

DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE LiBr PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN POR ABSORCIÓN. ESTUDIO COMPARATIVO DE DIFERENTES TÉCNICAS

BARBA, María Isabel ⁽¹⁾; LABRA, José Luis ⁽²⁾; SALAVERA, Daniel ⁽¹⁾; LARRECHI, María Soledad ⁽³⁾; CORONAS, Alberto ⁽¹⁾

mariosoledad.larrechi@urv.cat

(1)Universitat Rovira i Virgili, Grupo de Ingeniería Térmica Aplicada-CREVER, Departamento de Ingeniería Mecánica.

(2)Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas; Universidad Autónoma del Estado de Morelos (Mexico).

(3)Universitat Rovira i Virgili, Departamento de Química Analítica y Orgánica.

RESUMEN

En este trabajo se han medido la densidad, el índice de refracción, la velocidad del sonido, la conductividad eléctrica y la absorbancia entre 950nm y 1050 nm de 15 disoluciones acuosas de bromuro de litio en un rango de fracción másica de sal entre 0.45 y 0.65, ya temperaturas comprendidas entre 323.15 y 343.15 K. La experimentación ha sido planificada siguiendo un diseño factorial 2^2 con 5 niveles para la fracción másica de bromuro de litio y 3 niveles para la temperatura. El efecto de la concentración y de la temperatura en los valores de cada medida ha sido evaluado por medio del análisis de la varianza (ANOVA), previo al establecimiento de los modelos de regresión. Excepto en el caso del índice de refracción, la relación entre la propiedad y la cantidad de LiBr en la disolución es cuadrática, mientras que con la temperatura la relación es lineal, no existiendo efectos de interacción entre ambas variables. Con fines comparativos, y como una primera aproximación, la trazabilidad de los resultados que se obtienen con los modelos establecidos se evalúa utilizando datos experimentales encontrados en la bibliografía. Desviaciones de entre (0.005-0.20) g/cm³ fueron calculadas para la densidad, entre 0.0027 y 0.0111 para el índice de refracción, entre (2-4) m/s para la velocidad del sonido y entre 22mS/cm y 178 mS/cm para la conductividad eléctrica. Asumiendo como valores de referencia el valor del contenido de bromuro de litio en las muestras preparadas, la exactitud de las técnicas se calcula en términos de RMSD. Los valores calculados fueron: ($X_{LiBr} = 0.004$) para la densimetría de tubo vibrante; ($X_{LiBr} = 0.005$) para la velocidad del sonido; ($X_{LiBr} = 0.007$) para la refractometría y conductimetría eléctrica y ($X_{LiBr} = 0.009$) para la espectroscopia de infrarrojo cercano.

Palabras clave: Soluciones acuosas de bromuro de litio. Determinación experimental de la composición de disoluciones. Técnicas de análisis.

1.- Introducción

Las disoluciones acuosas de bromuro de litio son uno de los fluidos de trabajo utilizados habitualmente en sistemas de refrigeración por absorción gracias a las especiales propiedades que poseen, tanto el agua como refrigerante (elevada entalpía de evaporación y condensación, excelente

disponibilidad, inocua...) como del bromuro de litio como absorbente (altamente higroscópico) [1]. Sin embargo, también presentan algunos inconvenientes, como la temperatura mínima de trabajo de unos 4°C excesivamente alta o el riesgo de cristalización, ya que las disoluciones de trabajo son muy concentradas (entre 0.45 y 0.65 en fracción másica de sal). Por este motivo y para controlar el proceso con el fin de obtener las máximas prestaciones, es conveniente controlar la composición de la disolución en distintos lugares de la máquina, como puede ser la entrada y salida del absorbedor. Habitualmente, la composición del fluido de trabajo se puede determinar in-situ por medio de caudalímetros de tipo Coriolis que permiten conocer la composición mediante la medida de la densidad. Sin embargo, esta técnica no siempre presenta la exactitud deseada.

En este trabajo se han medido la densidad, velocidad de sonido, índice de refracción, conductividad eléctrica y absorbancia entre 950nm y 1050nm de disoluciones acuosas de esta sal para evaluar sus posibilidades como técnicas de análisis. A partir de dichas medidas, se han desarrollado modelos de regresión que permiten correlacionar los valores de cada propiedad física con la composición y la temperatura de la disolución.

El estudio se ha realizado con disoluciones acuosas de bromuro de litio en un intervalo entre 0.45 y 0.65 en fracción másica de sal y entre 323.15 K y 343.15 K. Los experimentos se han diseñado de acuerdo a un diseño factorial 2^2 con 5 niveles para la fracción másica de bromuro de litio y 3 niveles para la temperatura [2-5], con objeto de analizar mediante el análisis de la varianza (ANOVA) [6] tanto el efecto de las variables independientes como de sus interacciones en los valores de cada respuesta.

Los datos experimentales fueron correlacionados mediante modelos de regresión de segundo orden obtenidos por mínimos cuadrados. La veracidad de los modelos establecidos se evaluó por comparación entre los resultados de las propiedades estimadas y los datos referenciados en la literatura. La exactitud se ha calculado en términos de desviación estándar considerando como valor de referencia el contenido de sal en las muestras empleadas para establecer los modelos.

2.- Parte experimental

2.1- Diseño experimental

Los experimentos se han realizado siguiendo un plan de experimentación correspondiente a un diseño factorial con 5 niveles de concentración para el contenido de LiBr en las soluciones (0.45, 0.50, 0.55, 0.60 y 0.65 en fracción másica de sal) y 3 niveles para la temperatura (333.15 K, 343.15 K y 353.15 K) en un diseño factorial completo 2^2 .

Las disoluciones acuosas de bromuro de litio fueron preparadas empleando bromuro de litio de calidad reactivo analítico (pureza > 99 %) suministrado por Sigma Aldrich y agua de calidad MilliQ (resistividad eléctrica 18.2 M Ω ·cm). La sal fue previamente secada en un horno a 373.15 K durante 24 horas. Las disoluciones se prepararon determinando la masa de cada componente en una balanza analítica Mettler Toledo con resolución de 1 mg. La incertidumbre expandida estimada para la fracción másica fue de ± 0.002 .

2.2- Técnicas experimentales

Medida de la densidad y velocidad del sonido

La densidad y velocidad del sonido fueron medidas con un densímetro de tubo vibrante y un analizador de velocidad del sonido Anton Paar (modelo DSA 5000). La incertidumbre expandida estimada es de 2×10^{-5} g/cm³ y 0.5 m/s para la densidad y la velocidad del sonido, respectivamente, y 0.01 K para la temperatura, todas ellas con factor de cobertura $k=2$.

Medida del índice de refracción.

Para la medida del índice de refracción se utilizó un refractómetro Anton Paar (mod. RXA 170). El principio de medida consiste en la irradiación de la muestra por medio de un LED, y el registro del

ángulo de refracción de la radiación por un sensor de alta resolución. La incertidumbre expandida estimada es 2×10^{-4} y 0.06 K para el índice de refracción y la temperatura, respectivamente, con factor de cobertura $k=2$.

Medida de la conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica fue medida por un conductímetro Crison (mod. Basic 30) con célula de vidrio que contiene varios electrodos metálicos y un termómetro de precisión integrado. El sistema de medición se completa con un termostato de circulación Julabo (mod. MC-12) para el control de la temperatura y un matraz con camisa térmica para mantener la muestra a una temperatura constante. La incertidumbre expandida estimada es 3 mS/cm y 0.1 K para el índice de conductividad térmica y la temperatura, respectivamente, con factor de cobertura $k=2$.

Medida de la absorbancia.

Se registraron los espectros de las disoluciones acuosas preparadas entre 850 nm y 1100 nm empleando un espectrofotómetro 8453 UV-NIR de Agilent Technologies. El vector de datos contiene 251 valores relacionados con la intensidad de absorción registrada cada 0.4 nm.

2.3- Modelo de regresión

Los resultados obtenidos fueron correlacionados, mediante el método de mínimos cuadrados, a un modelo de regresión cuadrático representado por la siguiente ecuación:

$$Y = a_0 + a_1 \cdot X + a_2 \cdot T + a_{12} \cdot X \cdot T + a_{11} \cdot X^2 + a_{22} \cdot T^2 \quad (1)$$

donde Y es la variable respuesta, correspondiente a una propiedad determinada, X y T corresponden a las variables independientes fracción másica de bromuro de litio y temperatura, respectivamente, a_0 es un valor constante, a_1 y a_2 son coeficientes lineales, a_{12} es el coeficiente del producto representativo del efecto de la interacción de ambos factores en la respuesta medida, y finalmente a_{11} y a_{22} son coeficientes cuadráticos.

Mediante el análisis de la varianza (ANOVA) se evaluó el efecto de cada término de la ecuación, y aquellos que presentaban valores de P-valor > 0.05 fueron descartados. El ajuste entre los valores experimentales y los estimados por el modelo de regresión fue evaluado mediante el cálculo de la desviación cuadrática media, RMSD por medio de la ecuación 2, y la desviación máxima encontrada entre los valores calculados y los experimentales para cada una de las propiedades (ecuación 3).

$$\text{RMSD}(Y) = \sqrt{\frac{\sum (Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}})^2}{N}} \quad (2)$$

$$d(\%) = \frac{Y_{\text{cal}} - Y_{\text{exp}}}{Y_{\text{exp}}} \cdot 100 \quad (3)$$

donde Y_{exp} es el valor experimental de la variable respuesta, Y_{cal} el valor estimado por el modelo establecido y N el número de muestras consideradas.

Exactitud

Asumiendo como valor de referencia la fracción másica de bromuro de litio preparada por pesada en cada disolución (X_{exp}), la exactitud fue estimada en términos de RMSD utilizando la ecuación 4.

$$\text{RMSD}(X) = \sqrt{\frac{\sum(X_{exp} - X_{cal})^2}{N}} \quad (4)$$

donde X_{cal} es el valor estimado por el modelo establecido y N el número de muestras consideradas.

Trazabilidad

La trazabilidad de los resultados se evaluó respecto a los datos experimentales encontrados en la literatura [6-11] en los mismos intervalos considerados en el presente trabajo: 0.45-0.65 en fracción másica de sal y temperaturas entre 323.15 K y 343.15 K.

Empleando los modelos de regresión establecidos para cada propiedad, y tomando como variables independientes de concentración y temperatura los valores de la literatura, se estimó el valor de la propiedad correspondiente y se comparó con el valor reportado.

3.- Resultados

Las medidas de las diferentes propiedades físicas (densidad, velocidad del sonido, índice de refracción y conductividad eléctrica) son características de la composición global de la disolución acuosa, y no de uno de los componentes individuales que conforman la disolución. Sin embargo, la medida de la intensidad de la banda de absorción centrada alrededor de 988 nm y atribuible a las vibraciones de los grupos funcionales O-H, es proporcional a la cantidad de agua presente en la muestra analizada. En la Figura 1 se muestran los espectros registrados al analizar las distintas muestras a 323.15 K. La absorbancia registrada está relacionada con la cantidad de moléculas presentes en la disolución, y por tanto con la composición de la misma. Se puede observar que al aumentar el contenido de LiBr, y por tanto disminuir el contenido de agua, el máximo de la absorción a 988 nm disminuye y además se aprecia un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores. Este comportamiento puede ser representativo del complejo proceso de solvatación de estas sales y por lo tanto de la capacidad de absorción del bromuro de litio respecto a agua. En el presente trabajo, con objeto de tener en cuenta este efecto, se ha considerado una medida global (A_G) correspondiente a la suma de los valores de absorbancia entre 900 nm y 1050 nm como respuesta para el establecimiento de un modelo de regresión entre la absorbancia y la composición de las disoluciones. A pesar de que la señal de absorbancia analizada corresponde al agua, la composición considerada en la regresión es la referida al bromuro de litio, con el fin de utilizar la ecuación 1 de igual forma que para el resto de propiedades.

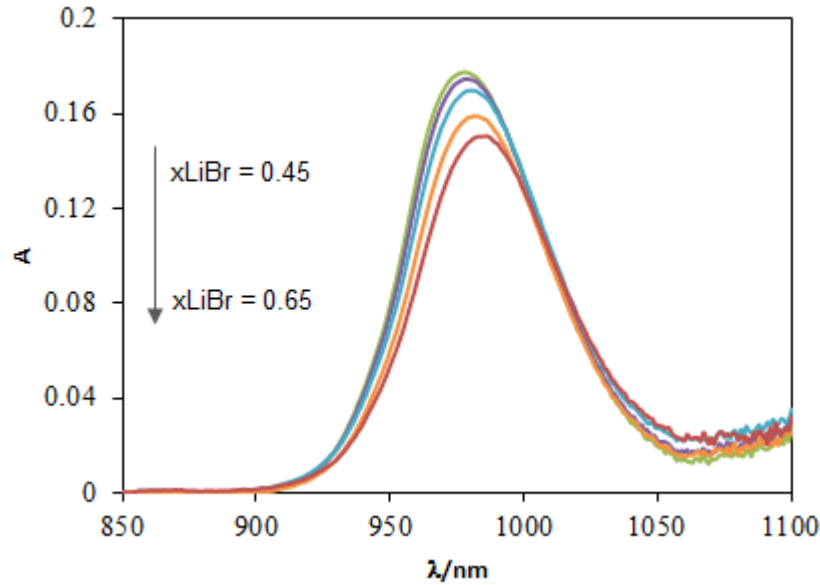


Figura 1. Espectro del infrarrojo cercano para mezclas de LiBr/H₂O a 323.15 K, para distintas fracciones másicas de LiBr: —, 0.45; —, 0.50; —, 0.55; —, 0.60; —, 0.65

En la Tabla 1 se muestran los valores de todas las propiedades medidas para el conjunto de muestras analizadas en el intervalo de temperaturas considerado.

Tabla 1: Valores experimentales para la densidad (g/cm³), velocidad del sonido (m/s), índice de refracción (nD), conductividad eléctrica (mS/s) y absorbancia (u.a) para diferentes fracciones másicas de LiBr (0.45-0.65) a 323.15 K, 333.15 K y 343.15K.

w_{LiBr}	ρ (g/cm ³)	v (m/s)	n (nD)	σ (mS/cm)	A (u.a)
$T = 323.15 \text{ K}$					
0.450	1.43211	1598.7	1.4195	291	4.2194
0.500	1.49780	1603.9	1.4323	272	4.0534
0.550	1.56817	1615.0	1.4493	248	3.8277
0.600	1.63595	1625.0	1.4585	198	3.6172
0.650	1.74591	1645.5	1.4781	157	3.3472
$T = 333.15 \text{ K}$					
0.450	1.42662	1597.7	1.4179	330	4.3311
0.500	1.49210	1602.4	1.4306	309	4.1447
0.550	1.56208	1613.0	1.4477	284	3.9626
0.600	1.62958	1622.9	1.4568	231	3.8154
0.650	1.73881	1642.9	1.4762	187	3.4366
$T = 343.15 \text{ K}$					
0.450	1.42102	1595.6	1.4163	369	4.3749
0.500	1.48631	1599.9	1.4290	347	4.1996
0.550	1.55593	1610.3	1.4461	321	4.1143
0.600	1.62318	1620.0	1.4550	265	3.8116
0.650	1.73174	1639.4	1.4745	218	3.5384

Con estos resultados para cada una de las propiedades se calcularon los valores de los efectos tanto de las variables independientes como de sus interacciones en los valores de la propiedad. Su significancia fue evaluada mediante el análisis de la varianza (ANOVA). Los factores con valores $F < 18.51$ y $P\text{-valor} > 0.05$ fueron despreciados para el establecimiento del modelo de regresión por presentar una significancia menor del 95%.

El efecto de la temperatura es muy importante cuando la propiedad medida es la conductividad o la absorbancia de la solución, mientras que para las otras propiedades aunque siempre presenta un efecto significativo su valor es menor. Para todas las propiedades los términos relacionados con la T^2 y con la interacción entre las dos variables independientes fueron descartados. Exceptuando el caso del índice de refracción existe una dependencia cuadrática entre las propiedades y el valor de la cantidad de bromuro de litio.

En la Tabla 2 se muestran para cada propiedad los coeficientes asociados a cada término de los modelos regresión obtenidos mediante mínimos cuadrados alternados una vez excluidas las contribuciones no significativas. Además, se muestran los valores de RMSD y desviación máxima obtenidos entre los valores experimentales y calculados por el modelo para cada una de las propiedades, junto con el RMSD obtenido al comparar la fracción másica de bromuro de litio.

Tabla 2: Coeficientes de correlación de la ecuación 1 para la densidad, la velocidad del sonido, el índice de refracción, la conductividad eléctrica y la absorbancia para diferentes muestras de bromuro de litio/agua (0.45-0.65) a 323.15 K, 333.15 K y 343.15K. Desviación cuadrática media RMSD(Y) y desviación máxima $d_{\max}\%$ del modelo para cada una de las propiedades, y RMSD(X) para la fracción másica de bromuro de litio.

	ρ (g/cm ³)	v (m/s)	n (nD)	σ (mS/cm)	A (u.a)
a₀	1.66025	1821.750	1.34467	-1136.57	0.29864
a₁	-1.14891	-709.717	0.28573	1609.12	5.77426
a₂	-0.00062	-0.229	-0.00017	3.52	0.00974
a₁₂	-	-	-	-	-
a₁₁	2.42988	847.143	-	-2123.81	-9.10381
a₂₂	-	-	-	-	-
RMSD(Y)	0.006	1.213	0.002	4.524	0.034
d_{max}%	0.59	0.14	0.19	4.75	2.21
Exactitud					
RMSD(X)	0.004	0.005	0.007	0.007	0.009

Para la densidad, la trazabilidad de los resultados del modelo fue evaluada utilizando valores encontrados en la literatura [6-9]. Las desviaciones mayores (0.14-0.20) g/cm³ se encontraron al comparar con la referencia [9], mientras que para el resto [6-8] las desviaciones encontradas variaron entre 0.005 g/cm³ y 0.060 g/cm³.

En cuanto al índice de refracción y velocidad del sonido, el número de valores experimentales encontrados en la literatura ha sido escaso. Únicamente se han encontrado 9 valores para el índice de

refracción[10] y 4 valores para la velocidad del sonido[6]. Las desviaciones variaron entre 0.0027 y 0.0111 para el índice de refracción y entre 2 m/s y 4 m/s para la velocidad del sonido.

Para la conductividad eléctrica se obtuvieron desviaciones entre 25 mS/cm y 178 mS/cm[11] y entre 0 mS/cm y 22 mS/cm[9].

Al no existir valores de absorbancia en la literatura para las disoluciones acuosas de bromuro de litio, se requiere otra estrategia para validar el modelo. Una posible estrategia sería la medición de nuevas muestras y comparación con el modelo establecido.

Una mejor estima de la trazabilidad de los modelos establecidos se podría llevar a cabo, si el análisis se efectúa utilizando un material de referencia, pero como una primera aproximación podemos asumir que los datos estimados por los modelos establecidos están en el intervalo de los referenciados en la literatura.

4.- Conclusiones

Se han determinado experimentalmente la densidad, índice de refracción, velocidad del sonido, conductividad eléctrica y absorbancia de disoluciones acuosas de bromuro de litio, para un rango de fracción másica de bromuro de litio entre 0.45 y 0.65, y entre 323.15 K y 343.15 K. Los resultados obtenidos se han correlacionado por medio de un modelo de regresión establecido a través de un diseño factorial 2^2 con 5 niveles para la fracción másica de bromuro de litio y 3 niveles para la temperatura. El efecto de las variables independientes en el modelo ha sido evaluado por medio de ANOVA.

Las técnicas consideradas en este trabajo permiten determinar la composición en disoluciones acuosas representativas de las empleadas en los enfriadoras de absorción utilizadas para climatización de edificios. A partir de los resultados preliminares obtenidos, puede concluirse que la técnica que da mejores resultados es la densimetría de tubo vibrante ($X = 0.004$), mientras que la que mayor desviación presenta es la espectroscopia de infrarrojo ($X = 0.009$).

Por otro lado, debe tenerse en cuenta el procedimiento de medida seguido en cada caso. Así, para la determinación experimental de la densidad, velocidad del sonido e índice de refracción, la instrumentación utilizada permite un control preciso de la temperatura, además de ser equipos que presentan una elevada exactitud en la medida. En el caso de la técnica para la determinación de la conductividad eléctrica, el procedimiento de medida seguido no permitió el control de temperatura deseable, además de tratarse de un instrumento de exactitud limitada. Finalmente, el UV-NIR utilizado para la medida de la absorbancia, a pesar de tener una exactitud adecuada, el control de temperatura no fue tampoco el deseable. Esto implica que, a escala de laboratorio, los resultados experimentales obtenidos para densidad, velocidad del sonido e índice de refracción son adecuados, mientras que los obtenidos para la conductividad eléctrica y absorbancia pueden mejorarse, bien modificando los procedimientos de medida empleados, o bien sustituyendo la instrumentación empleada. En todo caso, se requiere un mayor número de muestras para mejorar los modelos implementados.

A priori, todas las técnicas estudiadas podrían ser utilizadas para la determinación de la composición de las disoluciones acuosas de bromuro de litio “in-situ”. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la instrumentación que se ha utilizado en el laboratorio puede que no sea la que se utilizaría para la determinación “in-situ”, por lo que los resultados obtenidos en este estudio podrían variar.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (DPI2012-38841-C02-01).

6.- Referencias

- [3] HEROLD, K.E., RADERMACHER, R., KLEIN, S.A. *Absorption Chillers and Heat Pumps Boca Raton, FL.* CRC Press, 1996.
- [4] BLACKWELL, D., SOLOMON, H., *Introduction to experimental statistics.* McGraw-Hill, 1964.
- [5] BOX, G.E.P., HUNTER, W. G., HUNTER, J.S., *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building.* John Wiley & Sons, 1978.
- [6] LAZIC Z R., *Design of experiments in chemical engineering.* Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [7] MASSART, D.L., VANDEGINSTE, B.G.M., BUYDENS, L.M.C., DE JONG. S., LEWI, P.J., SMEYERS-VERBEKE., *Handbook of chemometrics and Qualimetrics Part A,* Amsterdam: Elsevier, 1997
- [8] ROHMAN, N., DASS, N.N., MAHIUDDIN.S., *Isentropic compressibility, effective pressure, classical sound absorption and shear relaxation time of aqueous lithium bromide, sodium bromide and potassium bromide solutions.* J. Mol. Liquids 2002, 3, 265-290.
- [9] STANKUS, S.V., KHAIRULIN. R.A., GRUZDEV, V.A., VERBA, O.I., *The Density of aqueous solutions of lithium bromide at high temperatures and concentrations.* High Temperature 2007, 45, 429-431.
- [10] WIMBY, J. M.; BERNTSSON, T. S. *Viscosity and Density of Aqueous Solutions of LiBr, LiCl, ZnBr₂, CaCl₂, and LiNO₃.* J. Chem. Eng. Data 1994, 39, 73-78.
- [11] FRIED. I., SEGAL. M., *Electrical conductivity of concentrated lithium bromide aqueous solutions.* J. Chem. Eng. Data 1983, 28, 127-130.
- [12] ZALTASH, A, ALLY, M.R. *Refractive indexes of aqueous LiBr solutions.* J. Chem. Eng. Data 1992, 37, 110-113
- [13] SHAHATA.A.I., ELSAFTY.A.F., ABO ELNASR.M.M., *Concentration measurement technique for aqueous lithium bromide solution in vapor absorption air conditioning systems.* J.Sci.Technol. 2012, 2, 234-237.