0005	0,0222	-0,0001	0,0201	-0,0002
0,2301	0,0072	-0,0005	0,0042	0,0000	0,0017	0,0000
0,2788	-0,0083	-0,0006	-0,0118	0,0001	-0,0148	0,0002
0,3293	-0,0258	-0,0006	-0,0298	0,0002	-0,0333	0,0003
0,3790	-0,0400	-0,0007	-0,0446	0,0003	-0,0485	0,0005
0,4306	-0,0564	-0,0007	-0,0614	0,0004	-0,0659	0,0007

0,4817	-0,0708	-0,0008	-0,0764	0,0005	-0,0814	0,0008
0,5324	-0,0838	-0,0009	-0,0900	0,0006	-0,0955	0,0010
0,5836	-0,0970	-0,0009	-0,1037	0,0006	-0,1097	0,0011
0,6342	-0,1090	-0,0010	-0,1163	0,0007	-0,1228	0,0013
0,6858	-0,1218	-0,0011	-0,1297	0,0008	-0,1367	0,0014
0,7380	-0,1349	-0,0011	-0,1434	0,0009	-0,1510	0,0015
0,7896	-0,1471	-0,0012	-0,1561	0,0010	-0,1642	0,0017

De acuerdo con los parámetros presentados, es posible observar que el parámetro A tiende a disminuir a medida que aumenta la fracción másica de etanol en las tres condiciones de temperatura modeladas. Al igual que para el sistema descrito anteriormente, el parámetro A describe como varía la densidad de la solución estudiada en función de la composición del sistema. Respecto al parámetro B , es posible observar que sigue el mismo comportamiento que en el sistema saturado, ya que a medida que aumenta la fracción másica de etanol su valor tiende a disminuir, además, de presentar magnitudes considerablemente menores que el parámetro A , lo que indica que este término casi no presenta influencia en la modelación del sistema.

Con el fin de describir los parámetros A y B , en la Tabla 12 se presentan los valores de A_1 , A_2 , B_1 y B_2 , los cuales según las ecuaciones (34) y (35) permiten calcular los parámetros mencionados inicialmente.

Tabla 12: Parámetros ajustados A_1 , A_2 , B_1 y B_2 mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

Parámetro	A_1	A_2	B_1	B_2	AAD%
25°C	-0,1972	1,1609	-0,0015	-0,0036	0,82
35°C	-0,2087	1,1443	0,0013	-0,0069	1,12
45°C	-0,2190	1,1323	0,0022	-0,0114	1,49

De acuerdo con los valores presentados de A_1 y A_2 , es posible observar que la contribución de la sal es la que tiene mayor influencia sobre la densidad de las soluciones del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a las tres temperaturas de estudio, disminuyendo dicha influencia a medida que aumenta la temperatura. Además, el signo de ambos parámetros es consistente con que la sal contribuya al aumento de la densidad de la solución y el etanol a su disminución. Con respecto a los valores de B_1 y B_2 , es posible observar que, el término tiene un efecto poco significativo en la modelación de la densidad de los sistemas, sin embargo, aumenta su influencia levemente con el aumento de la temperatura.

Para la validación del ajuste realizado, se realizó al igual que en el sistema anterior un análisis de las desviaciones relativas entre los datos obtenidos experimentalmente y los modelados, los cuales se presentan en la Figura 41.

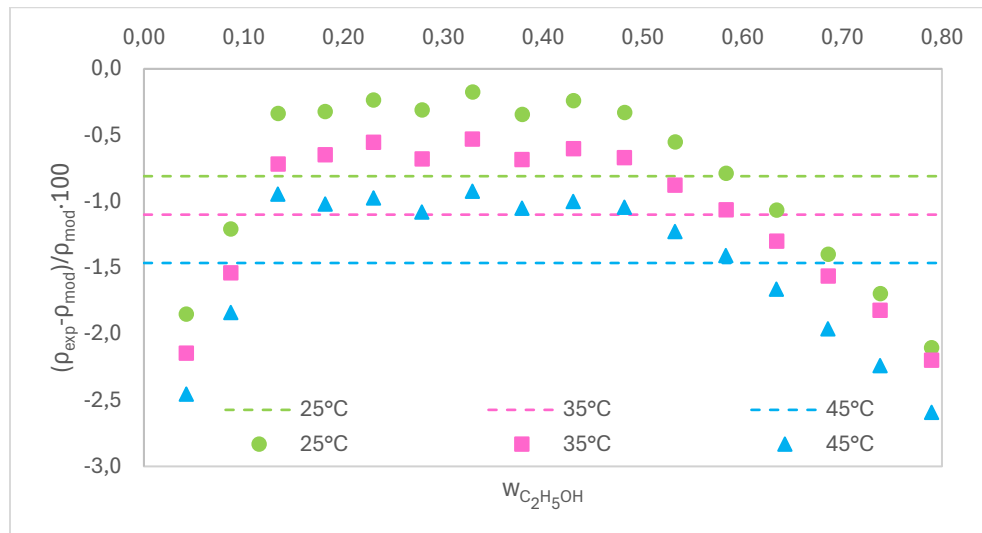


Figura 41: Desviaciones relativas entre la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ experimental ($\bullet$, $\blacksquare$, $\blacktriangle$) y modelada mediante la regla de Othmer ($-$ $-$) a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

De acuerdo con el análisis presentado, es posible observar que las desviaciones relativas asociadas a la densidad del sistema insaturado toman valores negativos en todo el rango de fracciones másicas de etanol y en las tres temperaturas de estudio, lo que indica que la regla de Othmer tiende a sobreestimar los valores de la densidad calculados. La mayoría de las desviaciones presentadas se mantienen dentro de un rango aproximado

de $\pm 0,8\%$ a 25°C , $\pm 1,2\%$ a 35°C y $\pm 1,5\%$ a 45°C . Sin embargo, en los extremos del rango de composiciones de estudio, a las tres temperaturas se presentan desviaciones mayores, generando una distribución en forma de arco y, presentando valores que rondan hasta $\pm 2,0\%$, $\pm 2,5$ y $\pm 3,0\%$ para 25, 35 y 45°C , respectivamente. Cabe destacar, que los parámetros obtenidos no dependen de la temperatura, si no que, dependen del valor que toma de la densidad del agua a la misma. Este comportamiento de arco puede explicarse debido a que, en los extremos del rango de estudio del sistema, el comportamiento de la solución se ve influenciado principalmente por la concentración de la sal en los primeros puntos y por el etanol en los últimos puntos, generando las desviaciones observadas.

4.3.6. Modelación de la densidad del sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C

La modelación del sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O}$ se realizó mediante la regla de Othmer [55], al igual que para los sistemas ya descritos. El ajuste se realizó mediante la minimización de la función objetivo correspondiente a la suma de los cuadrados de los errores relativos entre los datos obtenidos experimentalmente y los modelados. En la Figura 42 se presentan las densidades medidas experimentalmente junto con las modeladas mediante la regla de Othmer, obteniéndose una desviación absoluta promedio porcentual (AAD%) de un 0,60%. En la Tabla 13 se presentan los parámetros A y B obtenidos mediante la modelación del sistema.

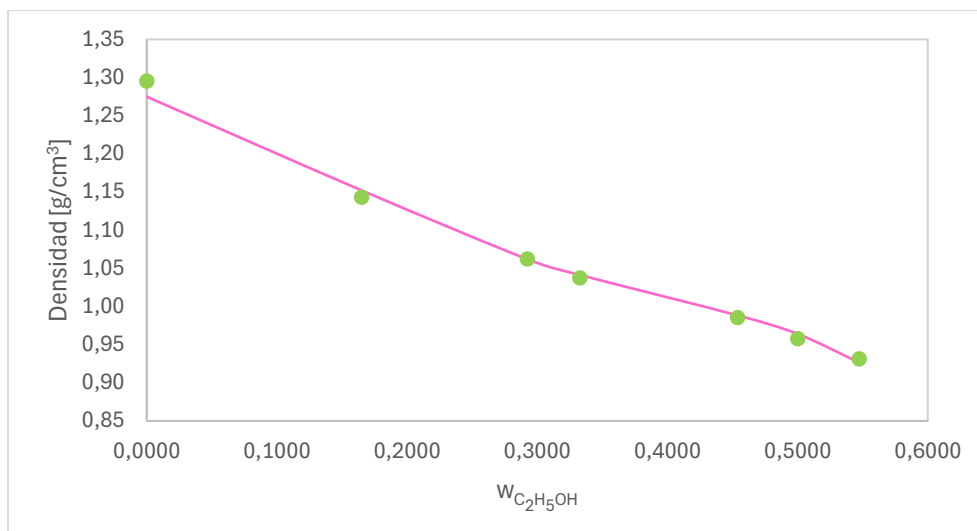


Figura 42: Densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ experimental (●) y modelada mediante la regla de Othmer (—) a 25°C. Elaboración propia.

Tabla 13: Parámetros ajustados A y B mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.

$W_{C_2H_5OH}$	A	B
0,0000	0,2429	-0,0001
0,1650	0,1417	0,0000
0,2923	0,0601	0,0002
0,3326	0,0405	0,0002
0,4538	-0,0117	0,0004
0,5001	-0,0366	0,0004
0,5472	-0,0762	0,0005

De acuerdo con los resultados presentados, es posible observar que los parámetros A y B presentan el mismo comportamiento que en los sistemas descritos anteriormente, ya que a medida que aumenta la fracción másica de etanol A tiende a disminuir, indicando como varía la densidad de estudio con respecto a la del agua. Por parte del parámetro B , este presenta magnitudes considerablemente menores que las de A , por lo que la influencia del parámetro A es mayor en la descripción del comportamiento del sistema.

Tal como se realizó para los casos anteriores, en la Tabla 14 se presentan los valores obtenidos de A_1 , A_2 , B_1 y B_2 , los cuales permiten describir la influencia de las fracciones másicas de etanol y sal en la densidad del sistema, según lo planteado en las ecuaciones (34) y (35).

Tabla 14: Parámetros ajustados A_1 , A_2 , B_1 y B_2 mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a $25^\circ C$. Elaboración propia

A_1	A_2	B_1	B_2	AAD%
-0,3379	0,5060	0,0010	-0,0003	0,60

De acuerdo con los valores de A_1 y A_2 presentados, es posible observar que, a diferencia de los sistemas descritos anteriormente, ambos toman valores de magnitud similar, aunque con signos opuestos. El signo de ambos parámetros es consistente con que el etanol y la sal influyan en sentidos contrarios sobre la densidad de la solución, donde el etanol tiende a disminuirla, mientras que la sal tiende a aumentarla. El parámetro A muestra la influencia global sobre la composición de la densidad del sistema, mientras que A_1 y A_2 permiten identificar de qué manera contribuye cada componente. Con respecto a B_1 y B_2 , al igual que en los casos anteriores, estos toman valores cercanos a ceros, lo que indica que este parámetro no tiene una influencia significativamente en la descripción del sistema.

La validación del ajuste se realiza mediante un análisis de desviación relativa entre los valores de densidad obtenidos experimentalmente y los modelados mediante la regla de Othmer [55]. En la Figura 43 se presentan las desviaciones relativas obtenidas para el sistema.

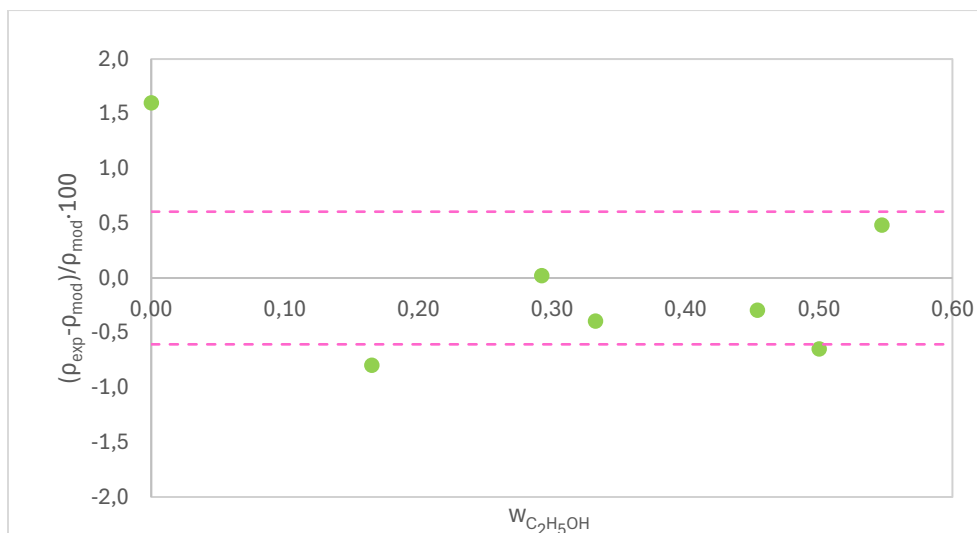


Figura 43: Desviación relativa entre la densidad experimental y modelada del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a $25^\circ C$ modelado mediante la regla de Othmer.

Elaboración propia.

De acuerdo con el análisis de desviación presentado, es posible observar que las desviaciones relativas asociadas a la densidad del sistema se distribuyen a ambos lados del eje, dentro de un rango aproximado de $\pm 0,6\%$, exceptuando el punto correspondiente al sistema binario $LiCl+H_2O$ el cual presenta un valor de desviación aproximado $1,6\%$. En este caso, las desviaciones no presentan un sesgo sistemático hacia la subestimación o sobreestimación de los valores. El comportamiento del punto que presenta una sobreestimación del valor calculado puede explicarse debido a que, en esta condición la influencia de la concentración de la sal es la que determina el comportamiento del sistema al ajustar la modelación en dicho punto.

4.3.7. Modelación de la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25, 35 y $45^\circ C$

Al igual que para los sistemas anteriores, la modelación del sistema se realizó mediante la regla de Othmer [55]. Para la realización del ajuste se realizó la minimización de la función objetivo correspondiente a la suma de los cuadrados de los errores relativos entre los datos obtenidos experimentalmente y los modelados. En la Figura 44 se presentan los resultados obtenidos mediante la modelación en comparación con la experimentación, donde el ajuste presenta un (AAD%) de 0,17%, 0,58% y 1,16% para las temperaturas de

25, 35 y 45°C, respectivamente. En la Tabla 15 se presentan los parámetros A y B obtenidos mediante la regla de Othmer [55].

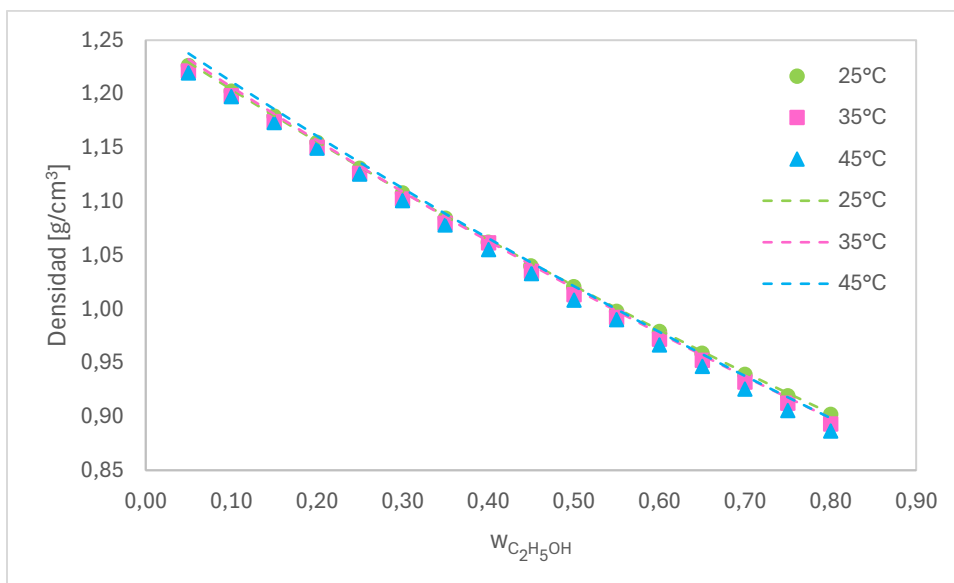


Figura 44: Densidad del sistema insaturado C₂H₅OH+LiCl+H₂O experimental (●, ■, ▲) y modelada mediante la regla de Othmer (- - -) a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

Tabla 15: Parámetros ajustados A y B mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema insaturado C₂H₅OH+LiCl+H₂O a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

W _{C₂H₅OH}	25°C		35°C		45°C	
	A	B	A	B	A	B
0,0500	0,2078	0,4343	0,2114	0,4349	0,2173	0,4088
0,1000	0,1873	0,4679	0,1905	0,4688	0,1963	0,4438
0,1500	0,1668	0,5017	0,1697	0,5027	0,1753	0,4787
0,2000	0,1464	0,5354	0,1488	0,5366	0,1543	0,5137
0,2500	0,1259	0,5691	0,1280	0,5705	0,1332	0,5486
0,3000	0,1054	0,6029	0,1071	0,6043	0,1122	0,5836
0,3500	0,0848	0,6363	0,0862	0,6375	0,0911	0,6178
0,4000	0,0644	0,6702	0,0652	0,6723	0,0700	0,6538
0,4500	0,0439	0,7039	0,0443	0,7062	0,0490	0,6887
0,5000	0,0236	0,7378	0,0236	0,7400	0,0282	0,7235

0,5500	0,0031	0,7714	0,0028	0,7737	0,0072	0,7584
0,6000	-0,0174	0,8053	-0,0180	0,8077	-0,0138	0,7934
0,6500	-0,0378	0,8390	-0,0389	0,8416	-0,0348	0,8284
0,7000	-0,0583	0,8727	-0,0598	0,8755	-0,0558	0,8634
0,7500	-0,0788	0,9064	-0,0806	0,9093	-0,0768	0,8982
0,8000	-0,0993	0,9401	-0,1015	0,9432	-0,0978	0,9333

Para el sistema estudiado, es posible observar que, a diferencia de los descritos anteriormente, presenta un comportamiento diferente en el parámetro B , donde a las tres temperaturas toma valores mayores que A y aumenta a medida que aumenta la fracción másica de etanol, lo que indica que el parámetro B influye directamente en la descripción del comportamiento de la densidad del sistema. Este comportamiento del parámetro B podría asociarse a una mayor contribución del valor de la densidad del agua en la descripción del sistema. Con respecto al parámetro A , este se comporta de la misma manera que en los sistemas anteriores, disminuyendo a medida que aumenta la fracción másica de etanol, aunque de forma más progresiva que en dichos sistemas.

Para comparar el efecto de la fracción másica del etanol y sal en el sistema y, de acuerdo con la definición de los parámetros A y B presentados en las ecuaciones (34) y (35), se presenta en la Tabla 16 los valores de A_1 , A_2 , B_1 y B_2 .

Tabla 16: Parámetros ajustados A_1 , A_2 , B_1 y B_2 mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

Parámetro	A_1	A_2	B_1	B_2	AAD%
25°C	-0,2218	0,5706	1,0037	1,0013	0,17
35°C	-0,2263	0,5807	1,0073	1,0025	0,58
45°C	-0,2243	0,5957	1,0065	0,9345	1,16

De acuerdo con los valores presentados y el comportamiento descrito anteriormente de los parámetros A y B , es posible observar que los valores de A_1 tienden a mantenerse

constante a medida que aumenta la temperatura del sistema y según el signo negativo que presentan, son consistentes con la tendencia del etanol a disminuir la densidad de la solución. Con respecto a los valores de A_2 es posible observar que a medida que aumenta la temperatura presentan un leve aumento, y al ser su signo positivo, es consistente con que la sal tiende a aumentar la densidad de sistema. Con respecto a los parámetros B_1 y B_2 , estos se mantienen constantes y con signo positivo, presentando valores cercanos a uno. Además, la similitud entre B_1 y B_2 indican que tanto el etanol como la sal contribuyen de manera similar a la magnitud del valor que toma el parámetro B . La única excepción corresponde al parámetro B_2 a 45°C, cuyo valor disminuye respecto de las demás condiciones.

Con el fin de validar la modelación, se realizó un análisis de desviaciones relativas entre la densidad experimental y la modelada del sistema a las tres temperaturas de estudio. En la Figura 45 se presenta el análisis realizado.

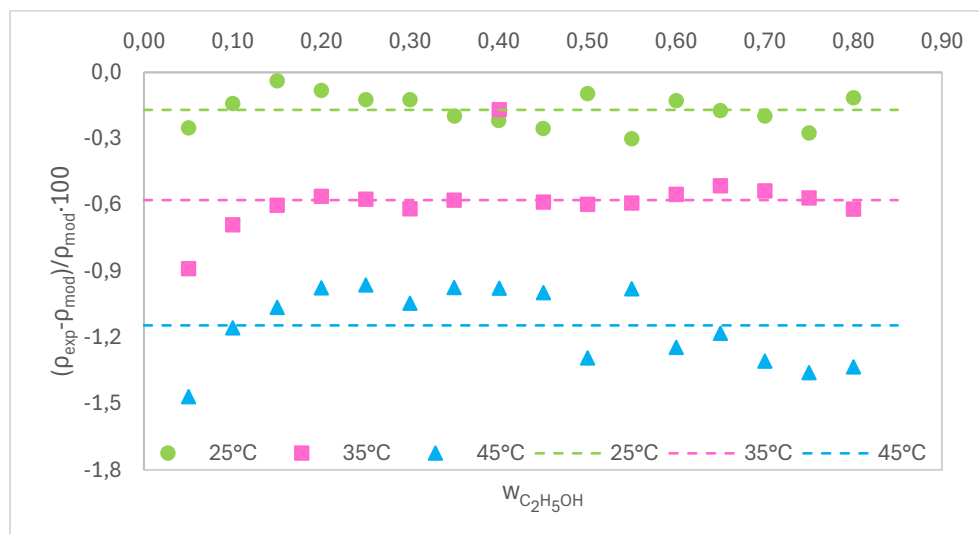


Figura 45: Desviaciones relativas de la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ experimental (●, ■, ▲) y modelada mediante la regla de Othmer (- - -) a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

De acuerdo con el análisis presentado, es posible observar que las desviaciones relativas asociadas a la densidad del sistema insaturado toman valores negativos en todo el rango de fracciones másicas de etanol y en las tres temperaturas de estudio, lo que demuestra que la regla de Othmer tiende a sobreestimar los valores calculados. Al igual que el

comportamiento presentado en el sistema con LiOH, las desviaciones tienden a mantenerse relativamente constante en las fracciones másicas de etanol con valores intermedios, presentando valores entre $\pm 0,2\%$ a 25°C , $\pm 0,6\%$ a 35°C y $\pm 1,2\%$ a 45°C , mientras que, en los puntos extremos, toman valores aproximados a $\pm 0,4\%$, $\pm 1,0\%$ y $\pm 1,6\%$ a 25, 35 y 45°C , respectivamente. Al igual que para el sistema anterior, los parámetros que definen el comportamiento de la densidad del sistema no dependen de la temperatura de estudio, si no que, del valor que toma la densidad del agua a la misma. Este comportamiento al igual que en el sistema insaturado con LiOH, puede explicarse debido a la influencia de la concentración de la sal en los primeros puntos y la del etanol en los puntos finales, produciendo las desviaciones de mayor magnitud presentadas.

4.3.8. Modelación de la densidad del sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C

El sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ corresponde al último sistema de análisis, tanto para soluciones saturadas como insaturadas. Para el sistema saturado se aplicó la misma metodología que en los casos anteriores, minimizando la función objetivo-propuesta, la cual correspondía a la suma de los cuadrados de los errores relativos entre los datos experimentales y los modelados mediante la regla de Othmer [55]. En la Figura 46 se presentan los resultados obtenidos, con una desviación absoluta promedio porcentual (AAD%) de 1,00%, mientras que en la Tabla 17 se presentan los parámetros A y B ajustados para el sistema.

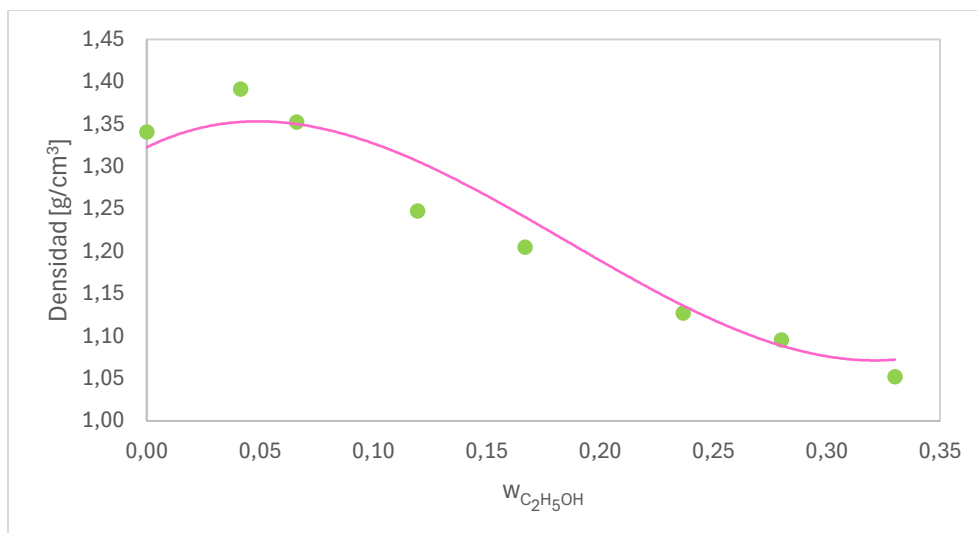


Figura 46: Densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ experimental (●) y modelada mediante la regla de Othmer (—) a 25°C. Elaboración propia.

Tabla 17: Parámetros ajustados A y B mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.

WC_2H_5OH	<i>A</i>	<i>B</i>
0,0000	0,2571	-0,0008
0,0413	0,3225	-0,0010
0,0661	0,2955	-0,0009
0,1194	0,2507	-0,0008
0,1668	0,1842	-0,0006
0,2366	0,1327	-0,0004
0,2800	0,0959	-0,0003
0,3301	0,0516	-0,0002

De acuerdo con los valores obtenidos para los parámetros *A* y *B*, es posible observar que el parámetro *A* toma valores positivos en todo el rango de fracciones másicas de estudio. Este comportamiento indica que la composición de la solución afecta directamente a la densidad del sistema, reflejando además que la densidad de la solución es mayor que la del agua en todo el rango de estudio. Con respecto al parámetro *B*, este presenta un comportamiento parecido al de los otros sistemas estudiados, tomando valores poco

significativos en todo el rango de fracciones másicas de etanol de estudio, lo que indicaría que, para el sistema de estudio, este parámetro no influye en la descripción del comportamiento de la densidad del sistema.

De acuerdo con lo mencionado, se calcularon los valores que toman A_1 , A_2 , B_1 y B_2 los cuales se presentan a continuación en la Tabla 18, con el fin de identificar la influencia de la fracción másica de etanol y la sal en el sistema.

Tabla 18: Parámetros ajustados A_1 , A_2 , B_1 y B_2 mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a $25^\circ C$. Elaboración propia

A_1	A_2	B_1	B_2	AAD%
-0,4413	0,5807	0,0013	-0,0017	1,00

Con respecto a los valores de A_1 y A_2 obtenidos, es posible observar que la densidad de la solución disminuye con a medida que la fracción másica de etanol en el sistema aumenta, mientras que tiende a aumentar con la fracción másica de sal, lo cual se refleja en el signo negativo de A_1 y el signo positivo de A_2 . Sin embargo, al analizar los valores de B_1 y B_2 , se observa que estos valores tienden a cero y no influyen en la descripción del comportamiento de la densidad del sistema.

Con el fin de validar la modelación obtenida, se realizó un análisis de la desviación relativa entre los datos de densidad experimentales y los modelados mediante la regla de Othmer. El análisis se presenta en la Figura 47.

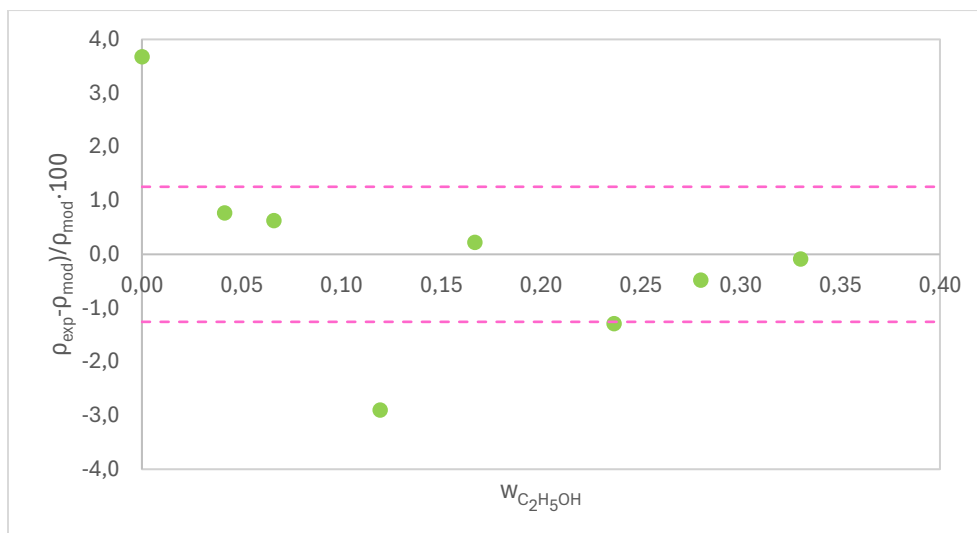


Figura 47: Desviación relativa entre la densidad experimental y modelada del sistema saturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a $25^\circ C$ modelado mediante la regla de Othmer.

Elaboración propia.

De acuerdo con el análisis presentado en la Figura 47, es posible observar que la mayoría de las desviaciones se distribuyen en torno al eje en un rango de $\pm 1,3\%$, exceptuando el punto correspondiente al sistema binario $LiNO_3+H_2O$ y el con una fracción másica de 0,119 los cuales se encuentran en un rango aproximado de $\pm 4,0\%$. El comportamiento de las desviaciones presentadas muestra como el modelo tiende a sobreestimar los datos calculados, sin embargo, debido a la pequeña magnitud de las desviaciones en relación con los valores medidas, se deduce que el modelo permite describir la tendencia general de la densidad del sistema.

4.3.9. Modelación de la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25, 35 y $45^\circ C$

El sistema insaturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25, 35 y $45^\circ C$ corresponde al último sistema modelado mediante la regla de Othmer [55], al igual que lo realizado para los análisis anteriores, se realizó la minimización de la función objetivo correspondiente a la suma de los cuadrados del error relativo entre datos experimentales y modelados. La desviación absoluta promedio porcentual (AAD%) que presenta cada temperatura de estudio es de 0,63%, 0,57% y 0,63% para 25, 35 y $45^\circ C$, respectivamente. En la Figura 48 se presentan

los datos modelados mediante la regla de Othmer y los obtenidos experimentalmente. En la Tabla 19 se presentan los parámetros A y B obtenidos desde el modelo.

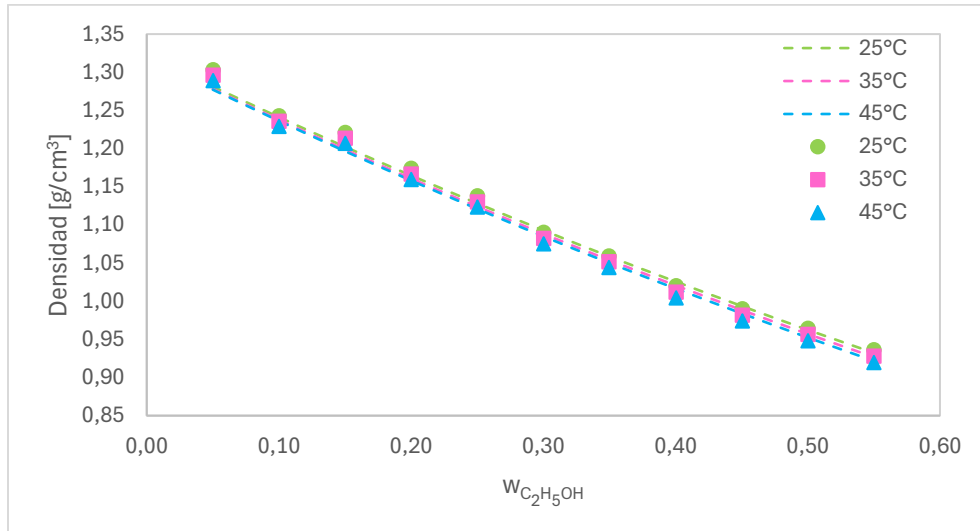


Figura 48: Densidad del sistema insaturado C₂H₅OH+LiNO₃+H₂O experimental (●, ■, ▲) y modelada mediante la regla de Othmer (- - -) a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

Tabla 19: Parámetros ajustados A y B mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema insaturado C₂H₅OH+LiNO₃+H₂O a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

WC ₂ H ₅ OH	25°C		35°C		45°C	
	A	B	A	B	A	B
0,0500	0,2494	0,5212	0,2486	0,5242	0,2498	0,5243
0,1000	0,2176	0,5319	0,2165	0,5355	0,2173	0,5357
0,1500	0,1859	0,5426	0,1844	0,5468	0,1848	0,5471
0,2000	0,1541	0,5533	0,1523	0,5581	0,1523	0,5585
0,2500	0,1223	0,5640	0,1202	0,5694	0,1198	0,5699
0,3000	0,0905	0,5746	0,0881	0,5806	0,0873	0,5812
0,3500	0,0589	0,5849	0,0562	0,5915	0,0549	0,5922
0,4000	0,0269	0,5964	0,0239	0,6036	0,0222	0,6044
0,4500	-0,0048	0,6072	-0,0082	0,6150	-0,0103	0,6158
0,5000	-0,0365	0,6176	-0,0402	0,6260	-0,0427	0,6270

0,5500	-0,0683	0,6282	-0,0723	0,6372	-0,0752	0,6382
--------	---------	--------	---------	--------	---------	--------

De acuerdo con los resultados presentados, es posible observar que el parámetro A disminuye a medida que aumenta la fracción másica de etanol en las tres temperaturas de estudio, además, es posible observar que entre los rangos de 0,40 y 0,50 ocurre un cambio de signos en la mayoría de los valores asociados a este parámetro. El valor positivo de A es consistente con que estas soluciones sean más densas que el agua, mientras que los valores negativos concuerdan con aquellas soluciones menos densas que el agua. Con respecto al parámetro B , este presenta valores positivos en todo el rango de estudio, los cuales a medida que aumenta la fracción másica de etanol en el sistema tienden a aumentar, esto para las tres temperaturas de estudio. A diferencia del sistema saturado con LiOH y el sistema saturado con LiCl, el parámetro B adquiere relevancia en la descripción del comportamiento de la densidad del sistema.

Con el fin de comparar el efecto de la fracción másica de etanol y sal en los parámetros A y B , y de acuerdo con su definición presentada en las ecuaciones (34) y (35), en la Tabla 20: Parámetros ajustados A_1 , A_2 , B_1 y B_2 mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia. se presentan los valores de A_1 , A_2 , B_1 y B_2 .

Tabla 20: Parámetros ajustados A_1 , A_2 , B_1 y B_2 mediante la regla de Othmer para la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a 25, 35 y 45°C. Elaboración propia.

Parámetro	A_1	A_2	B_1	B_2	AAD%
25°C	-0,2081	0,5136	0,9896	0,9325	0,63
35°C	-0,2152	0,5127	1,0052	0,9370	0,57
45°C	-0,2211	0,5158	1,0071	0,9370	0,63

De acuerdo con los valores presentados, es posible observar que A_1 presenta valores negativos, mientras que A_2 presenta valores positivos para las tres temperaturas de estudio, lo cual es consistente con la tendencia del etanol a disminuir la densidad de la

solución y la de la sal a aumentar la misma propiedad. Por su lado, B_1 y B_2 presentan valores positivos a las tres temperaturas estudiadas, donde los valores se aproximan más a la unidad a medida que aumenta la temperatura del sistema. Este comportamiento en los valores indica que tanto la fracción másica de etanol y la sal contribuyen de la misma manera en la magnitud del parámetro B . Al igual que para los sistemas analizados anteriormente, la validación del ajuste se realizó mediante un análisis de desviaciones relativas, el cual se presenta en la Figura 49.

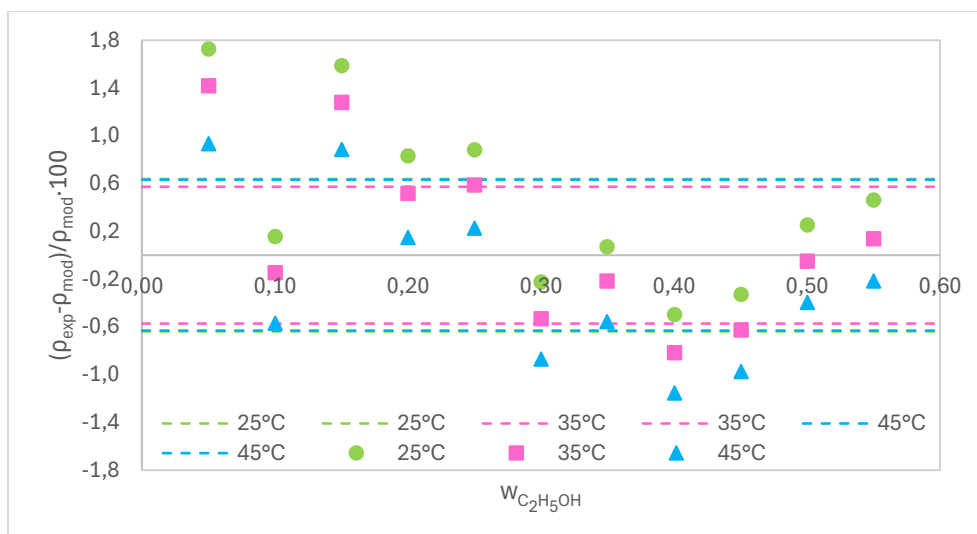


Figura 49: Desviaciones relativas de la densidad del sistema insaturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ experimental (●, ■, ▲) y modelada mediante la regla de Othmer (- -) a 25, 35 y 45°C modelado mediante la regla de Othmer. Elaboración propia.

De acuerdo con el análisis presentado, es posible observar que las desviaciones asociadas a la densidad del sistema se distribuyen a ambos lados del eje, dentro de un rango aproximado de $\pm 1,8\%$. A diferencia de los sistemas insaturados descritos anteriormente, en este caso las desviaciones no presentan un sesgo sistemático hacia la subestimación o sobreestimación de los valores calculados. También es posible observar que, a diferencia de los sistemas insaturados anteriores que las desviaciones presentan una tendencia decreciente con el aumento de la fracción másica de etanol, donde a menores concentraciones del cosolvente las desviaciones tienden a ser positivas, exceptuando un punto, para posteriormente a partir de una fracción másica de etanol del 0,30 la tendencia de la mayor parte de los datos disminuye, llegando a tomar valores

negativos. Este comportamiento indica que, a fracciones másicas menores a 0,30 el modelo subestima los valores calculados de la densidad del sistema, mientras que a valores mayores tiende a sobreestimar la propiedad. No obstante, debido a la magnitud de las desviaciones respecto a los valores experimentales, el ajuste permite una descripción adecuada del comportamiento de la densidad del sistema en el rango de composiciones y temperaturas de estudio.

4.4. Diseño conceptual de procesos de cristalización por drowning-out

El diseño conceptual de los procesos se realizó a partir de los parámetros obtenidos mediante la modelación de los sistemas con el modelo modificado de Pitzer [38]. Respecto a los supuestos utilizados para la realización de los balances de masa y energía de los tres sistemas, se consideró una pureza del etanol del 99,9%, correspondiente a la del etanol reportada en la Tabla 1, mientras que para la humedad de salida del cristizador se utilizó un 30% y un 4% para la corriente de salida de la centrifuga, según lo propuesto por Justel et al. [58]. En la Figura 50 se presenta un esquema del proceso de cristalización propuesto para los sistemas de estudio.

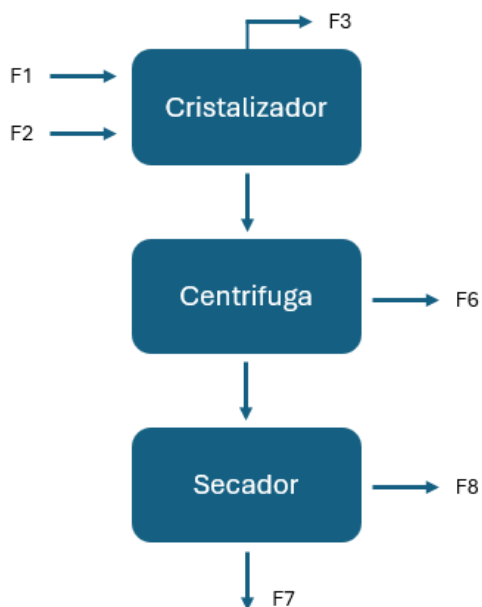


Figura 50: Diagrama de flujo del proceso de cristalización por drowning-out. Elaboración propia en base a Justel et al [58].

4.4.1. Diseño conceptual del sistema saturado $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C

Para el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ se realizó el balance de masas para cada muestra, siendo el punto de partida la solución binaria saturada compuesta por $\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$, donde a esta se le adicionaba la fracción de etanol correspondiente a cada punto del sistema ternario estudiado. En la Tabla 21 se presenta la cantidad de precipitado (P) y su rendimiento (Y%).

Tabla 21: Cantidad de precipitado de LiOH (P) y rendimiento (Y%) del diseño del proceso de cristalización por drowning-out $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}$ a 25°C . Elaboración propia.

K_{ps}	X_0	a_w	$P_{\text{calculada}}$ (frac. molar)	P_{exp} (frac. molar)	P_{exp} (g/kg _{sol})	$w_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	Y%
0,0037	0,0808	0,8424	0,0000	0,0000	0,0000	0,00	0,00
		0,8694	0,0245	0,0516	64,5437	8,81	6,45
		0,8788	0,0303	0,0329	69,7274	13,35	6,97

0,8847	0,0379	0,0387	76,6006	22,69	7,66
0,8888	0,0435	0,0458	80,5650	37,48	8,06
0,8879	0,0493	0,0470	75,9092	47,69	7,59
0,8858	0,0553	0,0466	71,7156	52,87	7,17
0,8833	0,0614	0,0451	66,2015	58,05	6,62
0,8776	0,0630	0,0426	59,5623	63,19	5,96
0,8708	0,0629	0,0396	52,4698	68,40	5,25

De acuerdo con los resultados presentados, es posible observar que el mayor rendimiento se observa con una concentración de etanol del 37,48%, obteniéndose 80,57 [g/kg solvente] de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ aproximadamente y con un rendimiento del 8,06%. La cantidad de precipitado obtenido y el rendimiento del proceso dependen del K_{ps} , la solubilidad inicial de la sal y la actividad del agua de las soluciones, según lo descrito por la ecuación (1). En la Figura 51 se presenta la cantidad de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ precipitado que debiese obtenerse experimentalmente (según los resultados obtenidos desde los balances) y el calculado mediante la ecuación (1).

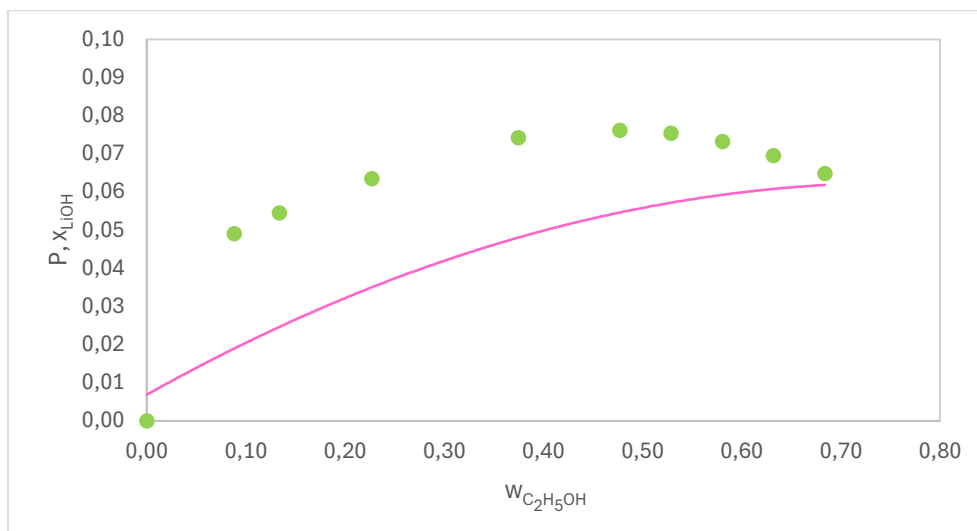


Figura 51: Cantidad de $LiOH \cdot H_2O$ precipitada para el sistema calculada mediante balances de masa (●) y mediante ecuación (1) (—) a 25°C. Elaboración propia.

Con respecto a la diferencia presentada entre la cantidad de precipitado (P) calculada mediante la ecuación (1) y la obtenida mediante los balances de masa de cada solución, los cuales se grafican en la Figura 51 se observa que en todo el rango de estudio los datos calculados son menores que los determinados mediante los balances de masa. La diferencia presentada puede atribuirse a los supuestos utilizados, como la humedad de impregnación considerada para cada etapa del proceso, donde esta diferencia muestra que la cantidad de precipitado calculada a partir de los parámetros obtenidos desde la modelación con el modelo modificado de Pitzer, es menor a la obtenida mediante el cálculo realizado con los datos obtenidos experimentalmente.

El balance de masa y energía del proceso de cristalización por drowning-out se realizó mediante el software HSC 10, para cada una de las soluciones con diferentes fracciones de etanol, dichos balances se presentan en el Capítulo 6: Anexos, para los cuales el secador trabajó a una temperatura de 45°C, con el fin de mantener estable el hidrato con el que cristaliza la sal [67]. En la Tabla 22 se presenta el balance de masa y energía realizado para el proceso de mayor rendimiento obtenido, tal como el presentado por González et al. [16] en su estudio.

Tabla 22: Balance de masa y energía para el proceso de cristalización por drowning-out para el sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	$LiOH \cdot H_2O_{(s)}$	w_{H_2O}	$w_{C_2H_5OH}$	$w_{LiOH(ac)}$	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,8953	0,0000	0,1047	-1642,70
2	298,15	59,9502	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-361,02
3	298,15	17,2044	12,0431	0,1769	0,1123	0,0108	-291,75
4	298,15	142,7458	0,0000	0,5701	0,4060	0,0239	-1711,97
5	298,15	12,5449	12,0431	0,0236	0,0150	0,0014	-234,12
6	298,15	4,6595	0,0000	0,5896	0,3744	0,0359	-57,63
7	313,15	12,0431	12,0431	0,0000	0,0000	0,0000	-226,54
8	313,15	0,5018	0,0000	0,5896	0,3744	0,0359	-5,30

De acuerdo con el balance presentado, es posible determinar la energía asociada a cada equipo, donde el cristizador tiene asociada una energía de 0,0 [MJ/h], la centrífuga 0,00 [MJ/h] y el secador 2,28 [MJ/h]. El balance energético del cristizador refleja el comportamiento energético del sistema en la formación del $LiOH \cdot H_2O$ a partir de una solución acuosa, ya que el calor liberado al precipitar la sal es compensado por la energía asociada al proceso de formación del hidrato, observándose este comportamiento en el balance energético del equipo. La centrifugación, al tratarse a un proceso de separación mecánica, no presenta intercambio de calor con el entorno, lo que produce que su balance energético sea cero. Finalmente, el secador presenta un valor positivo, lo que indica que esta etapa requiere un aporte de energía para llevar a cabo la evaporación del solvente retenido en los cristales, siendo por lo tanto la etapa de mayor consumo energético del proceso, debido a que debe trabajarse a una temperatura mayor que la ambiente.

Para el proceso de cristalización por drowning-out del sistema $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$, el consumo energético del proceso fue de 2,28 [MJ/h] correspondiente en su totalidad a la etapa de secado, mientras que el consumo específico fue de 0,19 [MJ/kg $_{LiOH}$].

4.4.2. Diseño conceptual del sistema saturado $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a $25^{\circ}C$

El diseño conceptual del proceso de cristalización por drowning-out para el sistema $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ fue realizado bajo la misma metodología que el sistema anterior. Primero se realizó el balance de masa para cada una de las soluciones de estudio, las cuales presentaban como principal diferencia la fracción másica de etanol.

Tabla 23: Cantidad de precipitado (P) y rendimiento (Y%) del diseño del proceso de cristalización por drowning-out $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a $25^{\circ}C$. Elaboración propia.

K_{ps}	X_0	a_w	$P_{calculado}$ (frac. molar)	P_{exp} (frac. molar)	P_{exp} (g/kg _{sol})	$w_{C_2H_5OH}$	Y%
2,4800	0,2817	0,1125	0,0033	0,0000	0,0000	0,00	0,00
		0,2279	0,0570	0,0835	178,3286	16,50	17,83
		0,2361	0,0621	0,1285	253,4143	29,23	25,34
		0,2384	0,0802	0,1309	248,8095	33,26	24,88
		0,2358	0,0928	0,1254	211,0379	45,38	21,10
		0,2235	0,0481	0,1268	204,7519	50,01	20,48
		0,1897	0,1279	0,1392	218,5582	54,72	21,86

A partir de los resultados obtenidos, es posible observar que el mayor rendimiento corresponde a la solución con un porcentaje en masa de etanol de 29,23%, en la cual se obtuvieron aproximadamente 253,41[g/kg de solvente] de $LiCl \cdot H_2O$, con un rendimiento del 25,34%. Este rendimiento mayor, respecto al sistema anterior, puede explicarse por la mayor solubilidad del $LiCl$ en agua, ya que, al encontrarse una mayor cantidad del disuelta por kg de solvente, la adición de etanol genera que una mayor cantidad de masa precipite, lo que se traduce en un mayor rendimiento para este proceso. A partir de los datos presentados en la Tabla 23, se presenta la cantidad de precipitado (P) calculado a partir de la ecuación (1) y los obtenidos mediante los balances de masa realizados.

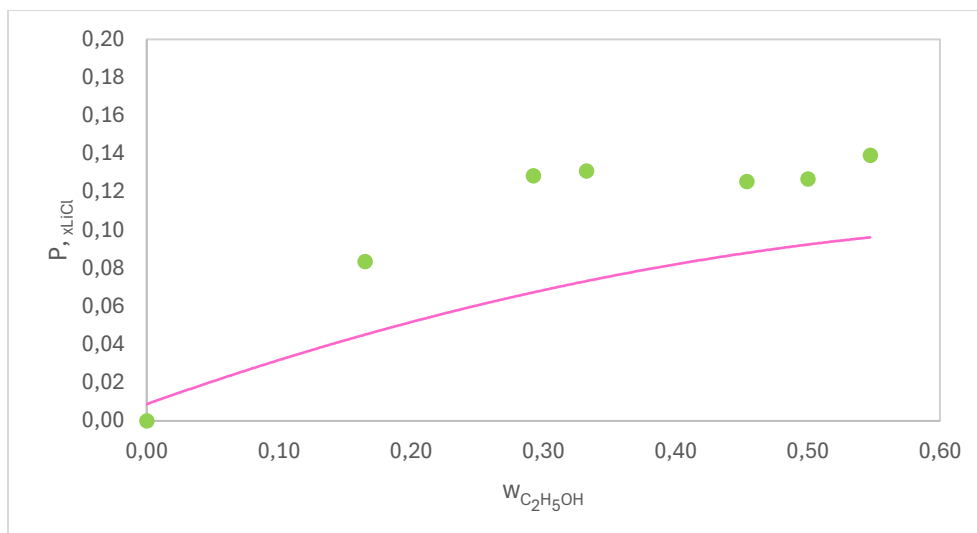


Figura 52: Cantidad de $LiCl \cdot H_2O$ precipitada para el sistema calculada mediante balances de masa (●) y mediante ecuación (1) (—) a 25°C. Elaboración propia.

En la Figura 52 es posible observar que, al igual que en el caso anterior, en todo el rango de estudio la cantidad de $LiCl \cdot H_2O$ precipitada (P) calculada es menor que la determinada a partir de los balances de masa, atribuyéndose esta diferencia a los supuestos realizados en el balance como la humedad de impregnación de la sal durante todo el proceso de cristalización. También es posible notar que P obtenido mediante los datos modelados tiende a presentar mayores fluctuaciones en sus valores en los rangos de composición con mayor fracción másica de etanol, debido a la pérdida de precisión y mayores desviaciones que presenta el modelo modificado de Pitzer altas concentraciones del cosolvente [53].

Al igual que para el sistema descrito anteriormente, los balances de masa y energía de cada una de las soluciones de estudio del sistema se realizaron mediante el software HSC 10. Los balances realizados se encuentran en el Capítulo 6: Anexos. Además, la temperatura de secado utilizada fue de 80°C, con el fin de mantener estable el hidrato asociado a la sal cristalizada [68]. En la Tabla 24 se presenta el balance de masa y energía del sistema.

Tabla 24: Balance de masa y energía para el proceso de cristalización por drowning-out para el sistema $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$ a 25°C. Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	$LiCl \cdot H_2O_{(s)}$	W_{H_2O}	$W_{C_2H_5OH}$	$W_{LiCl_{(ac)}}$	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,5200	0,0000	0,4800	-1325,73
2	298,15	41,3120	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-248,78
3	298,15	33,7817	23,6472	0,1182	0,0876	0,0942	-399,32
4	298,15	107,5302	0,0000	0,3813	0,3563	0,2624	-1175,18
5	298,15	24,6325	23,6472	0,0158	0,0117	0,0126	-296,11
6	298,15	9,1492	0,0000	0,3939	0,2921	0,3140	-103,22
7	328,15	23,6472	23,6472	0,0000	0,0000	0,0000	-277,01
8	328,15	0,9853	0,0000	0,3939	0,2921	0,3140	-9,81

Mediante los resultados del balance presentado en la Tabla 24, es posible determinar la energía asociada a cada equipo del proceso, donde el cristalizador tiene una entalpía asociada de 0,00 [MJ/h], la centrífuga de 0,00 [MJ/h] y el secador de 9,29 [MJ/h]. De la misma forma que en el sistema anterior, el balance energético del cristalizador y la centrífuga es 0,00 [MJ/h]. Con respecto al primer equipo, el calor liberado al precipitar la sal es compensado por la energía asociada a la formación del hidrato, mientras que, en el segundo equipo ocurre un proceso de separación mecánica, por lo que no ocurre un intercambio de calor con el entorno. Finalmente, el secador presenta un valor positivo, considerablemente mayor que en el caso anterior, debido a la mayor temperatura de secado y, la cantidad de sal que precipita, generando que se requiera un mayor aporte energético al sistema para lograr la evaporación de los solventes asociados a la humedad del cristal.

Para el proceso de cristalización por drowning-out del sistema $C_2H_5OH+LiCl+H_2O$, el consumo energético del proceso fue de 9,29 [MJ/h], correspondiente en su totalidad a la etapa de secado, mientras que el consumo específico fue de 0,39 [MJ/kg $_{LiCl}$]. Estos valores son mayores que los obtenidos para el proceso de cristalización del sistema

anterior, esto debido a la mayor temperatura asociada al proceso de secado y a la mayor cantidad de solvente retenido en los cristales.

4.4.3. Diseño conceptual del sistema $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a $25^\circ C$

El diseño conceptual del proceso de cristalización por drowning-out del sistema $LiNO_3+H_2O+C_2H_5OH$ corresponde al último diseño propuesto en este estudio. Para su realización, se llevó a cabo un balance de masa y energía para cada una de las soluciones de estudio. A diferencia de los sistemas anteriores, en este sistema el diseño de cristalización por drowning-out se propone a partir de una solución ternaria. Esto se debe al cambio de fase de la sal en la solución, desde el trihidrato en el sistema binario hacia la forma anhidra en el sistema ternario [32], [36]. Si bien en el punto con 4,13% de etanol ocurre la coexistencia de ambas fases, la solubilidad de la sal tiende a disminuir a partir de este, por lo que dicho punto corresponde al punto de partida del proceso. Para el diseño conceptual se utilizó como supuesto la presencia solo de la fase anhidra en el sistema. En la Tabla 25 se presentan los resultados obtenidos considerando esta solución ternaria como punto de inicio.

Tabla 25: Cantidad de precipitado (P) y rendimiento (Y%) del diseño del proceso de cristalización por drowning-out $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$ a $25^\circ C$. Elaboración propia.

K_{ps}	X_0	a_w	$P_{calculado}$ (frac. molar)	P_{exp} (frac. molar)	P_{exp} (g/kg _{sol})	$w_{C_2H_5OH}$	Y%
5,7300	0,2832	0,3266	0,0008	0,0000	0,0000	4,13	0,00
		0,3398	0,0223	0,0185	69,1571	6,61	6,92
		0,3543	0,0149	0,0397	139,6022	11,94	13,96
		0,3583	0,1151	0,0797	273,2723	16,68	27,33
		0,3691	0,0895	0,0885	284,0651	23,66	28,41
		0,3738	0,0968	0,0964	297,0068	28,00	29,70
		0,3810	0,1220	0,0996	307,6088	33,01	30,76

De acuerdo con los datos presentados, la solución de mayor eficiencia corresponde a la con un porcentaje en masa de etanol de 33,01%, la cual precipita 307,61 [g/kg solvente] de LiNO_3 con un rendimiento de 30,76%. Al igual que en el sistema con LiCl , la mayor solubilidad de la sal genera que, al adicionar etanol, la disminución de la solubilidad sea más notoria. No obstante, pese a la mayor solubilidad del LiNO_3 en la solución ternaria de partida respecto a la solución binaria de compuesta por $\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$, el rendimiento no aumentó de manera drástica. Esto se debe a la alta solubilidad del LiNO_3 en etanol, la cual ronda los 24,0% y 24,7% [36], lo que favorece la solvatación de los iones y, en consecuencia, se refleja en un aumento tenue del rendimiento del proceso propuesto. En la Figura 53 se presenta una comparación entre la cantidad de precipitado (P) calculado mediante la ecuación (1) y los obtenidos a partir de los balances de masa.

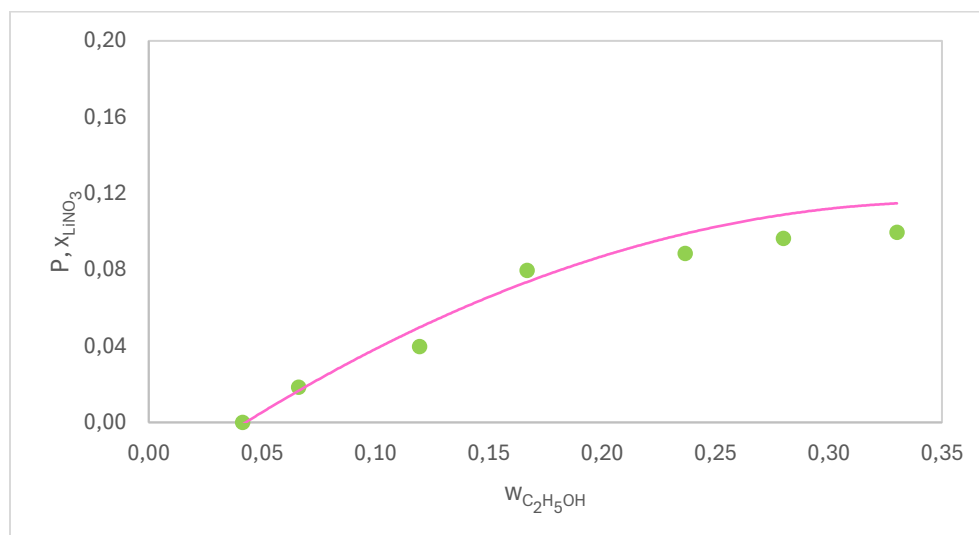


Figura 53: Cantidad de LiNO_3 precipitada para el sistema calculada mediante balances de masa (●) y mediante ecuación (1) (—) a 25°C. Elaboración propia.

Con respecto a la cantidad de precipitado (P), es posible observar que en este sistema los valores calculados se aproximan más a los obtenidos mediante los balances de masa, presentando algunas excepciones. A diferencia de los otros sistemas, no se presenta un comportamiento sistemático de subestimación de la cantidad de precipitado calcula mediante la ecuación (1), sino que las desviaciones se distribuyen de manera más pareja hacia ambos lados de los valores experimentales. Este comportamiento ocurrió únicamente en este sistema, lo que podría atribuirse a que, al iniciar el proceso en la

solución ternaria, las desviaciones de los cálculos podrían haberse reducido y no verse influidos de manera significativa por el supuesto de humedad de impregnación de las sales durante todo el proceso de cristalización, puesto que la disminución de la constante dieléctrica tiene menor impacto cuando ya hay etanol en el sistema, por lo que los cambios deberían ser más graduales.

El balance de masa y energía de la solución con mejor rendimiento se presenta en la Tabla 26. Para el secador se supuso una temperatura de operación de 80°C, tal como la empleada en el sistema con LiCl. En este rango el LiNO₃ cristaliza como sal anhidra, siendo la única fase sólida en equilibrio, según lo reportado por Campbell et al. [36], la cual se mantiene estable hasta los 100°C de acuerdo con lo reportado en el estudio.

Tabla 26: Balance de masa y energía para el proceso de cristalización por drowning-out para el sistema C₂H₅OH+LiNO₃+H₂O a 25°C. Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiNO ₃	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiNO₃}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,3719	0,0413	0,5868	-1028,42
2	298,15	43,1157	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-259,64
3	298,15	35,2906	24,7034	0,0991	0,0989	0,1019	-275,93
4	298,15	107,8252	0,0000	0,329	0,4054	0,2817	-1012,13
5	298,15	25,7327	24,7034	0,0132	0,0132	0,0136	-183,99
6	298,15	9,5579	0,0000	0,3305	0,3298	0,3397	-91,95
7	353,15	24,7034	24,7034	0,0000	0,0000	0,0000	-135,68
8	353,15	1,0293	0,0000	0,3305	0,3298	0,3397	-9,49

A partir del balance presentado, es posible obtener el balance de energía asociada a cada uno de los equipos del sistema, donde el cristalizador presenta un valor de 0,00 [MJ/h], 0,00 [MJ/h] para la centrífuga y 38,81 [MJ/h] para el secador. El balance energético del cristalizador presenta un valor nulo, al igual que en los sistemas anteriores, lo que indica que el calor liberado en la cristalización del LiNO₃ se compensa con las corrientes del equipo. Por su parte, la centrifugación corresponde a un proceso de separación

mecánica. El secador corresponde al equipo que posee el mayor requerimiento energético. Pese a suponer la misma temperatura de operación que en el proceso del sistema con LiCl, este mayor requerimiento se asocia principalmente a la evaporación del solvente, ya que, al ser mayor la masa de los cristales precipitados, mayor es la humedad asociada a su evaporación.

Para el proceso de cristalización por drowning-out del sistema $C_2H_5OH + LiNO_3 + H_2O$, el consumo energético del proceso fue de 38,81 [MJ/h], correspondiente en su totalidad a la etapa de secado, mientras que el consumo específico fue de 1,57 [MJ/kg_{LiNO₃}] siendo el valor más alto obtenido de los tres procesos. Este valor es mayor de los procesos de cristalización propuestos, pudiendo asociarse este mayor consumo a la mayor cantidad de solución retenida en los cristales con respecto al sistema con LiCl, mientras que con respecto al sistema con LiOH se debe, además, a la mayor temperatura de secado utilizada.

Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

A partir del primer objetivo específico, se concluyó que el efecto de la fracción másica de etanol sobre las propiedades del sistema depende de la naturaleza de la sal, las fases en equilibrio, la condición de saturación o insaturación del sistema, la temperatura y la propiedad a analizar. Con respecto a la solubilidad, se concluyó que el principal efecto del etanol corresponde a su disminución, con desviaciones relativas entre puntos consecutivos de 2,65% para el caso con LiOH, 4,96% para el caso con LiCl y 4,04% para el caso con LiNO₃, observándose que, a mayor solubilidad de la sal, mayor tiende a ser la disminución de esta propiedad a medida que aumenta la fracción másica de etanol. Sin embargo, deben considerarse excepciones que podrían presentarse cuando ocurren cambios de fase en el equilibrio, como en el sistema con LiNO₃. Con respecto a la presión de vapor del agua, fue posible concluir que su comportamiento responde a dos factores, la volatilidad del etanol y la disminución producida cuando el cosolvente participa en la solvatación de los iones, donde presenta un comportamiento al aumento de su valor hasta fracciones másicas del 0,40 aproximadamente, posterior a este punto su valor tiende a disminuir debido a la solvatación competitiva de los iones que ocurre entre las moléculas de agua y etanol. Para el caso de la densidad, se concluyó que el efecto del etanol se presenta como un efecto combinado de su aporte intrínseco al valor de la densidad del sistema a medida que aumenta su fracción másica y por la disminución de la cantidad de sal disuelta con su aumento en el sistema. Con respecto al efecto de la temperatura, fue posible concluir que la fracción másica de etanol presenta mayor influencia en la variación de la densidad de los sistemas insaturados, alcanzando una influencia de aproximadamente un 208% mayor en el sistema con LiOH, un 465% para el sistema con LiCl y un 470% para el sistema con LiNO₃.

A partir del segundo objetivo específico propuesto, fue posible concluir que las propiedades del anión determinan a nivel molecular el comportamiento de las propiedades macroscópicas del sistema. Con respecto a la solubilidad, es posible concluir que la energía reticular de la sal determina la intensidad requerida por los iones para la solvatación, donde a mayor energía reticular, mayor es la energía asociada a la

solvatación y menor es la solubilidad que presenta la sal en el sistema. Respecto a la presión de vapor del agua, se concluyó que la cantidad de moles presentes, determinada por la solubilidad y masa molar de la sal, determina el comportamiento de esta propiedad. Para el caso de la densidad, se concluyó que, en los sistemas saturados, el factor con mayor influencia corresponde a la cantidad de sal disuelta, mientras que para los sistemas insaturados, se concluyó que, la masa molar del anión resulta más determinante, ya que, a igual concentración, el anión de mayor masa molar aporta una mayor cantidad de masa por mol de sal disuelta.

A partir del tercer objetivo específico, fue posible concluir que la precisión de los modelos depende de la naturaleza de la sal, su afinidad con los solventes y la molalidad de la solución. Con respecto al modelo modificado de Pitzer, se concluyó que las mayores desviaciones se presentan a altas fracciones másicas del cosolvente (superiores a 0,40), debido a las interacciones de largo alcance y a la formación de pares iónicos. Respecto a la regla de Othmer, fue posible concluir que para los sistemas saturados permite describir la densidad sin presentar sesgos sistemáticos. Para el caso de los sistemas insaturados, con el aumento de la temperatura del sistema, el modelo tiende a sobreestimar la propiedad calculada, presentando desviaciones relativas de aproximadamente -3% para el sistema con LiOH, -1,8% para el sistema con LiCl y $\pm 1,8\%$ para el sistema con LiNO₃, siendo para el caso de este último menos significativo el sesgo de estimación producto de la menor cantidad de datos experimentales a modelar.

A partir del cuarto objetivo específico, se concluyó que el rendimiento del proceso de cristalización por drowning-out no depende únicamente de la solubilidad de la sal, sino de la magnitud del cambio de solubilidad que el cosolvente es capaz de inducir, obteniendo valores de 8,06% para el caso con LiOH, 25,34% para el caso con LiCl y 30,76% para el caso con LiNO₃, alcanzado en todos los sistemas la máxima eficiencia alrededor de una fracción másica de etanol de aproximadamente 0,30. También, el cálculo de la cantidad de precipitado a partir del modelo modificado de Pitzer se ve directamente afectado por las desviaciones del ajuste respecto de la solubilidad, generando una subestimación en la cantidad de precipitado en la mayoría de los casos, presentándose principalmente en los sistemas donde la sal cristaliza hidratada. Además,

se concluyó que la etapa de secado concentra el mayor requerimiento energético del proceso, correspondiendo a la única etapa que requiere un aporte externo de energía, presentándose valores de 2,28 [MJ/h], 9,29 [MJ/h] y 38,81 [MJ/h] para los secadores del proceso con LiOH, LiCl y LiNO₃, respectivamente. A partir del requerimiento energético del sistema, se obtuvieron los consumos específicos de energía requeridos para la obtención de cada sal, presentándose valores de 0,19 [MJ/kg_{LiOH}], 0,39 [MJ/kg_{LiCl}] y 1,57 [MJ/kg_{LiNO₃}], para el proceso con LiOH, LiCl y LiNO₃, respectivamente.

5.2. Recomendaciones

Como recomendaciones para trabajos futuros se presentan a continuación:

1. Analizar el efecto del pH y de la conductividad iónica en sistemas con solventes mixtos, lo que permitiría ampliar el campo de estudio para el diseño de procesos de cristalización por drowning-out.
2. Realizar la caracterización de la fase sólida mediante difracción de rayos X, con el fin de identificar qué fases de las sales se encuentran en equilibrio a las diferentes fracciones de etanol del sistema, permitiendo validar la información sobre estas en bibliografía.
3. Realizar la modelación de un mismo sistema mediante más de un modelo termodinámico y comparar sus resultados con los datos obtenidos experimentalmente, para así evaluar qué modelo se ajusta con menores desviaciones al estudio de sistemas electrolíticos complejos.
4. Comprobar experimentalmente la cantidad de sal precipitada calculada mediante ecuación (1), la cual relaciona los resultados de la modelación realizada mediante modelo modificado de Pitzer [53], lo que permitiría validar los rendimientos calculados a partir de datos experimentales, además, de compararlos con la modelación.
5. Considerar más de una sal disuelta en los sistemas con mezclas de solventes, con el fin de estudiar este tipo de procesos en soluciones más complejas y corroborar así su aplicabilidad en salmueras de litio.
6. Análisis técnico-económico de la etapa de recuperación de etanol, considerando una etapa de destilación en el proceso de cristalización.

Referencias

- [1] G. Gutierrez and D. Ruiz-Leon, "Lithium in Chile: present status and future outlook," Aug. 29, 2024, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d4ma00625a.
- [2] "Litio: Situación actual y desafíos Centro de Estudios y Documentación Mineros-CEMS," 2024.
- [3] Sociedad Nacional de Minería, "Litio: Situación actual y desafíos Centro de Estudios y Documentación Mineros-CEMS," 2024.
- [4] U. Geological Survey, "Mineral Commodity Summaries 2026," 2026.
- [5] Comisión Chilena del Cobre, "Mercado del Litio Proyección 2025-2026," Aug. 2025.
- [6] Goldman Sachs Research, "Global lithium market outlook: Lithium carbonate price forecasts 2025–2028," New York, NY, USA.
- [7] Morgan Stanley Research, "Lithium sector update: Supply, demand and price projections 2025–2030," New York, NY, USA.
- [8] SQM S.A., "Elementos de Análisis Económico del acuerdo Codelco-SQM para el Salar de Atacama," Santiago, Chile, 2024.
- [9] D. Jimenez and M. Saez, "Agregación de valor en la producción de compuestos de litio en la región del triángulo del litio," 2022.
- [10] Rumbo Minero, "El informe del USGS indica que el consumo mundial de litio en 2024 alcanzó las 220,000 toneladas, lo que representa un incremento del 29 % en comparación con las 170,000 toneladas registradas en 2023."
- [11] M. E. Taboada, T. A. Graber, L. A. Cisternas, Y. S. Cheng, and K. M. Ng, "Process design for drowning-out crystallization of lithium hydroxide monohydrate," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 85, no. 9 A, pp. 1325–1330, 2007, doi: 10.1205/cherd06251.
- [12] SQM, "Sustainability of lithium production in Chile," 2020.

- [13] I. Energy Agency, "Global Critical Minerals Outlook 2024," 2024. [Online]. Available: www.iea.org
- [14] J. A. Lovera, A. P. Padilla, and H. R. Galleguillos, "Correlation of the solubilities of alkali chlorides in mixed solvents: Polyethylene glycolH₂O and EthanolH₂O," *CALPHAD*, vol. 38, pp. 35–42, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.calphad.2012.03.002.
- [15] T. A. Graber, J. W. Morales, P. A. Robles, H. R. Galleguillos, and M. E. Taboada, "Behavior of LiOH·H₂O crystals obtained by evaporation and by drowning out," *Crystal Research and Technology*, vol. 43, no. 6, pp. 616–625, Jun. 2008, doi: 10.1002/crat.200711110.
- [16] R. González, Y. Barrueto, and Y. P. Jiménez, "Thermodynamic Modeling of the Drowning-Out Crystallization Process for LiOH and CHLiO₂," *Metals (Basel)*, vol. 14, no. 1, 2024, doi: 10.3390/met14010078.
- [17] L. Lemmens *et al.*, "Solubility and antisolvent crystallization of lithium hydroxide monohydrate in various organic solvents," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Mar. 2026, doi: 10.1039/d5cp04491j.
- [18] M. E. Taboada, D. M. Véliz, H. B. Galleguillos, and T. A. Graber, "Solubility, density, viscosity, electrical conductivity, and refractive index of saturated solutions of lithium hydroxide in water + ethanol," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, no. 1, pp. 187–190, Jan. 2005, doi: 10.1021/je0497449.
- [19] A. C. Galvão, Y. P. Jiménez, F. J. Justel, W. S. Robazza, and F. S. Donatti, "Salting-out precipitation of NaCl, KCl and NH₄Cl in mixtures of water and methanol described by the modified Pitzer model," *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 150, 2020, doi: 10.1016/j.jct.2020.106202.
- [20] R. A. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions: Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes," *Butterworths Scientific Publication*, vol. 2, 1959.
- [21] J. M. Schall and A. S. Myerson, *Handbook of industrial crystallization*. Cambridge University Press, 2019.

- [22] M. E. Taboada, H. R. Galleguillos, T. A. Graber, and J. Álvarez-Benedí, "Density, viscosity, refractive index and electrical conductivity of saturated solutions of the lithium hydroxide + ethanol + water system at 298.15 K, and thermodynamic description of the solid-liquid equilibrium," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 235, no. 1, 2005, doi: 10.1016/j.fluid.2005.05.022.
- [23] K. S. Pitzer, "Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations," Berkeley, California, May 1972.
- [24] G. Kambarova, U. Nazarbek, S. Nazarbekova, P. Abdurazova, and Y. Raiymbekov, "The Nature of Processes Affecting the Solubility, Viscosity, and Density Characteristics of Aqueous Electrolyte Systems," *Journal of Multidisciplinary Applied Natural Science*, vol. 5, no. 3, pp. 744–762, Sep. 2025, doi: 10.47352/jmans.2774-3047.281.
- [25] B. S. Krumgalz, R. Pogorelsky, and K. S. Pitzer, "Volumetric properties of single aqueous electrolytes from zero to saturation concentration at 298.15 °K represented by pitzer's ion-interaction equations," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 25, no. 2, pp. 663–689, 1996, doi: 10.1063/1.555981.
- [26] D. F. Othmer, "Correlating Vapor Pressure and Latent Heat Data A NEW PLOT."
- [27] F. J. Justel, G. Villca, and Y. P. Jimenez, "Measurement and modelling of water activity, density, sound velocity, refractive index and viscosity of the Na₂MoO₄ + poly(ethylene glycol) + H₂O system in the temperature range from 313.15 to 333.15 K," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 518, p. 112628, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.FLUID.2020.112628.
- [28] F. Hernández-Luis, H. R. Galleguillos, T. A. Graber, and M. E. Taboada, "Activity coefficients of LiCl in ethanol - Water mixtures at 298.15 K," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 6, pp. 2056–2062, Mar. 2008, doi: 10.1021/ie070704i.
- [29] A. Fuentes, "Modelamiento termoquímico y de la especiación iónica del sistema electrolítico cuso₄ - h₂so₄ - h₂o en el rango de temperatura 0 - 100 °C," Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, 2022.

- [30] G. Villca, F. J. Justel, and Y. P. Jimenez, "Water activity, density, sound velocity, refractive index and viscosity of the $\{(NH_4)_6Mo_7O_{24} + \text{poly(ethylene glycol)} + H_2O\}$ system in the temperature range from 313.15 to 333.15 K: Experiment and modelling," *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 142, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jct.2019.105986.
- [31] W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno, "CRC Handbook of Chemistry and Physics 97 th Edition."
- [32] W. F. Linke, *Solubilities: Inorganic and Metal-Organic Compounds*, Fourth Edition., vol. Volume II. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1958.
- [33] M. Li, D. Constantinescu, L. Wang, A. Mohs, and J. Gmehling, "Solubilities of NaCl, KCl, LiCl, and LiBr in methanol, ethanol, acetone, and mixed solvents and correlation using the liquac model," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 10, pp. 4981–4988, May 2010, doi: 10.1021/ie100027c.
- [34] J. Eysseltová and V. T. Orlova, "IUPAC-NIST solubility data series. 89. Alkali metal nitrates. Part 1. Lithium nitrate," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 39, no. 3, Jul. 2010, doi: 10.1063/1.3437029.
- [35] C. Luo, Q. Su, and W. Mi, "Thermophysical properties and application of $LiNO_3$ -H₂O working fluid," in *International Journal of Refrigeration*, Sep. 2013, pp. 1689–1700. doi: 10.1016/j.ijrefrig.2013.04.018.
- [36] A. N. Campbell and R. A. Bailey, "The system lithium nitrate-ethanol-water and its component binary systems," *Can. J. Chem.*, pp. 518–536, 1958, doi: 10.1139/v58-074.
- [37] H. 1 Britt, J. F. Boston, and L. B. Evans, "Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems," 1982.
- [38] Y.-T. Wu, D.-Q. Lin, Z.-Q. Zhu, and L.-H. Mei, "Prediction of liquid-liquid equilibria of polymer-salt aqueous two-phase systems by a modified Pitzer's virial equation," ELSEVIER, 1996.

- [39] X. Xu, C. He, J. A. W. Elliott, and L. Xia, "Solid–liquid equilibria in the LiOH–ethanol–water system: Solubility measurements and thermodynamic modeling," *AIChE Journal*, 2026, doi: 10.1002/aic.70425.
- [40] C. Monnin, M. Dubois, N. Papaiconomou, and J. P. Simonin, "Thermodynamics of the LiCl + H₂O system," 2002, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/je0200618.
- [41] J. T. Safarov, "Vapor pressures of lithium bromide or lithium chloride and ethanol solutions," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 243, no. 1–2, pp. 38–44, May 2006, doi: 10.1016/j.fluid.2006.02.012.
- [42] J. P. Simmons, H. Freimuth, and H. Russell, "The Systems Lithium Chloride-Water-Ethyl Alcohol and Lithium Bromide-Water-Ethyl Alcohol," UTC, 1936. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [43] M. Allan and L. J. Mauer, "Dataset of water activity measurements of alcohol:water solutions using a Tunable Diode Laser," *Data Brief*, vol. 12, pp. 364–369, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.dib.2017.04.017.
- [44] R. A. Bailey, "Equilibrium studies in the system lithium nitrate - ethanol - water," May 1957.
- [45] G. D. Parfitt and A. L. Smith, "Conductance of Silver, Potassium and Lithium Nitrates in Ethanol-Water Mixtures," 1963.
- [46] M. Claros, M. E. Taboada, H. Galleguillos, and Y. Jimenez, "Physicochemical Properties of CuSO₄ + PEG 4000 + H₂O Solutions at Different Temperatures," *Int. J. Thermophys.*, vol. 37, pp. 81–99, Jun. 2016.
- [47] C. Luo, Q. Su, and W. Mi, "Solubilities, vapor pressures, densities, viscosities, and specific heat capacities of the LiNO₃/H₂O binary system," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, no. 3, pp. 625–633, Mar. 2013, doi: 10.1021/je301084m.
- [48] S. Verevkin, J. Safarov, E. Bich, E. Hassel, and A. Heintz, "Study of vapour pressure of lithium nitrate solutions in ethanol," *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 38, no. 5, pp. 611–616, May 2006, doi: 10.1016/j.jct.2005.07.015.

- [49] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. Gomes de Azevedo, *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*, Tercera Edición. Pearson Educación S.A., 2000.
- [50] A. C. Galvão, Y. P. Jiménez, F. J. Justel, W. S. Robazza, and J. V. T. Feyh, "Modeling of the solid-liquid equilibrium of NaCl, KCl and NH₄Cl in mixtures of water and ethanol by the modified Pitzer model," *J. Mol. Liq.*, vol. 322, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114968.
- [51] K. S. Pitzer, B. Raton, A. Arbor, and B. London, "Activity Coefficients in Electrolyte Solutions 2nd Edition."
- [52] C. Monnin and M. Dubois, "Thermodynamics of the LiOH+H₂O system," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, no. 4, pp. 1109–1113, 2005, doi: 10.1021/je0495482i.
- [53] Y. T. Wu, D. Q. Lin, Z. Q. Zhu, and L. H. Mei, "Prediction of liquid-liquid equilibria of polymer-salt aqueous two-phase systems by a modified Pitzer's virial equation," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 124, no. 1–2, 1996, doi: 10.1016/s0378-3812(96)03066-x.
- [54] F. J. Rendón Hernández and J. L. Gutiérrez Díaz, "Destilación y Equilibrio L-V: Aplicación de la Ley de Raoult Modificada y Modelos de Coeficientes de Actividad," *Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar*, vol. 9, no. 6, pp. 8830–8847, Jan. 2026, doi: 10.37811/cl_rcm.v9i6.21993.
- [55] M. Claros, M. E. Taboada, H. R. Galleguillos, and Y. P. Jimenez, "Physicochemical Properties of CuSO₄ + PEG 4000 + H₂O Solutions at Different Temperatures," *Int. J. Thermophys.*, vol. 37, no. 8, Aug. 2016, doi: 10.1007/s10765-016-2089-2.
- [56] F. J. Justel, M. Claros, and M. E. Taboada, "Solubilities and physical properties of saturated solutions in the copper sulfate + sulfuric acid + seawater system at different temperatures," in *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2015. doi: 10.1590/0104-6632.20150323s000003393.
- [57] F. J. Justel, M. E. Taboada, and Y. P. Jiménez, "Solid-Liquid Equilibrium and Copper Sulfate Crystallization Process Design from a Sulfuric-Acid-Seawater System in the

- Temperature Range from 293.15 to 333.15 K,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 15, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.6b04925.
- [58] F. J. Justel, M. E. Taboada, Y. P. Jiménez, and T. A. Graber, “Process Design to Obtain Copper Sulfate Crystals Using Solid–Liquid Equilibrium of Copper Sulfate–Sulfuric Acid–Seawater,” *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 7, no. 1, pp. 192–202, Mar. 2021, doi: 10.1007/s40831-020-00334-y.
- [59] J. Pátek and J. Klomfar, “Thermodynamic properties of the LiCl-H₂O system at vapor-liquid equilibrium from 273 K to 400 K,” *International Journal of Refrigeration*, vol. 31, no. 2, pp. 287–303, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2007.05.003.
- [60] N. Xin, Y. Sun, M. He, C. J. Radke, and J. M. Prausnitz, “Solubilities of six lithium salts in five non-aqueous solvents and in a few of their binary mixtures,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 461, pp. 1–7, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.fluid.2017.12.034.
- [61] H. Ohtaki and T. Radnai, “Structure and Dynamics of Hydrated Ions,” 1993.
- [62] H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, and L. Glasser, “Relationships among ionic lattice energies, molecular (formula unit) volumes, and thermochemical radii,” *Inorg. Chem.*, vol. 38, no. 16, pp. 3609–3620, 1999, doi: 10.1021/ic9812961.
- [63] Yizhak Marcus, “Ionic Radii in Aqueous Solutions,” *Chem. Rev.*, pp. 1475–1498, 1988.
- [64] Y. Marcus, “Electrostriction in electrolyte solutions,” Apr. 13, 2011, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/cr100130d.
- [65] Y. Marcus and G. Hefter, “Standard partial molar volumes of electrolytes and ions in nonaqueous solvents,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 7, pp. 3405–3452, Jul. 2004, doi: 10.1021/cr030047d.
- [66] J. O. Wear, C. V McNully, and E. S. Amis, “A study of transference and solvation phenomena - III lithium chloride in water-ethanol and ethanol solvents,” Pergamon Press Ltd, 1961.

- [67] M. Kubota, S. Matsumoto, H. Matsuda, H. Y. Huang, Z. H. He, and X. X. Yang, "Chemical heat storage with $\text{LiOH}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ reaction for low-temperature heat below 373 K," in *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publications Ltd, 2014, pp. 757–760. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.953-954.757.
- [68] P. J. Masset, "Thermogravimetric study of the dehydration reaction of $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 96, no. 2, pp. 439–441, May 2009, doi: 10.1007/s10973-008-9399-y.

Capítulo 6: Anexos

Anexo 1: Sistema saturado C₂H₅OH+LiOH+H₂O

Tabla 27A: Solubilidad en fracción molar y molalidad de las muestras del sistema saturado C₂H₅OH+LiOH+H₂O

N° de Muestra	x LiOH	x H ₂ O	x C ₂ H ₅ OH	Molalidad [m]	Densidad [g/cm ³]	a_w
1	0,0808	0,9192	0,0000	4,8816	1,1122	0,8424
2	0,0551	0,9078	0,0370	3,0531	1,0658	0,8694
3	0,0524	0,8898	0,0578	2,8034	1,0456	0,8788
4	0,0467	0,8487	0,1045	2,3230	1,0095	0,8847
5	0,0354	0,7724	0,1921	1,5568	0,9601	0,8888
6	0,0282	0,7065	0,2652	1,1320	0,9304	0,8879
7	0,0247	0,6679	0,3074	0,9445	0,9153	0,8858
8	0,0218	0,6246	0,3536	0,7901	0,9012	0,8833
9	0,0195	0,5762	0,4043	0,6740	0,8871	0,8776
10	0,0169	0,5221	0,4610	0,5521	0,8727	0,8708

Anexo 2: Sistema insaturado C₂H₅OH+LiOH+H₂O

Tabla 28A: Fracción molar y molalidad de las muestras del sistema insaturado C₂H₅OH+LiOH+H₂O

N° de Muestra	x LiOH	x H ₂ O	x C ₂ H ₅ OH	Molalidad [m]	Densidad [g/cm ³]		
					25°C	35°C	45°C
1	0,0713	0,9066	0,0221	4,1077	1,0782	1,0734	1,0688
2	0,0628	0,8921	0,0451	3,4603	1,0585	1,0531	1,0484
3	0,0555	0,8752	0,0693	2,9249	1,0401	1,0340	1,0297
4	0,0491	0,8560	0,0949	2,4809	1,0218	1,0159	1,0099
5	0,0436	0,8344	0,1220	2,1091	1,0049	0,9986	0,9919
6	0,0387	0,8103	0,1509	1,7969	0,9887	0,9816	0,9747

7	0,0345	0,7835	0,1821	1,5325	0,9728	0,9655	0,9583
8	0,0308	0,7539	0,2153	1,3103	0,9575	0,9499	0,9426
9	0,0276	0,7211	0,2513	1,1223	0,9429	0,9348	0,9269
10	0,0247	0,6849	0,2904	0,9617	0,9286	0,9202	0,9122
11	0,0222	0,6448	0,3329	0,8248	0,9145	0,9059	0,8978
12	0,0200	0,6004	0,3796	0,7078	0,9004	0,8919	0,8835
13	0,0181	0,5511	0,4308	0,6080	0,8872	0,8786	0,8697
14	0,0164	0,4961	0,4875	0,5226	0,8729	0,8646	0,8551
15	0,0149	0,4345	0,5506	0,4493	0,8590	0,8506	0,8406
16	0,0136	0,3654	0,6210	0,3864	0,8451	0,8366	0,8265

Anexo 3: Sistema saturado C₂H₅OH+LiCl+H₂O

Tabla 29A: Solubilidad en fracción molar y molalidad de las muestras del sistema saturado C₂H₅OH+LiCl+H₂O

N° de Muestra	x LiCl	x H ₂ O	x C ₂ H ₅ OH	Molalidad [m]	Densidad [g/cm ³]	a_w
1	0,2817	0,7183	0,0000	21,7737	1,2953	0,1125
2	0,2456	0,6588	0,0956	15,0931	1,1430	0,2279
3	0,2081	0,6137	0,1782	10,7994	1,0622	0,2361
4	0,2059	0,5856	0,2085	10,2143	1,0372	0,2384
5	0,2114	0,4732	0,3154	9,1696	0,9855	0,2358
6	0,2039	0,4374	0,3588	8,3542	0,9578	0,2235
7	0,1681	0,4380	0,3939	6,4562	0,9312	0,1897

Anexo 4: Sistema insaturado C₂H₅OH+LiCl+H₂O

Tabla 30A: Fracción molar y molalidad de las muestras del sistema insaturado
C₂H₅OH+LiCl+H₂O

N° de Muestra	x LiCl	x H ₂ O	x C ₂ H ₅ OH	Molalidad [m]	Densidad [g/cm ³]		
					25°C	35°C	45°C
1	0,2177	0,7562	0,0261	14,6802	1,2263	1,2213	1,2195
2	0,2143	0,7320	0,0537	13,6799	1,2026	1,1982	1,1975
3	0,2108	0,7062	0,0830	12,7419	1,1793	1,1743	1,1733
4	0,2071	0,6789	0,1140	11,8440	1,1548	1,1503	1,1496
5	0,2031	0,6499	0,1470	10,9900	1,1308	1,1262	1,1254
6	0,1988	0,6188	0,1824	10,1709	1,1078	1,1022	1,1007
7	0,1943	0,5858	0,2199	3,3931	1,0843	1,0796	1,0782
8	0,1895	0,5504	0,2601	8,6534	1,0621	1,0613	1,0553
9	0,1844	0,5128	0,3029	7,9501	1,0400	1,0348	1,0327
10	0,1788	0,4720	0,3491	7,2739	1,0206	1,0133	1,0080
11	0,1728	0,4281	0,3991	6,6208	0,9977	1,9923	0,9899
12	0,1664	0,3807	0,4529	6,0009	0,9792	0,9720	0,9665
13	0,1593	0,3293	0,5114	5,4033	0,9588	0,9521	0,9467
14	0,1517	0,2733	0,5751	4,8275	0,9390	0,9320	0,9254
15	0,1433	0,2120	0,6446	4,2754	0,9192	0,9123	0,9054
16	0,1283	0,1826	0,6891	3,6614	0,9019	0,8929	0,8865

Anexo 5: Sistema saturado C₂H₅OH+LiNO₃+H₂O

Tabla 31A: Solubilidad en fracción molar y molalidad de las muestras del sistema saturado C₂H₅OH+LiNO₃+H₂O

N° de Muestra	x LiNO ₃	x H ₂ O	x C ₂ H ₅ OH	Molalidad [m]	Densidad [g/cm ³]	<i>a_w</i>
1	0,1719	0,8281	0,0000	11,5213	1,3407	0,4452
2	0,2832	0,6870	0,0298	20,5927	1,3912	0,3266

3	0,2673	0,6854	0,0473	18,3987	1,3523	0,3398
4	0,2522	0,6616	0,0862	15,8674	1,2476	0,3543
5	0,2033	0,6823	0,1143	11,5799	1,2049	0,3583
6	0,1926	0,6405	0,1670	10,0132	1,1272	0,3691
7	0,1794	0,6217	0,1989	8,8084	1,0953	0,3738
8	0,1620	0,6024	0,2356	7,4621	1,0520	0,3810

Anexo 6: Sistema insaturado $C_2H_5OH+LiNO_3+H_2O$

Tabla 32A: Fracción molar y molalidad de las muestras del sistema insaturado



N° de Muestra	x $LiNO_3$	x H_2O	x C_2H_5OH	Molalidad [m]	Densidad [g/cm ³]		
					25°C	35°C	45°C
1	0,2218	0,7454	0,0328	14,8448	1,3033	1,2963	1,2891
2	0,2035	0,7309	0,0656	12,5673	1,2431	1,2359	1,2292
3	0,1852	0,7165	0,0984	10,6175	1,2214	1,2139	1,2071
4	0,1669	0,7021	0,1311	8,9292	1,1743	1,1667	1,1599
5	0,1486	0,6877	0,1638	7,4531	1,1382	1,1305	1,1235
6	0,1303	0,6732	0,1965	6,1517	1,0904	1,0825	1,0756
7	0,1121	0,6588	0,2291	4,9972	1,0595	1,0517	1,0444
8	0,0938	0,6445	0,2617	3,9646	1,0204	1,0121	1,0046
9	0,0756	0,6302	0,2942	3,0363	0,9901	0,9820	0,9742
10	0,0574	0,6158	0,3268	2,1963	0,9648	0,9565	0,9485
11	0,0392	0,6015	0,3593	1,4331	0,9366	0,9280	0,9197

Anexo 7: Balances de masas y energía para el proceso de cristalización por drowning-out para el sistema saturado $C_2H_5OH+LiOH+H_2O$ a 25°C, para las diferentes fracciones másicas de etanol.

Tabla 33A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,0881.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiOH·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiOH(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,8953	0,0000	0,1047	-1642,70
2	298,15	9,6563	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-58,15
3	298,15	9,1457	6,4020	0,2532	0,0264	0,0204	-163,31
4	298,15	100,5106	0,0000	0,8405	0,0936	0,0659	-1537,54
5	298,15	6,6688	6,4020	0,0338	0,0035	0,0027	-125,26
6	298,15	2,4770	0,0000	0,8439	0,0880	0,0681	-38,06
7	313,15	6,4020	6,4020	0,0000	0,0000	0,0000	-120,43
8	313,15	0,2668	0,0000	0,8439	0,0880	0,0681	-3,52

Tabla 34A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,1335.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiOH·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiOH(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,8953	0,0000	0,1047	-1642,70
2	298,15	15,4018	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-92,75
3	298,15	10,4526	7,3168	0,2411	0,0400	0,0189	-185,16
4	298,15	104,9492	0,0000	0,7993	0,1426	0,0581	-1550,29
5	298,15	7,6217	7,3168	0,0322	0,0053	0,0025	-143,01
6	298,15	2,8309	0,0000	0,8038	0,1333	0,0629	-42,15
7	313,15	7,3168	7,3168	0,000	0,0000	0,0000	-137,64
8	313,15	0,3049	0,0000	0,8038	0,1333	0,0629	-3,89

Tabla 35A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,2269.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiOH·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiOH(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,8953	0,0000	0,1047	-1642,70
2	298,15	29,3513	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-176,75
3	298,15	13,0094	9,1066	0,2162	0,0680	0,0158	-226,65
4	298,15	116,3419	0,0000	0,7120	0,2444	0,0435	-1592,81
5	298,15	9,4860	9,1066	0,0288	0,0091	0,0021	-177,62
6	298,15	3,5234	0,0000	0,7206	0,2267	0,0527	-49,03
7	313,15	9,1066	9,1066	0,0000	0,0000	0,0000	-171,30
8	313,15	0,3794	0,0000	0,7206	0,2267	0,0527	-4,52

Tabla 36A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,3748.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiOH·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiOH(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,8953	0,0000	0,1047	-1642,70
2	298,15	59,9502	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-361,02
3	298,15	17,2044	12,0431	0,1769	0,1123	0,0108	-291,75
4	298,15	142,7458	0,0000	0,5701	0,4060	0,0239	-1711,97
5	298,15	12,5449	12,0431	0,0236	0,0150	0,0014	-234,12
6	298,15	4,6595	0,0000	0,5896	0,3744	0,0359	-57,63
7	313,15	12,0431	12,0431	0,0000	0,0000	0,0000	-226,54
8	313,15	0,5018	0,0000	0,5896	0,3744	0,0359	-5,30

Tabla 37A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,4769.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiOH·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiOH(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,8953	0,0000	0,1047	-1642,70
2	298,15	91,1579	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-548,96
3	298,15	19,5944	13,7161	0,1492	0,1429	0,0079	-326,08
4	298,15	171,5635	0,0000	0,4710	0,5145	0,0145	-1865,58
5	298,15	14,2876	13,7161	0,0199	0,0191	0,011	-266,04
6	298,15	5,3068	0,0000	0,4972	0,4764	0,0264	-60,04
7	313,15	13,7161	13,7161	0,0000	0,0000	0,0000	-258,01
8	313,15	0,5715	0,0000	0,4972	0,4764	0,0264	-5,50

Tabla 38A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,5287.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiOH·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiOH(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,8953	0,0000	0,1047	-1642,70
2	298,15	112,1702	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-675,49
3	298,15	20,6646	14,4652	0,1349	0,1584	0,0066	-340,58
4	298,15	191,5056	0,000	0,4211	0,5680	0,0108	-1977,61
5	298,15	15,0679	14,4652	0,0180	0,0211	0,0009	-280,25
6	298,15	5,5967	0,0000	0,4497	0,5282	0,0221	-60,33
7	313,15	14,4652	14,4652	0,0000	0,0000	0,0000	-272,11
8	313,15	0,6027	0,0000	0,4497	0,5282	0,0221	-5,52

Tabla 39A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,5805.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiOH·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiOH(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,8953	0,0000	0,1047	-1642,70
2	298,15	138,3639	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-833,23
3	298,15	21,5530	15,0871	0,1205	0,1740	0,0056	-351,80
4	298,15	216,8110	0,0000	0,3717	0,6202	0,0080	-2124,13
5	298,15	15,7157	15,0871	0,0161	0,0232	0,0007	-291,96
6	298,15	5,8373	0,0000	0,4015	0,5799	0,0186	-59,84
7	313,15	15,0871	15,0871	0,0000	0,0000	0,0000	-283,80
8	313,15	0,6286	0,0000	0,4015	0,5799	0,0186	-5,47

Tabla 40A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,6319.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiOH·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiOH(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,8953	0,0000	0,1047	-1642,70
2	298,15	171,6699	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-1033,80
3	298,15	22,2254	15,5578	0,1059	0,1894	0,0048	-359,31
4	298,15	249,4444	0,0000	0,3234	0,6706	0,0059	-2317,19
5	298,15	16,2061	15,5578	0,0141	0,0253	0,0006	-300,74
6	298,15	6,0194	0,0000	0,3528	0,6313	0,0159	-58,57
7	313,15	15,5578	15,5578	0,0000	0,0000	0,0000	-292,66
8	313,15	0,6482	0,0000	0,3528	0,6313	0,0159	-5,35

Tabla 41A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,6840.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiOH·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiOH_(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,8953	0,0000	0,1047	-1642,70
2	298,15	216,4492	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-1303,46
3	298,15	22,9354	16,0548	0,0911	0,2050	0,0039	-367,15
4	298,15	293,5138	0,0000	0,2752	0,7207	0,0041	-2579,01
5	298,15	16,7237	16,0548	0,0121	0,0273	0,0005	-309,99
6	298,15	6,2117	0,0000	0,3036	0,6833	0,0130	-57,16
7	313,15	16,0548	16,0548	0,0000	0,0000	0,0000	-302,01
8	313,15	0,6689	0,0000	0,3036	0,6833	0,0130	-5,22

Anexo 8: Balances de masas y energía para el proceso de cristalización por drowning-out para el sistema saturado C₂H₅OH+LiCl+H₂O a 25°C, para las diferentes fracciones másicas de etanol.

Tabla 42A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,1650.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiCl·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiCl_(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,5200	0,0000	0,4800	-1325,73
2	298,15	19,7604	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-119,00
3	298,15	18,2819	12,7974	0,1335	0,0495	0,1171	-220,71
4	298,15	101,4784	0,0000	0,4510	0,1856	0,3634	-1224,01
5	298,15	13,3306	12,7974	0,0178	0,0066	0,0156	-160,70
6	298,15	4,9514	0,0000	0,4450	0,1648	0,3902	-60,02
7	328,15	12,7974	12,7974	0,0000	0,0000	0,0000	-149,91
8	328,15	0,5332	0,0000	0,4450	0,1648	0,3902	-5,75

Tabla 43A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,2923.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiCl·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiCl_(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,5200	0,0000	0,4800	-1325,73
2	298,15	41,3120	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-248,78
3	298,15	33,7817	23,6472	0,1182	0,0876	0,0942	-399,32
4	298,15	107,5302	0,0000	0,3813	0,3563	0,2624	-1175,18
5	298,15	24,6325	23,6472	0,0158	0,0117	0,0126	-296,11
6	298,15	9,1492	0,0000	0,3939	0,2921	0,3140	-103,22
7	328,15	23,6472	23,6472	0,0000	0,0000	0,0000	-277,01
8	328,15	0,9853	0,0000	0,3939	0,2921	0,3140	-9,81

Tabla 44A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,3326.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiCl·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiCl_(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,5200	0,0000	0,4800	-1325,73
2	298,15	49,8394	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-300,13
3	298,15	36,1989	25,3392	0,1097	0,0997	0,0906	-424,29
4	298,15	113,6405	0,0000	0,3566	0,4064	0,2370	-1201,57
5	298,15	26,3950	25,3392	0,0146	0,0133	0,0121	-316,94
6	298,15	9,8039	0,0000	0,3656	0,3323	0,3022	-107,35
7	328,15	25,3392	25,3392	0,0000	0,0000	0,0000	-296,83
8	328,15	1,0558	0,0000	0,3656	0,3323	0,3022	-10,19

Tabla 45A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,4538.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiCl·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiCl_(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,5200	0,0000	0,4800	-1325,73
2	298,15	83,0922	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-500,38
3	298,15	40,7287	28,5101	0,0800	0,1360	0,0840	-464,29
4	298,15	142,3635	0,0000	0,2832	0,5442	0,1726	-1361,83
5	298,15	29,6980	28,5101	0,0107	0,0181	0,0112	-355,33
6	298,15	11,0307	0,0000	0,2667	0,4534	0,2799	-108,95
7	328,15	28,5101	28,5101	0,0000	0,0000	0,0000	-333,98
8	328,15	1,1879	0,0000	0,2667	0,4534	0,2799	-10,35

Tabla 46A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,5001.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiCl·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiCl_(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,5200	0,0000	0,4800	-1325,73
2	298,15	100,0333	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-602,40
3	298,15	44,4709	31,1296	0,0717	0,1499	0,0785	-502,20
4	298,15	155,5624	0,0000	0,2548	0,5996	0,1457	-1425,93
5	298,15	32,4267	31,1296	0,0096	0,0200	0,0105	-387,52
6	298,15	12,0442	0,0000	0,2389	0,4996	0,2615	-114,68
7	328,15	31,1296	31,1296	0,0000	0,0000	0,0000	-364,66
8	328,15	1,2971	0,0000	0,2389	0,4996	0,2615	-10,88

Tabla 47A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,5472.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiCl·H ₂ O _(s)	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiCl_(ac)}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,5200	0,0000	0,4800	-1325,73
2	298,15	120,8440	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-727,73
3	298,15	53,9671	37,7770	0,0715	0,1640	0,0645	-606,04
4	298,15	166,8768	0,0000	0,2217	0,6704	0,1079	-1447,41
5	298,15	39,3510	37,7770	0,0095	0,0219	0,0086	-469,94
6	298,15	14,6161	0,0000	0,2385	0,5466	0,2149	-136,10
7	328,15	37,7770	37,7770	0,0000	0,0000	0,0000	-442,53
8	328,15	1,5740	0,0000	0,2385	0,5466	0,2149	-12,81

Anexo 9: Balances de masas y energía para el proceso de cristalización por drowning-out para el sistema saturado C₂H₅OH+LiNO₃+H₂O a 25°C, para las diferentes fracciones másicas de etanol.

Tabla 48A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,0661.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiNO _{3(s)}	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiNO_{3(ac)}}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,3719	0,0413	0,5868	-1028,42
2	298,15	2,6551	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-15,99
3	298,15	3,9367	2,7557	0,1124	0,0198	0,1678	-31,56
4	298,15	98,7184	0,0000	0,3723	0,0679	0,5598	-1012,84
5	298,15	2,8705	2,7557	0,0150	0,0026	0,0224	-20,60
6	298,15	1,0662	0,0000	0,3747	0,0661	0,5592	-10,96
7	353,15	2,7557	2,7557	0,0000	0,0000	0,0000	-15,14
8	353,15	0,1148	0,0000	0,3747	0,0661	0,5592	-1,16

Tabla 49A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,1194.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiNO _{3(s)}	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiNO_{3(ac)}}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,3719	0,0413	0,5868	-1028,42
2	298,15	8,8644	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-53,38
3	298,15	9,1851	6,4296	0,1075	0,0358	0,1567	-73,09
4	298,15	99,6792	0,0000	0,3633	0,1270	0,5097	-1008,71
5	298,15	6,6975	6,4296	0,0143	0,0048	0,0209	-48,01
6	298,15	2,4876	0,0000	0,3583	0,1193	0,5225	-25,08
7	353,15	6,4296	6,4296	0,0000	0,0000	0,0000	-35,31
8	353,15	0,2679	0,0000	0,3583	0,1193	0,5225	-2,65

Tabla 50A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,1668.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiNO _{3(s)}	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiNO_{3(ac)}}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,3719	0,0413	0,5868	-1028,42
2	298,15	15,0611	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-90,70
3	298,15	20,3991	14,2793	0,1168	0,0500	0,1332	-163,71
4	298,15	94,6620	0,0000	0,3679	0,1918	0,4403	-955,40
5	298,15	14,8743	14,2793	0,0156	0,0067	0,0178	-106,76
6	298,15	5,5247	0,0000	0,3894	0,1666	0,4440	-56,95
7	353,15	14,2793	14,2793	0,0000	0,0000	0,0000	-78,43
8	353,15	0,5950	0,0000	0,3894	0,1666	0,4440	-5,98

Tabla 51A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,2366.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiNO _{3(s)}	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiNO_{3(ac)}}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,3719	0,0413	0,5868	-1028,42
2	298,15	25,5844	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-154,07
3	298,15	25,4752	17,8326	0,1066	0,0709	0,1225	-201,59
4	298,15	100,1093	0,0000	0,3447	0,2785	0,3768	-980,90
5	298,15	18,5756	17,8326	0,0142	0,0095	0,0163	-133,05
6	298,15	6,8995	0,0000	0,3552	0,2364	0,4084	-68,54
7	353,15	17,8326	17,8326	0,0000	0,0000	0,0000	-97,95
8	353,15	0,7430	0,0000	0,3552	0,2364	0,4084	-7,15

Tabla 52A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,2800.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiNO _{3(s)}	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiNO_{3(ac)}}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,3719	0,0413	0,5868	-1028,42
2	298,15	33,1430	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-199,59
3	298,15	29,8429	20,8900	0,1027	0,0839	0,1134	-234,75
4	298,15	103,3001	0,0000	0,3307	0,3363	0,3330	-993,26
5	298,15	21,7604	20,8900	0,0137	0,0112	0,0151	-155,72
6	298,15	8,0824	0,0000	0,3425	0,2797	0,3779	-79,03
7	353,15	20,8900	20,8900	0,0000	0,0000	0,0000	-114,74
8	353,15	0,8704	0,0000	0,3425	0,2797	0,3779	-8,20

Tabla 53A: Balance de masa y energía para una fracción másica de etanol del 0,3301.

Elaboración propia.

Corrientes				Fracción másica			Total H
Corriente	T [K]	kg/h	LiNO _{3(s)}	W _{H₂O}	W _{C₂H₅OH}	W _{LiNO_{3(ac)}}	MJ/h
1	298,15	100,0000	0,0000	0,3719	0,0413	0,5868	-1028,42
2	298,15	43,1157	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	-259,64
3	298,15	35,2906	24,7034	0,0991	0,0989	0,1019	-275,93
4	298,15	107,8252	0,0000	0,3,29	0,4054	0,2817	-1012,13
5	298,15	25,7327	24,7034	0,0132	0,0132	0,0136	-183,99
6	298,15	9,5579	0,0000	0,3305	0,3298	0,3397	-91,95
7	353,15	24,7034	24,7034	0,0000	0,0000	0,0000	-135,68
8	353,15	1,0293	0,0000	0,3305	0,3298	0,3397	-9,49