REPRESENTACIÓN DEL EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS TERNARIOS A 25 ºC CON EL MODELO DE PITZER

Jorge Lovera [a], Alejandro Chávez [a], Héctor Galleguillos [b], Teofilo Graber [b]

[a] Facultad Nacional de Ingeniería, Universidad Técnica de Oruro, Bolivia

[b] Departamento de Ing. Química, Universidad de Antofagasta, Chile y CICITEM-Chile

Resumen

Utilizando el modelo de Pitzer y datos de solubilidades informados en la literatura (a 25 ºC), se representa el equilibrio sólido-líquido de los sistemas NaCl-HCl-H_2O, NaCl-NaOH-H_2O y NaCl-LiCl-H_2O. Debido a que el intervalo de aplicación del modelo de Pitzer es hasta fuerzas iónicas de 6 mol·kg^{-1}, en este trabajo se utilizó el método de Weber para extender su aplicación hasta fuerzas iónicas de 20 mol·kg^{-1}. Los resultados obtenidos son satisfactorios y podrían ser aplicados en el estudio de procesos de cristalización fraccionada y en la simulación de procesos.

Palabras claves: solubilidad, sistemas ternarios, modelo de Pitzer.

Abstract

Using the Pitzer model and salt solubilities reported in the scientific literature (at 25 °C), it is represented the solid-liquid equilibrium of three ternary systems (NaCl-HCl-H_2O, NaCl- NaOH-H_2O, and NaCl-LiCl-H_2O). In this paper we used the Weber method to extend the use of the Pitzer model until 20 mol·kg^{-1}. The results were satisfactory and could be applied in the study of fractional crystallization processes and simulation processes.

Keywords: solubility, ternary systems, Pitzer model.

1. Introducción

Las solubilidades de sales inorgánicas en sistemas complejos son de gran importancia en muchos procesos industriales. La separación o purificación de sales, mediante procesos de cristalización fraccionada, requiere conocer las curvas de solubilidad del sistema del cual son parte las sales a separar. El diseño y optimización de los procesos de cristalización fraccionada, pueden ser realizados por métodos gráficos en diagramas de fase construidos con datos experimentales de solubilidad, como es descrito por Fitch (1970). Sin embargo, para el desarrollo de un método analítico de diseño es necesario predecir las curvas de equilibrio sólido-líquido de los sistemas de interés, para lo cual es menester disponer de modelos termodinámicos que permitan calcular los coeficientes de actividad de los solutos disueltos en soluciones concentradas.

El modelo de interacción iónica de Pitzer (1991), uno de los más utilizados por tener un

rango de aplicación y precisión mayor que otros modelos, fue originalmente formulado para soluciones acuosas hasta 6 *m* y es exitosamente aplicado en este rango. Sin embargo, su aplicación en ciertos sistemas de tres o más componentes, que involucran fuerzas iónicas altas, da resultados insatisfactorios, esto indica que su extrapolación no es correcta. Los sistemas NaCl-HCl-H_2O, NaCl-NaOH-H_2O, y NaCl-LiCl-H_2O son una muestra donde se presentan fuerzas iónicas altas. La aplicación del modelo de Pitzer para tales soluciones requiere especial cuidado y una metodología adecuada, tal como la desarrollada por Weber (2000). En el presente trabajo se utiliza esta metodología con el propósito de extender la aplicación del modelo de Pitzer y representar el equilibrio sólido-líquido de los tres sistemas ternarios con Ion común antes mencionado. Los resultados alcanzados son válidos hasta una molalidad de 20 $mol \cdot kg^{-1}$, mayor a los obtenidos por Weber al analizar sistemas ternarios conteniendo NaCl (12 $mol \cdot kg^{-1}$).

2. Equilibrio Sólido-Líquido en Soluciones Acuosas de Electrolitos

Considere el sistema ternario *MX-NX-H_2O*, en el cual *MX* y *NX*, son electrolitos fuertes del tipo uni-univalentes (1:1) con un ión común, *X*. El estado físico del sistema es una mezcla heterogénea de fases sólido-líquido en equilibrio a la temperatura *T*. La fase líquida representa una solución saturada del soluto *MX* o *NX*, cuyos solutos cristalizan sin formar soluciones sólidas ni compuestos entre ellos (sales múltiples); no obstante, pueden formar compuestos con el agua (hidratos), por lo tanto, la fase sólida puede ser *MX* o *NX*, puro, o en su defecto un hidrato. Utilizando el modelo de Pitzer, se debe predecir la composición química de la fase líquida en equilibrio con el sólido precipitante. Supongamos que la fase sólida corresponde a $MX \cdot n H_2O$. La solución acuosa contiene iones *M*, *N* y *X*, en equilibrio con el sólido precipitante $MX \cdot n H_2O$. Si se mantiene constante la temperatura, entonces se establece el equilibrio químico y el de fases; lo cual está descrito a través de la constante del producto de solubilidad. Así, para la reacción de disociación

$$MX * nH_2O \rightarrow M^+ + X^- + nH_2O \qquad (1)$$

La constante de equilibrio es:

$$K_{PS} = a_M a_X a^n_{H2O} \qquad (2)$$

Si se aplica la definición de coeficiente de actividad a la ecuación (2), se obtiene

$$K_{PS} = m_M m_X Y_M Y_X a^n_{H2O} \qquad (3)$$

El producto de los coeficientes de actividad de los iones *M* y *X*, puede ser remplazado por el cuadrado del coeficiente de actividad medio del electrolito correspondiente, *MX*; a saber,

$$\gamma_{MX} = \sqrt{\gamma_M \gamma_X} \qquad (4)$$

La actividad del agua para el sistema ternario definido se deduce de su expresión general (Pitzer 1991), quedando así

In $a_{H2O} = \Phi M^n_{H2O}(m_M + m_N + m_X)$ (5)

donde las molalidades de los cationes, *M* y *N*, están dados respectivamente por

$m_M = m_{MX}$ y $m_N = m_{NX}$ (6)

Como la solución iónica es eléctricamente neutra, la condición de electroneutralidad para el sistema considerado exige la siguiente igualdad

$Z_M\ m_M + Z_N\ m_N = |Z_X|\ m_x$

En este caso, los iones *M* y *N* son positivos y *X* es un ión negativo común.

Para electrolitos 1:1 se cumple $z_M = z_N = -z_X = 1$, con esto la ecuación anterior se escribe

$m_N + m_M = m_X$ (7)

Obsérvese que la molalidad del ión *X*, representa la concentración total de iones *X*,

provenientes de la disociación de los dos electrolitos, *MX* y *NX*.

Combinando adecuadamente las ecuaciones anteriores, la *condición de equilibrio sólidolíquido* puede representarse por medio de la siguiente expresión:

$$K_{PS} = m_{MX}\, m\, \gamma^2_{MX} e^{-2n\phi M_{H_2O}\, m} \quad (8)$$

siendo m= $m_{MX}+m_{NX}$ = , la molalidad total que es idéntico a la fuerza iónica, *I*, dado que los electrolitos son 1:1. El producto de solubilidad, K_{PS}, puede ser calculado de dos maneras diferentes: uno, basado en valores tabulados de la energía de Gibbs de formación; otro a partir de la molalidad de saturación experimental de una solución conteniendo sólo el electrolito *MX*, simbólicamente esto es:

$$K_{PS} = e^{-\Delta G^0/RT} \text{ o } K_{PS} = m^2_{MX}\gamma^2_{MX} e^{-2n\phi M_{H_2O} m_{MX}},\ (m_{NX} = 0) \quad (9)$$

Se sabe que las propiedades termodinámicas Y_{MX} y φ dependen de la composición a una determinada temperatura; en este caso, son funciones de m_{MX} y m_{NX} ; luego la ecuación (8) se puede expresar como una relación de la forma f(m_{MX} y m_{NX}) = 0, lo cual significa que las dos variables intensivas están relacionadas, y, por consiguiente, una variable intensiva, m_{MX} o m_{NX}, se calcula a partir de la otra. Ahora bien, el único problema es la determinación de los coeficientes de actividad y osmótico. Las ecuaciones para Y_{MX} y φ del modelo de interacción iónica de Pitzer pueden utilizarse en el rango de $0 < I \leq 6$ *mol / kg* juntamente con la ecuación (8); luego, pueden encontrarse las composiciones, una en función de la otra, empleando un complejo programa iterativo de computadora.

3. Modelo de Interacción Iónica de Pitzer para Sistemas Ternarios

Después de desarrollar y simplificar las ecuaciones generales de Pitzer para un sistema ternario de electrolitos uni-univalentes (ambos del tipo 1:1), y combinándolas con la ecuación (4), a la cual previamente se aplica el logaritmo natural miembro a miembro, y con la ecuación de Gibbs-Duhem, surgen las siguientes expresiones de los coeficientes de actividad y osmótico:

$$\ln \gamma_{MX} = f^{\gamma} + m\left\{ B_{MX} + (1-y)B^{\phi}_{MX} + yB^{\phi}_{NX} + \right. \\ \left. + m\left[\left(\frac{3}{2} - y\right)C^{\phi}_{MX} + yC^{\phi}_{NX}\right] + y\left[\theta_{MN} + \left(1 - \frac{y}{2}\right)m\psi_{MNX}\right]\right\} \quad (10)$$

$$\phi - 1 = f^{\phi} + (1-y)m\left(B^{\phi}_{MX} + 2mC_{MX}\right) + ym\left(B^{\phi}_{NX} + \right. \\ \left. + 2mC_{NX}\right) + y(1-y)m\left(\theta_{MN} + m\psi_{MNX}\right) \quad (11)$$

donde:

$$f^{\gamma} = -A_{\phi}\left[\frac{\sqrt{m}}{1+b\sqrt{m}} + \frac{2}{b}\ln\left(1+b\sqrt{m}\right)\right]$$

$$f^{\phi} = -A_{\phi}\frac{\sqrt{m}}{1+b\sqrt{m}} \quad ; \qquad B = \beta_0 + \frac{\beta_1}{2m}\left[1 - \left(1+2\sqrt{m}\right)e^{-2\sqrt{m}}\right]$$

$$B^{\phi} = \beta_0 + \beta_1 e^{-2\sqrt{m}} \quad ; \qquad C^{\phi} = 2C \quad ; \qquad y = \frac{m_{NX}}{m}$$

Aφ es la constante de Debye-Huckel (A_{φ}= 0.3915 a 25 ºC) y *b* = 1.2 es una constante establecida. Los términos β_0, β_1 y C^{φ} son parámetros binarios de Pitzer, algunos valores de estos parámetros están tabulados para varios electrolitos (Kim y Frederick, 1988a); θ y ψ son parámetros de mezclas, algunos valores de ellos se encuentran en tablas (Kim y Frederick, 1988b).

Las ecuaciones (8), (9), (10) y (11) representan un modelo matemático para predecir la solubilidad del electrolito *MX*, en soluciones acuosas de *NX*, válida hasta *m* ≤ 6 *mol / kg* .Análogas expresiones también se pueden deducir para predecir la solubilidad de *NX*, en soluciones acuosas de *MX*. Cuando el soluto *MX* no forma hidratos con el agua (*n* = 0), la ecuación (8) se reduce a:

$$K_{PS} = m_{MX} m Y^2_{MX} \quad (12)$$

la cual es independiente de la actividad del agua o bien del coeficiente osmótico del agua.

4. Extensión del Modelo de Interacción Iónica de Pitzer

A cualquier temperatura los parámetros binarios de modelo de Pitzer dependen fuertemente de la concentración; pero, como están definidos dentro del intervalo de fuerza

iónica 6 *m*, su aplicación en el cálculo del equilibrio sólido-líquido a fuerzas iónicas por encima de este valor límite puede generar errores de cálculo significativo. Para evitar esta situación, se requiere modificar la ecuación de Pitzer de manera apropiada y cuidadosa.

Las ecuaciones de Pitzer (10) y (11) pueden también ser escritas en una forma funcional, tal que, aparecen los términos de coeficientes de actividad y osmótico de los sistemas binarios, pero evaluados a fuerza iónica total; esto es:

$$\ln \gamma_{MX} = \ln \gamma_{MX}^{b} + y\left(\phi_{NX}^{b} - \phi_{MX}^{b}\right) + ym\left[\theta_{MN} + m\left(1 - \frac{y}{2}\right)\psi_{MNX}\right] \qquad (13)$$

y

$$\phi - 1 = y\left(\phi_{NX}^{b} - 1\right) + (1-y)\left(\phi_{MX}^{b} - 1\right) + y(1-y)m\left(\theta_{MN} + m\psi_{MNX}\right) \qquad (14)$$

Esta otra forma de las ecuaciones de Pitzer (válida cuando ambos electrolitos son 1:1) tienen la característica especial de que los términos binarios, Y^b y φ^b, no necesariamente pueden ser representados por las expresiones binarias de Pitzer, sino que pueden utilizarse otras representaciones para los coeficientes de actividad y osmótico binarios, prescindiendo así del conocimiento de los parámetros binarios β_0,

B_1 y C^{φ}.

Una representación muy utilizada por NBS (USA) para suavizar datos experimentales de los coeficientes de actividad (Zemaitis et al., 1986), está dada en la forma de la expresión de Debye-Huckel y una serie de potencias en *m*,

$$\ln \gamma_{\pm}^{b} = -\frac{\alpha\sqrt{m}}{1+\beta\sqrt{m}} + \sum_{i} B_i m^i \qquad (15)$$

La combinación de esta ecuación con la ecuación de Gibbs-Duhem da inmediatamente la expresión para el coeficiente osmótico del agua

$$\phi^{b} - 1 = -\frac{\alpha\sqrt{m}}{3} F\left(\beta\sqrt{m}\right) + \sum_{i} \frac{i}{i+1} B_i m^i \qquad (16)$$

siendo

$$F(x) = 3\left[1 + x - 2\ln(1+x) - 1/(1+x)\right]/x^3 \qquad (17)$$

El coeficiente α depende de la constante de Debye-Huckel (α = 1.17616 para electrolitos de tipo 1:1 a 25 ºC), los parámetros β y B_i son obtenidos para cada electrolito por ajuste de mínimos cuadrados.

5. Estimación de Parámetros

Utilizando las ecuaciones (15) y (16) para los coeficientes binarios en las ecuaciones (13) y (14), se define otra expresión más para los coeficientes de actividad y osmótico en sistemas de mezcla de electrolitos. Si los coeficientes β y B_i son conocidos, además de los

parámetros de mezcla θ y ψ, entonces la predicción de solubilidades puede ser determinado con la condición de equilibrio de fases, ecuación (8). Pero si los parámetros no son conocidos a priori, estos pueden ser obtenidos por ajuste no lineal de mínimos cuadrados a los datos de solubilidad a través de la siguiente función objetivo

$$SCE = \sum_i \left(m_{cal} - m_{exp}\right)^2 \qquad (18)$$

6. Resultados y discusión

Ajustando los datos experimentales de solubilidad, en el sentido de mínimos cuadrados, al modelo matemático para la predicción de solubilidades a 25 ºC en el sistema Li-Na-H-Cl-OH-H_2O (esta forma de escribir es para indicar que los tres sistemas ternarios se ajustaron simultáneamente), se ha extendido el rango de aplicación de los parámetros binarios de los electrolitos desde 6 *m* hasta fuerzas iónicas de 20 *m*.

Los resultados de la estimación de los parámetros binarios y de mezcla a la temperatura de 25 ºC se muestran en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

Tabla 1 Parámetros óptimos para el sistema Li-Na-H-Cl-OH-H_2O a 25 ºC[a]

Electrolito	β	B_1	B_2	B_3	B_4	lnKps
NaCl	1,2505	0,12679	0,015909	-4,0830E-03	1,9035E-04	3,6192
HCl	1,2505	0,13222	0,035078	-2,3177E-03	4,0093E-05	
NaOH	1,2516	0,13724	0,013543	-3,2941E-05	-1,9309E-05	
LiCl	1,4194	-0,30859	0,090042	-4,3630E-03	5,9799E-05	11,1737

[a] Válido hasta 20 *m*

Las Figuras 1-3 ilustran los resultados en el cálculo de solubilidades.

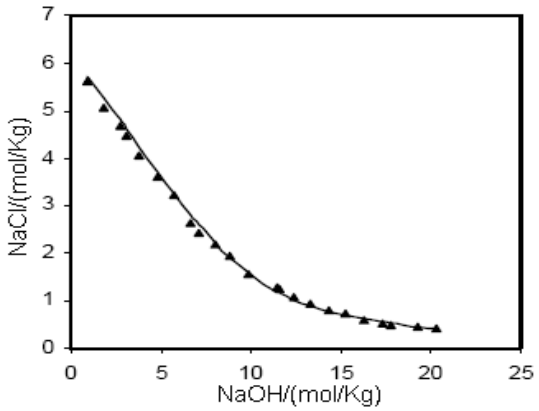

Figura 1. Solubilidades en el sistema ternario HCl-NaCl-H_2O a 25 ºC.

Calculado; ●, Experimental (Linke y Seidell, 1965)

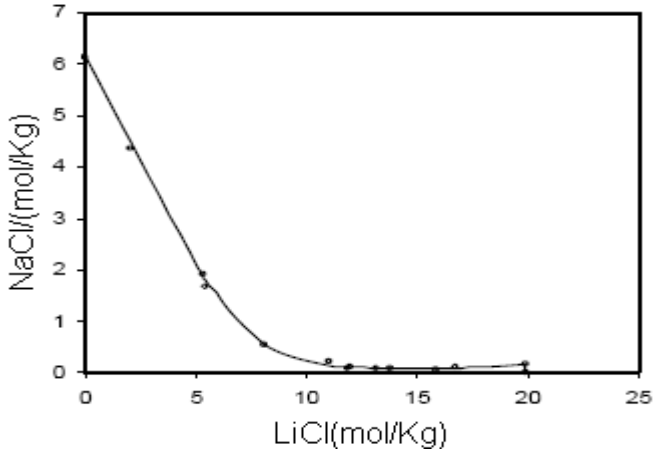

Figura 2**.** Solubilidades en el sistema ternario NaCl-NaOH-H2O a 25ºC.

Calculado; ▲, Experimental (Linke y Seidell, 1965)

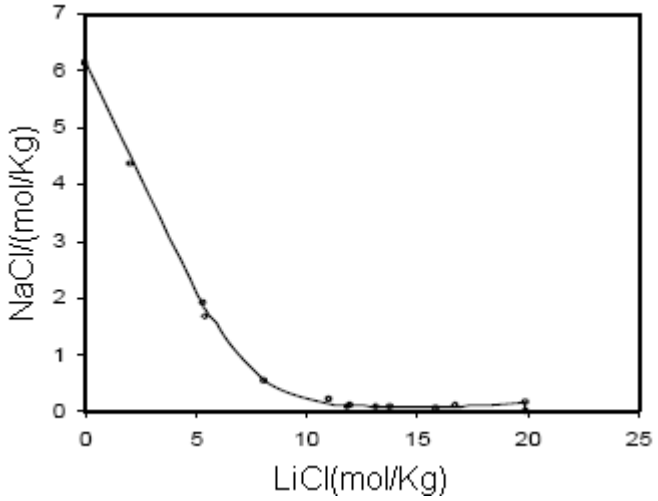

Figura 3**.** Solubilidades en el sistema ternario LiCl-NaCl-H2O a 25ºC.

Calculado; ○, Experimental (Linke y Seidell, 1965)

En las Figuras 1-3 se observan correlaciones apreciablemente satisfactorias entre la solubilidad del NaCl y la concentaración de los otros electrolitos; el modelo de Pitzer modificado predice las solubilidades de minerales de los tres sistemas ternarios a 25ºC con muy buena aproximación a los datos experimentales en el rango extendido ($6m \leq I \leq 20m$). El número de parámetros converge a cinco para cada electrolito, a saber, β, B_1, B_2, B_3 y B_4, relevantes para representar adecuadamente los datos experimentales por el modelo matemático.

Los parámetros de mezcla de Pitzer, θ y ψ, fueron incluidos en la optimización de parámetros; los resultados para los sistemas HCl-NaCl-H_2O y NaCl-NaOH-H_2O difieren ligeramente de los parámetros de mezcla originales (véase la Tabla 3); en cambio, para el sistema LiCl-NaCl-H_2O los parámetros son totalmente distintos de los dados en la Tabla 3.

Estrictamente hablando, θ y ψ dependen de la concentración; sin embargo, se observa que la variación de estos parámetros es pequeña. Por tanto una dependencia débil con la concentración no cambia significativamente los resultados en la mayoría de los casos.

Tabla 3. Parámetros de mezcla de Pitzer a 25ºC

	válidos hasta 6 m[a]		válidos hasta 20 m[b]	
sistema	θ	ψ	θ	ψ
HCl-NaCl-H2O	0,036	-0,004	0,035	-0,004
NaCl-NaOH-H_2O	-0,050	-0,006	-0,049	-0,006
LiCl-NaCl-H_2O	0,012	-0,003	0,083	-0.017

[a] Según Pitzer (1991). [b] En este trabajo

Así mismo, y por el método propuesto, se ha obtenido las constantes de equilibrio correspondientes a las reacciones de disociación de los electrolitos NaCl y LiCl·H_2O a la temperatura de 25 ºC. Es evidente que estas constantes de equilibrio, también pueden ser calculados fácilmente si se cuenta con información de los potenciales químicos estándar de las sustancias que involucran las reacciones de disociación. En la Tabla 4 se muestra los valores de los productos de solubilidad estimados con el método propuesto y los calculados con datos de energía de Gibbs.

Tabla 4. Constantes de equilibrio a 25ºC

Reacción de disociación	$\ln K_{PS}$[c]	$\ln K_{PS}$
$NaCl = Na^+ + Cl^-$	3,6192	3,616[d]
$LiCl{\cdot}H_2O = Li^+ + Cl^- + H_2O$	11,1737	11,496[e]

[c] En este trabajo. [d] Pitzer (1991). [e] HSC 5.1 Chemistriy Software

La comparación de los valores numéricos de las constantes de equilibrio produce desviaciones del orden, 0,088% y 2,8 % para las disociaciones a 25 ºC de las sales NaCl y LiCl·H_2O, respectivamente. Estas diferencias por debajo de lo admisible, contribuye a la confiabilidad de los resultados de solubilidades obtenidos.

7. Conclusiones

El método analítico propuesto contiene la flexibilidad matemática necesaria que requiere la correlación de solubilidades de sales.

Se ha demostrado que es posible extender el rango de aplicación del modelo de Pitzer a fuerzas iónicas altas. Para ello, se ha modificado adecuadamente dicho modelo, introduciendo nuevos parámetros binarios de ajuste, los cuales fueron encontrados por ajuste de mínimos cuadrados.

En este caso, los resultados de la predicción con el modelo matemático modificado para los sistemas NaCl-HCl-H_2O, NaCl-NaOH-H_2O, y NaCl-LiCl-H_2O a 25 ºC son satisfactorios en el intervalo de fuerzas iónicas altas (20 *m*).

Los resultados del cálculo de solubilidades como los datos experimentales, para los tres sistemas en particular, muestran una disminución rápida de la solubilidad del NaCl en presencia de HCl, NaOH o LiCl a 25 ºC. La curva de solubilidad del LiCl en soluciones acuosas de NaCl es despreciable comparado con la curva de saturación del NaCl (véase Figura 3).

Los parámetros binarios y de mezcla, encontrados en este trabajo, son válidos hasta fuerza iónica 20 *m*, los cuales pueden ser útiles para predecir otras propiedades termodinámicas de las soluciones binarias en zonas de sobresaturación; por ejemplo, la actividad del agua en soluciones sobresaturadas de NaCl.

En términos generales, el modelo descrito en este trabajo, es consistente con el modelo de Pitzer y es fácilmente generalizable a cualquier temperatura; y puede aplicarse en la optimización y simulación de procesos de cristalización.

Nomenclatura

Símbolos latinos

a = Actividad química

M = Peso molecular

G = Energía libre de Gibbs

R = Constante universal de los gases

SCE = suma de cuadrados debido al errores

T = Temperatura absoluta

z_+, z_- = carga del ión positivo y negativo, respectivamente

A_φ = Constante de Debye-Huckel

B, B^γ , B^φ = 2º Coeficientes viriales en modelo de Pitzer

C,C^φ = 3º Coeficientes viriales en modelo de Pitzer

f^γ , f^φ = Términos de Debye-Huckel

I = Fuerza iónica

B_1, B_2, B_3,… = Constantes empíricas

K_{PS} = Producto de solubilidad

m = Molalidad

y = Fracción molar de soluto

Símbolos Griegos

α = Constante modificada de Debye-Huckel

β = Constante empírica

β_0 ,β_1 = Parámetros de Pitzer

γ = Coeficiente de actividad

n = Número de moléculas de agua

φ = Coeficiente osmótico

θ ,ψ = Parámetros de mezcla de Pitzer

σ = Desviación Típica

Superíndices

○ = Estado estándar

b = Propiedad binaria

Subíndices

○ = Para representar el agua

M, N = Catión o anión

X = ión común

± = Cantidad media de un electrolito

i = Para representar cualquier electrolito

Agradecimientos

Los autores agradecen al Proyecto Fondecyt 1040299 por el apoyo prestado en la realización de este trabajo. J. L. agradece a la Dirección del Laboratorio de Investigación de Procesos del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Antofagasta (Chile) por el apoyo prestado.

Referencias

Fitch, B., (1970). How to Design Fractional Crystallization Processes. Industrial and Engineering Chemistry 62, 6-33.

HSC Chemistry Software (2005), Versión 5.1, Outokumpu Research Oy, Information Service P. O. Box 60FIN-28101 PORI, Finland.

Kim, H. T., Frederick, W. J., (1988). *Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Electrolytes at 25ºC. 1. Single Salt Parameters*. J. Chem. Eng. Data 33, 177-184.

Kim, H. T., Frederick, W. J., (1988). *Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Electrolytes at 25ºC. 2. Ternary Mixing Parameters.* J. Chem. Eng. Data 33, 278-283.

Linke, W. F., (1965). *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, Vol 1 and 2, 4th ed., American Chemical Society.

Pitzer, K. S., (1991). *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed.; Pitzer, K. S.,

Ed.;CRS Press.

Weber, C.F., (2000). *Calculation of Pitzer Parameters at High Ionic Strengths.* Ind. Eng.

Chem. Res. 39, 4422-4426.

Zemaitis, J. F., Jr., Clark, D. M., Rafal, M., y Scrivner, N.C., (1986). *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory and Applications*, AIChE.