

PROPUESTA DE METODOS ESTOCASTICOS PARA SOLUCIONAR LA DEPENDENCIA DEL PROGRAMA SOLVER DE EXCEL CON LAS CONDICIONES INICIALES (SEMILLAS): CASO DE PROBLEMAS DE MULTIEQUILIBRIOS IONICOS

STOCHASTIC METHODS TO SOLVE THE DEPENDENCE OF THE EXCEL SOLVER PROGRAM ON THE INITIAL CONDITIONS (SEEDS): CASE OF IONIC MULTIEQUILIBRIUM PROBLEMS

Ivan Machin^{1,*}, Lorena Pérez¹, Fernando E. Villarroel¹

(1) Eon Minerals, Salta, Los Juncaros 195, Barrio Tres Cerritos, Salta Capital. Provincia de Salta, Argentina

(*) Autor correspondencia (e-mail: machin_ivan@outlook.com)

Recibido: 08/05/2022 - Evaluado: 07/06/2022 - Aceptado: 30/06/2022

RESUMEN

El objetivo de este estudio es la propuesta de un método estocástico y la de una función objeto que permiten extender la aplicabilidad del programa SOLVER a problemas en el área de los multiequilibrios iónicos (y también en otros problemas similares). Se propone en este estudio un método para generar de manera estocástica una gran cantidad de semillas (o soluciones iniciales), las cuales son usadas por SOLVER para generar una diversidad de soluciones (fallidas, o, exitosas), las cuales son posteriormente filtradas según un criterio de optimización, para obtener las mejores soluciones de las ecuaciones del problema de multiequilibrio iónico. En este estudio se demuestra cómo extender la aplicabilidad de SOLVER a problemas de multiequilibrio iónicos (y potencialmente a otros tipos de problemas no lineales).

ABSTRACT

In this study, a stochastic method and an object function are proposed that allow extending the applicability of the SOLVER program to problems in the area of ionic multiequilibrium (and also in other similar problems), allowing to maximize the use of SOLVER and minimizing the time spent for the development of new programs. In this study, a method is proposed to stochastically generate a large number of seeds (or initial solutions), which are used by SOLVER to generate a diversity of solutions (failed or successful), which are subsequently filtered according to a optimization criterion, to obtain the best solutions of the equations of the ionic multiequilibrium problem. This study demonstrates how to extend the applicability of SOLVER to ionic multiequilibrium problems (and potentially to other types of nonlinear problems).

Palabras claves: multiequilibrios iónicos, SOLVER de EXCEL, métodos estocásticos, función objeto

Keywords: ionic multiequilibrium, EXCEL SOLVER, stochastic methods, object function

INTRODUCCIÓN

Muchos procesos industriales se pueden modelar como un sistema de reacciones organizadas en forma de multiequilibrios. En particular, los multiequilibrios iónicos acuosos son de gran importancia a nivel de la química analítica, la industria de fármacos, industria de los detergentes y en la industria de la extracción minera. En particular, el área de la extracción minera de litio ha tenido un gran desarrollo, debido a las enormes presiones a nivel internacional para crear una sociedad sostenible y ecológica. Una parte importante de la producción de litio se hace a través de procesos de precipitación selectiva de iones presentes en salmueras de muy alta concentración. La concentración de litio en estas salmueras está a baja concentración, y es la razón por la cual, la precipitación selectiva permite la purificación paulatina y por etapas de los iones de litio. La precipitación selectiva es un proceso que se modela a través de multiequilibrios muy complejos afín de determinar los máximos rendimientos durante los procesos de extracción de litio (Erdoğan, 2015).

Para poder modelar adecuadamente la precipitación selectiva de sales durante el proceso inicial del secado de las salmueras en los salares, y, después, durante el proceso de purificación del litio, es necesario el uso de potenciales químicos adecuados para los iones presentes en altas concentraciones en dichas salmueras. Esto aumenta las dificultades para poder resolver las ecuaciones asociadas a los multiequilibrios iónicos en sistemas de alta concentración. Actualmente, los potenciales químicos asociados con iones en salmueras de alta concentración se hacen a través de dos teorías. Una teoría tiene que ver con una extensión de la expansión virial del exceso de energía libre (Pitzer, 1991), denominado método de Pitzer. El método de Pitzer es de naturaleza rigurosa, pero al final, se necesita evaluar un conjunto de los parámetros a través de datos solubilidad de los electrólitos, y la información adicional de la presión osmótica de los sistemas de disoluciones electrólitos. Esto hace que sea difícil evaluar los parámetros de Pitzer. La segunda teoría se denomina Extended UNIQUAC (Thomsen, 1997), la cual permite evaluar sus parámetros usando data de solubilidad de sales y sus mezclas.

Los problemas de multiequilibrios han sido tradicionalmente resueltos con el método de los multiplicadores indeterminados de LaGrange, pero, se genera un sistema ecuaciones cuya resolución es difícil, debido a que dichas ecuaciones son fuertemente no lineales, y, adicionalmente, las variables a resolver están dentro de logaritmos que dificulta, aún más, su resolución numérica. Balzhiser *et al.* (1974), describe con detalle la resolución de problemas de multiequilibrios complejos, así como también, da un algoritmo y código de un programa para la resolución del sistema de ecuaciones asociados con el método de los multiplicadores de LaGrange. Sin embargo, hay sistemas de multiequilibrios que el algoritmo de Balzhiser no logra la convergencia hacia las soluciones, especialmente, las ecuaciones asociadas a multiequilibrios iónicos de alta concentración.

Actualmente, se tienen programas comerciales como HSC3 (1997) y AQSOL (Thomsen, 2022) que son estándares para la resolución de los problemas de multiequilibrios complejos. El programa AQSOL está basado en la teoría del Extended UNIQUAC, y es un estándar internacional para el estudio de precipitación de sales en sistemas de salmueras de alta concentración, es una herramienta usada para desarrollar metodologías de extracción de litio basadas en la precipitación selectiva de sales.

Hoy en día, el EXCEL se ha convertido en una herramienta estándar para el trabajo profesional en diversas áreas de especialización (ciencias, ingeniería, estudios sociales y estadísticos). En particular, el programa SOLVER de EXCEL es un complemento de Microsoft Excel que se puede usar para llevar a cabo análisis mediante cálculos matemáticos. SOLVER trabaja con un grupo de celdas llamadas celdas de variables de decisión, o, simplemente, celdas de variables, que se usan para calcular fórmulas en las celdas objetivo y de restricción. Si un problema matemático se puede reducir a un conjunto de condicionales y una función objeto, es posible que SOLVER resuelva el problema. Sin embargo, la aplicación de SOLVER a la resolución de los sistemas de ecuaciones asociadas a los multiequilibrios iónicos, falla en la convergencia hacia las soluciones de estos problemas. Esta es la razón por la cual los ingenieros de procesos evitan el uso de SOLVER en este tipo de problemas.

El objetivo de este estudio es la propuesta de un método estocástico para la generación de una gran cantidad de semillas (o soluciones iniciales), las cuales son usadas por SOLVER para generar una diversidad de soluciones (fallidas, o, exitosas), las cuales son posteriormente filtradas según un criterio de optimización, para generar las mejores soluciones de las ecuaciones del problema de multiequilibrio iónico. En este estudio se comparan los resultados obtenidos con SOLVER versus los resultados obtenidos con los programas HSC3 y AQSOL. Es importante recalcar, que este trabajo no está dedicado a la reproducción exacta de las soluciones de programas como AQSOL, sino que el objetivo de este trabajo es expandir la aplicabilidad de la herramienta SOLVER, en problemas donde el programa SOLVER falla en obtener soluciones óptimas.

FUNDAMENTOS Y MÉTODOS

Los estudios fueron realizados aplicando el programa SOLVER de EXCEL junto con una serie de macros en Visual Basic de EXCEL, que se desarrollaron para automatizar la labor de activación del programa SOLVER, así como la tabulación de los resultados generados. El conjunto de estos macros desarrollados en este estudio junto con SOLVER, se empacaron en una macro mayor que la denominamos, por conveniencia, como PRESALT. En la Figura 1 se muestra el diagrama de flujo del programa PRESALT, el cual resume los procedimientos aplicados a la resolución de un problema típico en el área de equilibrios iónicos acuosos en salmueras de alta concentración.

La Etapa 1 del diagrama de la Figura 1, consiste en la generación de las semillas o soluciones iniciales (ns_j) para el conjunto de las variables a resolver (n_i) del sistema que estamos estudiando. El subíndice j se mueve de 2 a N , en donde N representa el número total de valores posibles que hemos definido para dicha variable n_i , por lo tanto, cada valor de n_i (si asumimos discreta a la variable n_i) tiene asociado un ns_j con un valor del subíndice j que se mueve de 2 a N . Estos valores de ns_j , se guardan en una columna de la hoja "SEMILLAS" de EXCEL, por ejemplo, en la columna A en el rango A2:A1602 se guarda el conjunto de las semillas de la variable n_1 (moles de agua en equilibrio). Por lo tanto, el valor de ns_j para la variable n_1 , puede ser cualquiera de los valores guardados en el del rango de celdas que van de A2 a A1602 (la escogencia se hace aleatoriamente, y donde $j=2, 3, \dots, 1602$).

La Etapa 2 del diagrama de la Figura 1 consiste en la asignación de valores iniciales (semillas) a cada variable n_i . Por ejemplo, para la variable n_1 se le asigna una semilla mediante la siguiente ecuación:

$$n_1 = \text{INDIRECTO}(\text{"SEMILLAS!A"}\&G120); \quad G120 = \text{ALEATORIO.ENTRE}(2,1602) \quad (1)$$

Esta operación nos indica que en la celda G120, se guarda un número aleatorio que está entre 2 y 1602. Este número sirve de referencia para llamar a la celda "A"&G120 en "SEMILLAS" y asignar un valor a la variable n_1 .

La Etapa 3 es la activación de SOLVER, nótese que estamos usando la opción "GRG Nonlinear", y, por lo tanto, se necesita de unas semillas para iniciar los cálculos numéricos. El programa SOLVER mueve los valores de las celdas que han sido asignadas para guardar los valores de las variables a resolver, e intenta satisfacer las condicionales o condiciones de contorno del problema. Es muy frecuente que SOLVER no logre encontrar los valores de las variables que satisfacen todas las condicionales. Esto es debido a que las semillas no son de suficiente calidad. Una propuesta que se da en este estudio es asignar de manera aleatoria las nuevas semillas a SOLVER para ayudar a este programa a encontrar las mejores soluciones.

La Etapa 4 verifica si las soluciones son mayores que cero ($n_i > 0$), sino se cumple esta condicional, entonces, vuelve asignar semillas a las variables n_i .

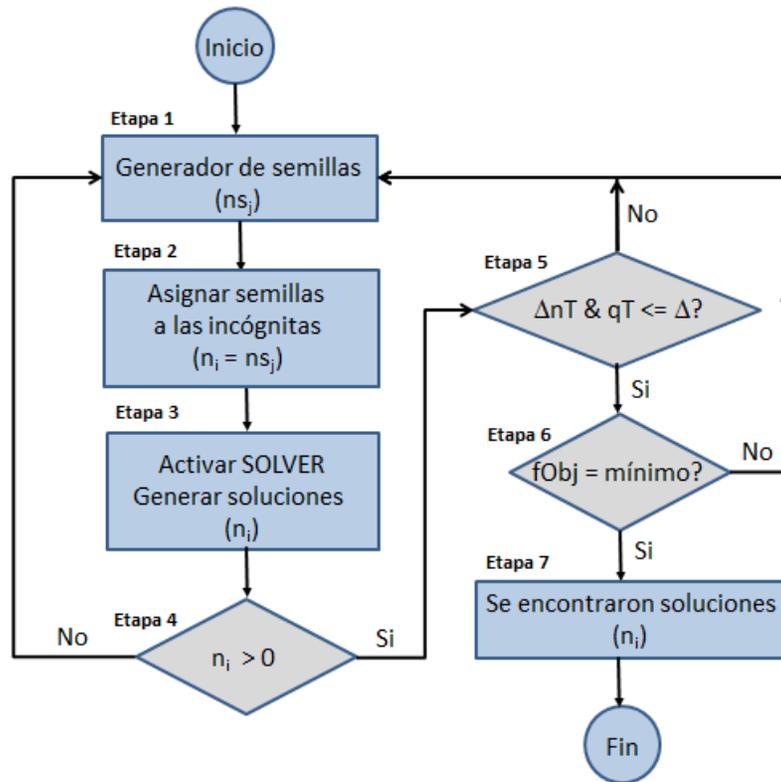


Fig. 1: Diagrama de flujo del programa PRESALT

La etapa 5 verifica si el balance de masa (ΔnT) y carga (qT) cierra a cero dentro de una tolerancia de $\pm\Delta$.

La Etapa 6 verifica si SOLVER logra la convergencia de las soluciones de las variables, tal que, la función objeto ($fObj$) es un mínimo dentro del conjunto de todos los ensayos exitosos y no exitosos realizados previamente.

A continuación, se van a plantear la metodología, propuesta en este estudio, para resolver un problema emblemático en el área de los multiequilibrios en sistemas iónicos, el cual implica la precipitación de sales de litio. El objetivo es aplicar SOLVER a problemas de multiequilibrios iónicos y cómo mejorar la convergencia de SOLVER, mediante métodos estocásticos para la búsqueda de las mejores semillas, que permitan la convergencia de SOLVER hacia la obtención de las soluciones buscadas.

La Tabla 1 contiene la definición de los parámetros característicos que operan en los sistemas de multiequilibrios iónicos. En la Tabla 2 se resumen las ecuaciones que definen los condicionales que deben cumplir los valores de los parámetros n_i en equilibrio. En la Figura 3 se plantea un problema clásico de multiequilibrios iónicos cuya solución es muy difícil de obtener, aún para los programas especializados en el área de sistemas iónicos de alta concentración (Thomsen, 2022). El objetivo es calcular los valores de los moles en equilibrio (n_i), tanto en la fase acuosa, como en la fase sólida. Vamos aplicar las Tablas 1 y 2 al problema planteado en la Figura 3. Estamos asumiendo que el sistema en estudio, se puede aproximar a un sistema ideal, y donde el potencial químico μ_i para un componente i en estado acuoso, se puede expresar según la ecuación 18 de la Tabla 1 (ítem 18) y donde se asume que el factor γ_i es igual a uno ($\gamma_i=1$). Nótese que se utilizan molalidades en lugar de concentraciones molares, debido a que la molalidad es más exacta y conveniente para expresar la concentración en sistemas acuosos concentrados (Butler, 1964).

Tabla 1: Definición de los parámetros característicos de los problemas de multiequilibrios iónicos

Ítem	Parámetro	Definición
1	i	Subíndice "i" identifica un componente químico (i=1, 2, 3,..)
2	j	Subíndice "j" identifica un elemento químico (j= 1, 2, 3,..)
3	k	Subíndice "k" identifica tipo de elemento químico
3	s	Subíndice "s" identifica una reacción independiente (s=1, 2, 3,..)
4	ΔGf_i^0	Energía libre de Gibbs estándar de formación de i
5	ν_{is}	Coefficiente estequiométrico de i en la reacción s $\nu_{is} > 0 \Leftrightarrow i$ es producto $\nu_{is} < 0 \Leftrightarrow i$ es reactivo
6	a_{ki}	Índice estequiométrico para el elemento k del componente i Ejemplo H ₂ O, $a_{11}=2$, $a_{21}=1$
7	q_i	Carga de i Ejemplo Li ⁺ , $q_1=+1$
8	$m0_i$	molalidad de i a condiciones estándar (igual a 1 molal)
9	m_i	molalidad de i (moles/Kg solvente)
10	$n0_i$	Número de moles de i antes del equilibrio (moles iniciales)
11	ne_k	Número de moles del elemento k presentes en el sistema $ne_k = \sum_i^{NC} a_{ki} n0_i = \sum_i^{NC} a_{ki} n_i$
12	n_i	Número de moles de i en el equilibrio
13	Ne	Número total de elementos químicos del sistema
14	NC	Número total de componentes del sistema
15	NC_s	Número de componentes de la reacción independiente s
16	Nr	Número total de reacciones independientes del sistema
17	r_s	Reacción independiente s
18	$\hat{\mu}_i$	Potencial químico de i en la salmuera $\hat{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{m_i}{m_i^0} \cdot \gamma_i \right)$
19	μ_i^0	Potencial químico del componente i puro $\mu_i^0 = \Delta Gf_i^0$
20	γ_i	Coefficiente de la actividad de i

Tabla 2: Ecuaciones que definen los condicionales que deben cumplir los valores de los sistemas de multiequilibrios. (Ver Tabla 1 para la definición de los parámetros).

Ítem	Condicional
1	$G = \sum_i^{NC} n_i \hat{\mu}_i = \text{minimo}$
2	$\Delta n e_k = \left n 0_k - \sum_i^{NC} a_{ki} n_i \right = 0$
3	$g_s = \sum_i^{NC_s} \nu_{is} \hat{\mu}_i = 0$
4	$gT = \sum_s^{Nr} g_s = 0$
5	$\Delta n T = \sum_k^{Ne} \Delta n e_k = 0$
6	$qT = \left \sum_i^{NC} n_i q_i \right = 0$
7	$GT = fObj = G + gT + \Delta n T + qT = \text{minimo}$

Estado inicial (antes del equilibrio)

Fase acuosa	Gramos	moles
H2O	1000.000	55.508
Li+	45.000	6.483
Mg++	35.000	1.440
SO4--	449.724	4.682

Estado final (en equilibrio)

Fase acuosa	moles (?)	Fase sólida	moles (?)
Li+		Li2SO4	
Mg++		Li2SO4.H2O	
SO4--		MgSO4	
H+			
OH-			
HSO4-			

Fig. 3: Un problema clásico de multiequilibrios iónicos de alta concentración. Se parte de un sistema a 15°C y 100 Kp (1 Atmósfera) de presión, que tiene la composición de 55.508 moles de H2O, 6.483 moles de Li+, 1.440 moles de Mg++ y 4.682 moles de SO4²⁻. Se quiere saber cuántos moles de iones en la fase acuosa, y, cuántos moles de sales sólidos (Li2SO4, Li2SO4.H2O y MgSO4) hay en el equilibrio. Usar R=0.00192 Kcal/K-mol y asumir comportamiento ideal de las soluciones.

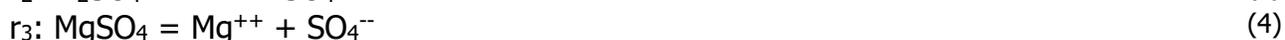
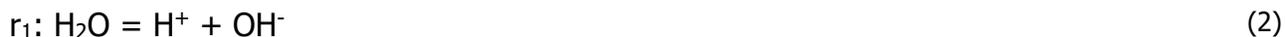
En la Tabla 3 se tabulan los valores de los parámetros que definen las propiedades de los componentes del sistema en estudio. En la primera columna se tienen los valores del subíndice i de cada componente. La segunda columna contiene las fórmulas de los componentes. La tercera columna contiene los valores del parámetro ΔG_f^0 (energía libre de formación estándar a 15°C) para cada componente, estos valores fueron tomados de la base de datos del programa HSC3 (1997). La cuarta columna contiene los valores de las cargas de los componentes del sistema. Por ejemplo, la carga del agua es igual a cero ($q_1=0$). Las columnas 5 a 9 contienen los valores de la cantidad de átomos de los elementos químicos que constituyen cada componente. Por ejemplo, el agua contiene 2 hidrógenos ($a_{11}=1$), 0 litio ($a_{12}=0$), 0 magnesio ($a_{13}=0$), 0 azufre ($a_{14}=0$), y 1 oxígeno ($a_{15}=1$).

Tabla 3: Valores de los parámetros que definen las propiedades de los componentes del sistema en estudio. Ver Tabla 1 para la definición de los parámetros.

i	Fórmula	ΔG_f^0 Kcal/mol	q_i	H $k=1$ a_{1i}	Li $k=2$ a_{2i}	Mg $k=3$ a_{3i}	S $k=4$ a_{4i}	O $k=5$ a_{5i}
1	H ₂ O	-73.135	0	2	0	0	0	1
2	Li ⁺	-67.397	+1	0	1	0	0	0
3	Mg ⁺⁺	-102.179	+2	0	0	1	0	0
4	SO ₄ ⁻	-218.685	-2	0	0	0	1	4
5	H ⁺	0.000	+1	1	0	0	0	0
6	OH ⁻	-54.233	-1	1	0	0	0	1
7	HSO ₄ ⁻	-221.045	-1	1	0	0	1	4
8	Li ₂ SO ₄	-351.178	0	0	2	0	1	4
9	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	-424.62	0	2	2	0	1	5
10	MgSO ₄	-307.89	0	0	0	1	1	4

Tomando en cuenta la cantidad de moles de componentes que entran al sistema, ver Figura 3, se puede calcular los moles de los elementos que entran al sistema, los cuales se conservan en el sistema hasta llegar al equilibrio. Aplicando la ecuación 11 de la Tabla 1 (ítem 11) se obtienen los moles totales de cada uno de los elementos químicos contenidos en el sistema. Nótese, que los valores de los parámetros ne_k se pueden calcular usando los moles iniciales de los componentes (n_{0i}), así como también, usando los moles en el equilibrio de los componentes, en ambos casos, el valor de ne_k debe ser el mismo, ya que la cantidad de moles de elementos se conserva entre el estado inicial y en el estado de equilibrio del sistema.

Las reacciones independientes (r_i) para este sistema en estudio, se definen como:



Por ejemplo, la reacción r_1 es la descomposición del agua en H^+ y OH^- (reacción de hidrólisis). Estas reacciones permiten definir los parámetros g_i (ver ecuación 3 de la Tabla 2) de la siguiente manera:

$$g_1 = \mu_5 + \mu_6 - \mu_1 = 0 \quad (6)$$

$$g_2 = 2 \cdot \mu_2 + \mu_4 - \mu_8 = 0 \quad (7)$$

$$g_3 = \mu_3 + \mu_4 - \mu_{10} = 0 \quad (8)$$

$$g_4 = \mu_7 - \mu_4 - \mu_5 = 0 \quad (9)$$

El parámetro gT (ver ecuación 4 de la Tabla 2), se define como:

$$gT = |g_1| + |g_2| + |g_3| + |g_4| = 0 \quad (10)$$

Las ecuaciones 18 y 19 de la Tabla 1 definen el potencial químico para los componentes del sistema. Aplicando estas ecuaciones al sistema en estudio, se obtiene (donde $RT = 0.553248$ Kcal/mol):

$$\text{H}_2\text{O}: \quad \mu_1 = \Delta G^0 f_1 \quad (11)$$

$$\text{Li}^+: \quad \mu_2 = \Delta G^0 f_2 + RT \cdot \ln(m_2) \quad m_2 = \text{molalidad de Li}^+ \quad (12)$$

$$\text{Mg}^{++}: \quad \mu_3 = \Delta G^0 f_3 + RT \cdot \ln(m_3) \quad m_3 = \text{molalidad de Mg}^{++} \quad (13)$$

$$\text{SO}_4^{--}: \quad \mu_4 = \Delta G^0 f_4 + RT \cdot \ln(m_4) \quad m_4 = \text{molalidad de SO}_4^{--} \quad (14)$$

$$\text{H}^+: \quad \mu_5 = \Delta G^0 f_5 + RT \cdot \ln(m_5) \quad m_5 = \text{molalidad de H}^+ \quad (15)$$

$$\text{OH}^-: \quad \mu_6 = \Delta G^0 f_6 + RT \cdot \ln(m_6) \quad m_6 = \text{molalidad de OH}^- \quad (16)$$

$$\text{HSO}_4^-: \quad \mu_7 = \Delta G^0 f_7 + RT \cdot \ln(m_7) \quad m_7 = \text{molalidad de HSO}_4^- \quad (17)$$

$$\text{Li}_2\text{SO}_4: \quad \mu_8 = \Delta G^0 f_8 \quad (18)$$

$$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}: \quad \mu_9 = \Delta G^0 f_9 \quad (19)$$

$$\text{MgSO}_4: \quad \mu_{10} = \Delta G^0 f_{10} \quad (20)$$

La ecuación 9 de la Tabla 1 define la molalidad de un componente acuoso. Aplicando esta ecuación al sistema en estudio (y sólo a los componentes acuosos), se obtiene (donde PMH_2O y n_1 son el peso molecular gramo y el número de moles de agua):

$$\text{Li}^+: \quad m_2 = n_2 / ((n_1 \cdot PMH_2O) / 1000) \quad (21)$$

$$\text{Mg}^{++}: \quad m_3 = n_3 / ((n_1 \cdot PMH_2O) / 1000) \quad (22)$$

$$\text{SO}_4^{--}: \quad m_4 = n_4 / ((n_1 \cdot PMH_2O) / 1000) \quad (23)$$

$$\text{H}^+: \quad m_5 = n_5 / ((n_1 \cdot PMH_2O) / 1000) \quad (24)$$

$$\text{OH}^-: \quad m_6 = n_6 / ((n_1 \cdot PMH_2O) / 1000) \quad (25)$$

$$\text{HSO}_4^-: \quad m_7 = n_7 / ((n_1 \cdot PMH_2O) / 1000) \quad (26)$$

La ecuación 1 de la Tabla 2 define el parámetro G (energía libre total del sistema). Aplicando esta ecuación al sistema en estudio, se obtiene:

$$G = n_1 \cdot \mu_1 + n_2 \cdot \mu_2 + n_3 \cdot \mu_3 + n_4 \cdot \mu_4 + n_5 \cdot \mu_5 + n_6 \cdot \mu_6 + n_7 \cdot \mu_7 + n_8 \cdot \mu_8 + n_9 \cdot \mu_9 + n_{10} \cdot \mu_{10} = \text{mínimo} \quad (27)$$

Es importante mencionar que SOLVER tiene una ventana principal y dos ventanas de opciones. En la ventana de opciones que controla la precisión de los condicionales (o restricciones) se asigna un valor igual a 10^{-12} , y la ventana de opciones que controla la precisión de la convergencia del método no lineal GRG se asigna un valor igual a 10^{-12} .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 4 se muestra la sección de la Hoja "EJERCICIO" de EXCEL que permite asignar aleatoriamente semillas que el programa SOLVER usa para realizar la búsqueda de soluciones para obtener los valores de equilibrio n_i . Los resultados son tabulados en la Hoja "TAB".

Se corrió el programa PRESALT para realizar 100 ciclos de cálculos con SOLVER (cada ciclo implica la generación de unas semillas que SOLVER las usa para obtener soluciones tentativas). Uno de los resultados más importantes es que SOLVER genera una gran cantidad de soluciones fallidas (que no cumplen los condicionales de la Tabla 2), ver Figura 5. Un examen de las columnas ΔnT y qT permite concluir que hay una gran cantidad de corridas con SOLVER que no cierran a cero estos parámetros. Una manera de filtrar los resultados irrelevantes de SOLVER, es ordenar la tabla de la Figura 5 usando la columna ΔnT con valores en forma creciente y seleccionar las filas de

datos cuyos valores de ΔnT sean, tales que, $\Delta nT < 0.01$, el resultado de esta operación se puede ver en la Figura 6.

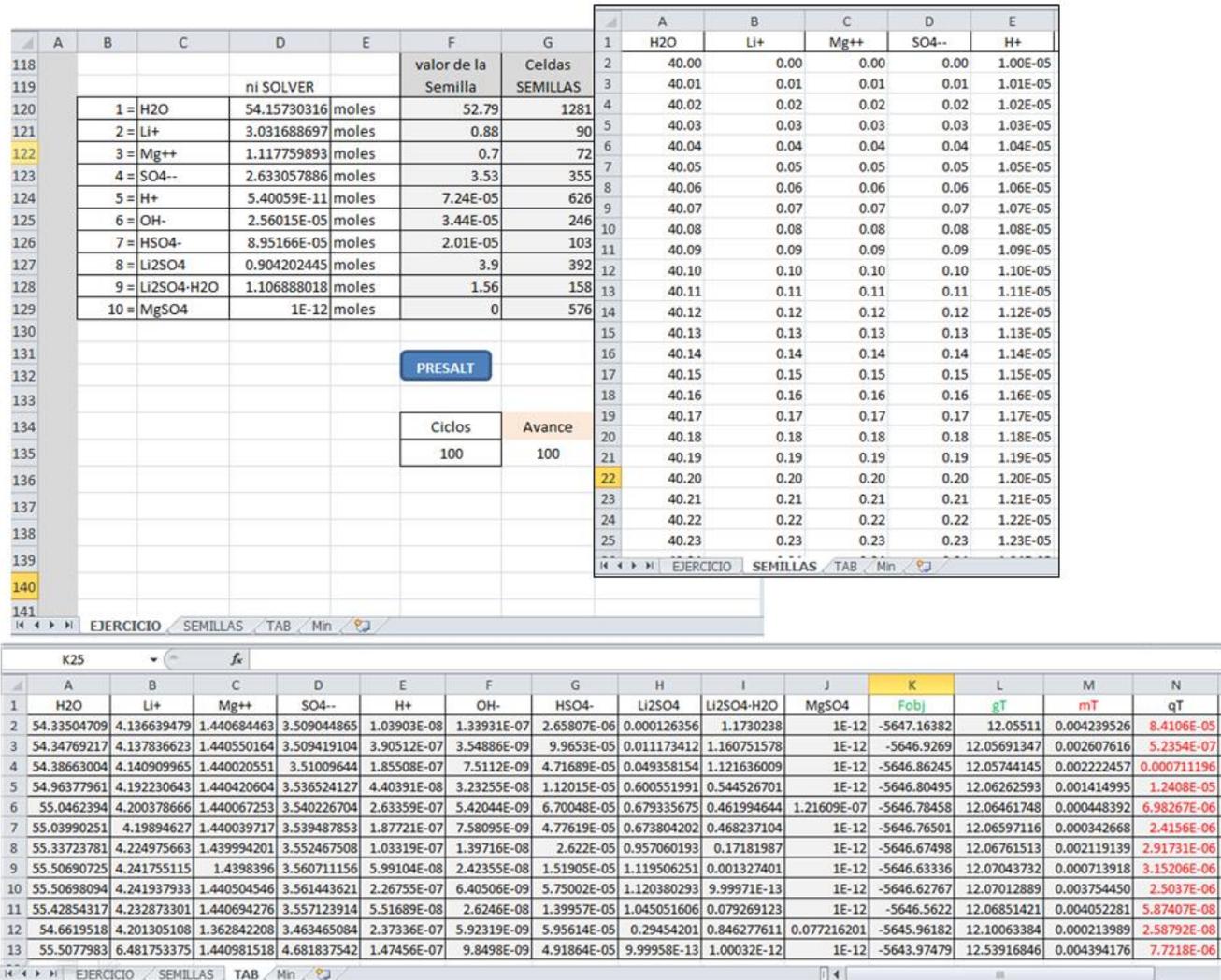


Fig. 4: Sección de la hoja de EXCEL donde se muestra las celdas que varía SOLVER, la columna de las semillas y la columna con los números de las celdas de donde ubican las semillas en la Hoja "SEMILLAS".

Posteriormente, se ordena la tabla de la Figura 6 usando la columna FObj con valores en forma creciente, el resultado de esta operación se puede ver en la Figura 6. La fila 2 de la tabla EXCEL de la Figura 7 contiene las mejores soluciones buscadas para el equilibrio iónico del problema planteado en la Figura 3, las cuales cumplen todos los condicionales de la Tabla 2 dentro de una tolerancia en los valores del ΔnT (balance de masa) de ± 0.008 .

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	H2O	Li+	Mg++	SO4--	H+	OH-	HSO4-	Li2SO4	Li2SO4-H2O	MgSO4	Fobj	gT	ΔnT	qT
2	54.97333766	5.50629839	0.938303677	3.653946069	3.8953E-08	3.65702E-08	5.82365E-05	0.511790348	0.108649098	0.534370455	-5654.09098	13.56312051	1.359399683	0.074955371
3	54.32534332	1.830730699	1.533365469	2.375873565	1.55911E-07	8.92198E-09	4.63315E-05	1.026123294	1.204954895	1E-12	-5628.06882	13.625203283	0.678251668	0.145668322
4	57.77347207	0.417507998	0.725418125	0.934102517	2.90565E-05	6.96293E-05	9.8643E-05	2.793704254	0.302412029	1.12263E-10	-5609.0577	26.01157554	6.665167004	3.015E-10
5	53.66430754	1.455087471	1.458208868	2.1889724	5.39607E-11	2.51585E-05	0.000115582	1.667190441	0.971967095	1E-12	-5625.68132	18.94368202	2.444356668	0.006580334
6	53.52839893	4.070810605	1.089250092	3.124377501	3.52003E-08	3.81084E-08	1.54343E-05	9.99951E-13	1.596722441	0.249614294	-5717.83713	12.67233683	2.711483611	0.000540348
7	55.51033171	5.292241931	1.414380499	4.06157982	4.17062E-07	3.48013E-09	0.000122507	0.538032593	9.99909E-13	0.087184584	-5644.12749	12.33383682	0.209355621	0.002278804
8	54.50676581	4.126422157	1.434971909	3.50117024	2.81567E-07	4.97406E-09	8.35615E-05	0.199911796	0.979540848	1E-12	-5644.61354	12.15620079	0.077437411	0.006057791
9	54.102492	2.359563408	1.606135258	2.734098476	2.07789E-07	6.64036E-09	6.60375E-05	0.388765656	1.452367521	1E-12	-5613.49516	13.1359553	1.185161809	0.103571136
10	53.86026128	3.186641931	1.438940363	3.032255763	5.40732E-08	2.5303E-08	1.20141E-05	9.99983E-13	1.645578099	1E-12	-5645.89129	12.48166799	0.032177547	8.5476E-07
11	52.40193485	1.337505868	0.030193212	0.687151721	1.13547E-10	1.14001E-05	0.000123263	0.890899182	3.130133561	1E-12	-5690.65961	22.65006287	4.451651122	0.02345188
12	54.87098728	4.198637986	1.440204286	3.539387751	7.42582E-08	1.9113E-08	1.89368E-05	0.504853902	0.637283154	7.07259E-09	-5646.81306	12.06518558	0.000360046	0.000251274
13	53.61602731	0.67635648	0.291401838	0.739738828	4.70156E-11	2.8823E-05	8.39797E-05	1.026313933	1.893303691	1.064266578	-5627.89364	22.3794109	0.330976021	0.220430302
14	54.37989974	4.8949797	0.511553408	2.954091053	6.81871E-11	2.0444E-05	4.07149E-05	0.628833017	1.249669318	1E-12	-5729.34036	17.20003326	4.216773281	0.009843252
15	55.28209747	5.631682241	1.30480701	4.12061605	6.74651E-06	3.83413E-05	3.25204E-05	0.006036901	0.35922078	2.66074E-08	-5580.11056	21.40933902	1.367299207	4.53419E-08
16	54.11431884	4.647898369	0.96973301	3.294174988	3.4645E-07	3.98371E-09	9.1377E-05	1E-12	1.388927907	1E-12	-5660.05071	12.4549583	1.426234771	0.00107604
17	54.37025923	1.200200365	1.719324169	2.323309899	5.45465E-07	2.54908E-09	0.000113361	1.201266252	1.137958107	1E-12	-5629.43817	13.88923438	0.978300024	0.007881912
18	54.6967218	4.167351554	1.44027844	3.523945947	2.95477E-08	4.77379E-08	7.5248E-06	0.346135733	0.811479201	1E-12	-5646.86735	12.05954304	0.000910527	8.99697E-06
19	55.18331017	3.564481539	1.401612796	3.183402666	1.21744E-07	1.17884E-08	3.45354E-05	1.043246088	0.429370026	1E-12	-5646.4945	12.50521469	0.30180683	0.000867373
20	55.12839362	4.55465556	1.435110742	3.711908526	2.37935E-07	6.0156E-09	9.55538E-05	0.655321186	0.319159846	1E-12	-5643.42576	12.38263474	0.192825693	0.000964671
21	54.50851855	3.885960383	0.725410247	2.685483416	3.7658E-07	3.68439E-07	9.32253E-05	0.145841236	1.680582481	1E-12	-5656.07297	12.93050173	3.284635748	0.00498164
22	53.87198785	2.649917173	1.40411004	1.545432969	6.29859E-11	2.17207E-05	0.000134451	1.662581259	1.53658753	1E-12	-5689.63525	19.91194763	0.00360046	0.001717111
23	55.492596	4.178907852	1.652659676	3.755064618	1.45527E-07	9.96928E-09	4.78636E-05	0.785754488	0.055694861	1E-12	-5609.8072	12.09220834	1.298801836	0.02594976
24	54.31215867	4.246686114	0.391196827	2.514548277	9.85813E-05	2.27403E-05	5.90538E-05	0.506361059	1.19443489	0.228715777	-5573.85351	24.18686522	3.160924098	4.88827E-10
25	54.83744356	4.106307211	1.772862889	3.825995804	9.87011E-08	1.43575E-08	2.67393E-05	0.187028241	0.670704129	1E-12	-5635.98971	11.93598269	1.005270997	1.47263E-05

Fig. 5: Sección de la Hoja "TAB" con 25 de las 100 corridas que se realizaron con SOLVER.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	H2O	Li+	Mg++	SO4--	H+	OH-	HSO4-	Li2SO4	Li2SO4-H2O	MgSO4	Fobj	gT	ΔnT	qT
2	54.82030082	4.547789084	0.747502013	3.021386116	1.02408E-07	1.38028E-08	2.23016E-05	0.279592042	0.688021507	0.69252189	-5638.34607	12.518342	0.000109376	1.33382E-06
3	55.50797537	4.709741811	1.440030367	3.794854838	3.44401E-07	4.20994E-09	9.30706E-05	0.886342523	0.000275949	1E-12	-5646.10377	12.18692228	0.000118801	1.3698E-07
4	54.87098728	4.198637986	1.440204286	3.539387751	7.42582E-08	1.9113E-08	1.89368E-05	0.504853902	0.637283154	7.07259E-09	-5646.81306	12.06518558	0.000360046	0.000251274
5	54.6967218	4.167351554	1.44027844	3.523945947	2.95477E-08	4.77379E-08	7.5248E-06	0.346135733	0.811479201	1E-12	-5646.86735	12.05954304	0.000910527	8.99697E-06
6	54.99628913	4.354057782	1.10655539	3.283473131	3.84471E-07	3.70846E-09	8.97899E-05	0.55232818	0.511943416	0.333434215	-5642.67715	12.25588314	0.001953613	0.000132891
7	54.06266494	3.591906396	0.349433919	2.145396597	1.90026E-07	7.24926E-09	2.98461E-05	9.99996E-13	1.445863965	1.090089009	-5633.54472	13.5250155	0.002193231	4.86234E-05
8	55.37767808	4.229027788	1.440709804	3.555156588	3.25081E-07	4.44679E-09	8.25606E-05	0.995719537	0.130620906	1E-12	-5646.65548	12.06826694	0.002260995	5.19802E-05
9	54.13895645	2.04624131	1.439586742	2.462674416	3.69115E-07	3.71181E-09	6.63286E-05	0.849081968	1.369359149	1E-12	-5647.0266	13.21988196	0.002429767	2.70298E-12
10	55.07340831	4.261182354	1.313853264	3.444408004	2.9586E-07	4.80794E-09	7.3166E-05	0.676853438	0.434687042	0.125497191	-5645.2544	12.13323744	0.002577073	1.9283E-12
11	55.23485289	4.216179498	1.44078259	3.548865859	5.23885E-08	2.74524E-08	1.33055E-05	0.859183764	0.273438291	2.3167E-07	-5646.66912	12.06588796	0.002581967	3.19887E-07
12	54.5822637	4.187936598	1.386760849	3.480302131	5.09998E-07	2.74961E-09	0.000128271	0.220146242	0.926563792	0.054053941	-5646.18704	12.0881796	0.004861504	0.00072627
13	55.50786502	4.270767702	1.401298074	3.536670161	9.21645E-08	1.57587E-08	2.29927E-05	1.106949424	9.99958E-13	0.038908691	-5646.45685	12.09805076	0.007263833	6.13064E-07
14	54.33775968	4.136221357	1.441666965	3.50983942	2.04272E-07	7.03141E-09	6.62201E-05	1.00001E-12	1.171376258	9.99998E-13	-5646.72616	12.2028459	0.007904964	0.000189575
15	54.3343252	4.136594051	1.440554508	3.508837487	1.08159E-07	1.2867E-08	2.76122E-05	9.99999E-13	1.173946974	1E-12	-5647.40065	12.05397513	0.00831794	5.74837E-07

Fig. 6: Sección de la Hoja "TAB" en donde se han seleccionado sólo los resultados de SOLVER de la Figura 5 cuyos parámetros ΔnT son <0.01.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	H2O	Li+	Mg++	SO4--	H+	OH-	HSO4-	Li2SO4	Li2SO4-H2O	MgSO4	Fobj	gT	ΔnT	qT
2	54.33433252	4.136594051	1.440554508	3.508837487	1.08159E-07	1.2867E-08	2.76122E-05	9.99999E-13	1.173946974	1E-12	-5647.40065	12.05397513	0.00831794	5.74837E-07
3	54.13895645	2.04624131	1.439586742	2.462674416	3.69115E-07	3.71181E-09	6.63286E-05	0.849081968	1.369359149	1E-12	-5647.0266	13.21988196	0.002429767	2.70298E-12
4	54.6967218	4.167351554	1.44027844	3.523945947	2.95477E-08	4.77379E-08	7.5248E-06	0.346135733	0.811479201	1E-12	-5646.86735	12.05954304	0.000910527	8.99697E-06
5	54.87098728	4.198637986	1.440204286	3.539387751	7.42582E-08	1.9113E-08	1.89368E-05	0.504853902	0.637283154	7.07259E-09	-5646.81306	12.06518558	0.000360046	0.000251274
6	54.33775968	4.136221357	1.441666965	3.50983942	2.04272E-07	7.03141E-09	6.62201E-05	1.00001E-12	1.171376258	9.99998E-13	-5646.72616	12.2028459	0.007904964	0.000189575
7	55.23485289	4.216179498	1.44078259	3.548865859	5.23885E-08	2.74524E-08	1.33055E-05	0.859183764	0.273438291	2.3167E-07	-5646.66912	12.06588796	0.002581967	3.19887E-07
8	55.37767808	4.229027788	1.440709804	3.555156588	3.25081E-07	4.44679E-09	8.25606E-05	0.995719537	0.130620906	1E-12	-5646.65548	12.06826694	0.002260995	5.19802E-05
9	55.50786502	4.270767702	1.401298074	3.536670161	9.21645E-08	1.57587E-08	2.29927E-05	1.106949424	9.99958E-13	0.038908691	-5646.45685	12.09805076	0.007263833	6.13064E-07
10	54.5822637	4.187936598	1.386760849	3.480302131	5.09998E-07	2.74961E-09	0.000128271	0.220146242	0.926563792	0.054053941	-5646.18704	12.0881796	0.004861504	0.00072627
11	55.50797537	4.709741811	1.440030367	3.794854838	3.44401E-07	4.20994E-09	9.30706E-05	0.886342523	0.000275949	1E-12	-5646.10377	12.18692228	0.000118801	1.3698E-07
12	55.07340831	4.261182354	1.313853264	3.444408004	2.9586E-07	4.80794E-09	7.3166E-05	0.676853438	0.434687042	0.125497191	-5645.2544	12.13323744	0.002577073	1.9283E-12
13	54.99628913	4.354057782	1.10655539	3.28347313										

Se puede hacer el ejercicio de aumentar los ciclos, por ejemplo, 500 ciclos, para que SOLVER genere, aún más, soluciones tentativas, y, posteriormente, hacer una selección para aquellas soluciones de SOLVER que tengan un $\Delta nT < 0.001$, para luego seleccionar aquellas soluciones que contienen un valor mínimo de FObj. La fila 2 de la tabla EXCEL de la Figura 8 contiene las mejores soluciones buscadas para el equilibrio iónico del problema planteado en la Figura 3, dentro de una tolerancia en los valores del ΔnT (balance de masa) de ± 0.0008 .

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	H2O	Li+	Mg++	SO4--	H+	OH-	HSO4-	Li2SO4	Li2SO4·H2O	MgSO4	Fobj	gT	ΔnT	qT
2	54.33540255	4.137365347	1.439811574	3.508484133	6.64936E-08	2.09303E-08	1.69728E-05	9.99943E-13	1.173012471	1E-12	-5646.98554	12.05444463	0.000862865	3.3019E-06
3	54.33470598	4.135520191	1.440062042	3.507820449	2.56679E-08	5.41575E-08	6.55135E-06	9.99967E-13	1.173672679	1E-12	-5646.97117	12.055374	0.000502332	3.20382E-06
4	54.57235099	4.157734491	1.440014566	3.518856934	1.97349E-07	7.11125E-09	5.02253E-05	0.2267047	0.935940937	1.43519E-06	-5646.91099	12.05845034	9.6405E-05	2.79069E-07
5	54.80301085	4.168749977	1.439989804	3.524348212	1.3103E-07	1.08051E-08	3.33256E-05	0.451812355	0.705322529	6.33961E-10	-5646.83762	12.06464368	0.000252901	4.41281E-08
6	54.74561535	4.166840557	1.440138691	3.523515678	3.38601E-07	4.16763E-09	8.60016E-05	0.395184809	0.762693239	9.99999E-13	-5646.82912	12.0638081	0.00095733	9.15232E-07
7	54.95918373	4.19180758	1.440123056	3.535991868	2.736E-07	5.20422E-09	6.94702E-05	0.596740696	0.548823268	1E-12	-5646.79355	12.06339342	0.000817345	7.53261E-07
8	55.06011696	4.200768156	1.439999903	3.540369387	1.57769E-07	9.05594E-09	4.013E-05	0.693102703	0.448098699	9.99986E-13	-5646.7789	12.06438943	0.000550703	1.07942E-05
9	54.99537347	4.195718014	1.440010206	3.537810142	2.5052E-07	5.67747E-09	6.37072E-05	0.630742696	0.512887292	1.00016E-12	-5646.76542	12.0645172	0.000322035	5.46793E-05
10	55.09689832	4.202949123	1.439996132	3.541415008	1.56072E-07	9.16843E-09	3.96305E-05	0.72867657	0.41136402	1E-12	-5646.73701	12.0651905	0.000349155	7.1887E-05
11	55.22410304	4.215274566	1.440064338	3.547689847	8.59453E-08	1.67261E-08	2.18161E-05	0.849653931	0.284168777	1.00003E-12	-5646.70711	12.06630372	0.000252078	1.80039E-06
12	55.42312504	5.279627272	1.385002147	4.024809407	4.77057E-08	3.03518E-08	1.37159E-05	0.516505345	0.085051299	0.055236925	-5644.8388	12.33557503	0.000971892	9.47624E-07
13	54.92015866	4.472836582	0.857061778	3.093473147	6.23514E-08	2.28019E-08	1.38836E-05	0.417229774	0.588043076	0.582820316	-5639.73513	12.42380882	0.000766489	8.30436E-10
14	54.99326357	4.552269258	0.727573488	3.003691872	5.60394E-08	2.54399E-08	1.20999E-05	0.450366819	0.514953041	0.712530581	-5638.05763	12.53117435	0.000399177	2.04215E-05
15	54.74122456	4.59388135	0.636512765	2.933479667	4.15355E-07	3.40049E-09	8.7975E-05	0.177639295	0.766992909	0.803357489	-5636.95177	12.6179153	0.000499813	3.32319E-05

Fig. 8: Sección de la Hoja "TAB" donde se han ordenado en forma creciente los valores del parámetro FObj de la tabla EXCEL para 500 ciclos de cálculos con SOLVER. La fila 2 de la tabla de EXCEL contiene las mejores soluciones que cumplen con los condicionales de la Tabla 2.

En la Tabla 5 se muestra los resultados de los programas PRESALT (contiene a SOLVER como subrutina), HSC3 y AQSOL. El programa HSC3 tiene discrepancias con el programa AQSOL. La razón de esto, se debe a la baja calidad de los potenciales químicos del programa HSC3, este programa asume que el coeficiente de actividad es igual a uno ($\gamma_i=1$, ver ecuación 18 de la Tabla 1), asume idealidad de las disoluciones, por otro lado, los potenciales de AQSOL están reconocidos, como los de más alta precisión de los disponibles a nivel de programas comerciales.

Tabla 5: Valores de los moles en el equilibrio calculados por los programas PRESALT, HSC3 y AQSOL.

Especie	PRESALT(SOLVER) (1000 Ciclos)	HSC3	AQSOL
H2O	54.3352	53.953	54.84100
Li+	4.1367	0.9889	5.15000
Mg++	1.4400	1.4397	1.44000
SO4--	3.5084	1.9341	4.01500
H+	2E-07	7.98E-07	5.17E-08
OH-	8E-09	6.20E-09	2.91E-07
HSO4-	4E-05	7.92E-07	2.39E-07
Li2SO4	1E-12	1.1914	0.00000
Li2SO4·H2O	1.1731	1.5557	1.08800
MgSO4	1E-12	3.41E-04	0.00000

Los resultados de PRESALT se aproximan más a los del programa AQSOL que a los del programa HSC3, pese a que se asume, que los coeficientes de la actividad de los iones acuosos son iguales a uno (como el programa HSC3). Esto es debido a que PRESALT usa potenciales químicos de los iones acuosos expresados en función de la molalidad (ver ecuación 18 de la Tabla 1). Esto aumenta la exactitud, ya que la molalidad es más exacta con respecto a la molaridad como unidad de concentración en sistemas de alta concentración de iones. Por otro lado, PRESALT usa un método estocástico que genera semillas, y SOLVER calcula soluciones tentativas a este enorme conjunto de semillas, generando una búsqueda más exhaustiva que el programa HSC3 hacia las mejores soluciones del problema. Es bueno mencionar que la clave del funcionamiento del programa PRESALT (y de

SOLVER) es la propuesta, hecha en este estudio, de la función objeto FObj (ver ecuación 7 de la Tabla 2), la cual ayuda a buscar de manera más eficiente las soluciones óptimas.

Es importante acotar que el objetivo de este estudio no es la reproducción de los resultados dados por AQSOL, sino el objetivo que se persigue en este estudio, es expandir las potencialidades del programa SOLVER mediante una propuesta de generación estocástica de semillas. Los resultados mostrados en este estudio, demuestran que los problemas que presenta SOLVER para la resolución de sistemas fuertemente no lineales como el planteado en la Figura 3, pueden ser subsanados mediante el uso de la generación estocástica de semillas, y posterior filtrado de resultados irrelevantes, usando el criterio de la función objeto (FObj) definida según la ecuación 7 de la Tabla 2.

CONCLUSIONES

En este estudio se demuestra cómo extender la aplicabilidad de SOLVER a problemas de multiequilibrio iónicos (y potencialmente a otros tipos de problemas no lineales). Esto permite un enorme ahorro de codificación para crear programas o subrutinas que puedan resolver estos tipos de problemas.

Los resultados obtenidos con el programa PRESALT son más próximos a los resultados dados por AQSOL que a los resultados dados por HSC3, como consecuencia de la mejor calidad de los potenciales que usa PRESALT, y, además, que PRESALT usa un algoritmo más exhaustivo que HSC3 en la búsqueda de soluciones, adicionalmente, la eficiencia del algoritmo del programa PRESALT descansa en la propuesta de una función objeto FObj, la cual permite obtener de manera más eficiente, las soluciones óptimas buscadas.

AGRADECIMIENTOS

A la empresa D2D Eon Minerals por el apoyo otorgado para la realización de la presente investigación.

REFERENCIAS

Balzhiser, R., Samuels, M. & Eliassen J. (1974). "*Chemical Engineering Thermodynamics*", pag. 589-599, Ejemplo 12-9, Sistema: Fe-FeO-C-CO-CO₂-H₂O. 1ª Edición: Editorial Prentice Hall International Series in The Physical and Chemical Engineering Sciences.

Butler, J.N. (1964). "*Ionic equilibrium: A mathematical approach*". Capítulo 12: "Nonideality Correccions", Section 12-2: "Theoretical forms for the activity coefficient", pag.431. 1ª Edición Addison-Wesley Publishing Company.

Erdoğan, B. (2015). "*Separation of lithium from brines*", a thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of Middle East Technical University. <https://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12618542/index.pdf>

HSC3 (1997); Programa versión 3.0, OUTOKUMPU Research Oy. <https://www.outokumpu.com/en>

Pitzer, K.S. (1991). "*Activity coefficients in electrolyte solutions*". 2nd Edition Boca Raton CRC Press. ISBN 0849354153.

Thomsen, K. (1997). "*Aqueous Electrolytes Model Parameters and Process Simulation*", PhD Thesis Department of Chemical Engineering Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby. Denmark. <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.610.2369&rep=rep1&type=pdf>

Thomsen, K. (2022). Programa AQSOL. <https://www.phasediagram.dk/software-for-calculation-of-salt-precipitation/>

ANEXO: Programa PRESALT

Comentarios:

La variable nf es la cantidad de ciclos que va a realizar el programa PRESALT

```

Sub Macro1()
'
' Macro1 Macro
' AUTO SOLVER
'
Dim in1, nf
'
nf = Sheets("EJERCICIO").Cells(135, 6)
'
For in1 = 1 To nf
'
Sheets("EJERCICIO").Cells(135, 7) = in1
'
' Acceso directo: CTRL+a
'
    Sheets("TAB").Select
    Rows("2:2").Select
    Selection.Insert Shift:=xlDown
    Range("A2").Select
    Sheets("EJERCICIO").Select
    ActiveWindow.ScrollRow = 118
    ActiveWindow.ScrollRow = 117
    ActiveWindow.ScrollRow = 116
    ActiveWindow.ScrollRow = 115
    Range("F120:F129").Select
    Selection.Copy
    Range("D120").Select
    Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks _
        :=False, Transpose:=False
    Application.CutCopyMode = False
    Selection.Copy
    Sheets("TAB").Select
    Range("O2").Select
    Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteAll, Operation:=xlNone, SkipBlanks:= _
        False, Transpose:=True
    Range("A2").Select
    Sheets("EJERCICIO").Select
    SolverOk SetCell:="$C$206", MaxMinVal:=2, ValueOf:=0, ByChange:="$D$120:$D$129" _
        , Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
    SolverOk SetCell:="$C$206", MaxMinVal:=2, ValueOf:=0, ByChange:="$D$120:$D$129" _
        , Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
    SolverSolve (True)
    ActiveWindow.ScrollRow = 183
    ActiveWindow.ScrollRow = 182
    ActiveWindow.ScrollRow = 181
    ActiveWindow.ScrollRow = 180

```

ActiveWindow.ScrollRow = 179
ActiveWindow.ScrollRow = 178
ActiveWindow.ScrollRow = 177
ActiveWindow.ScrollRow = 176
ActiveWindow.ScrollRow = 175
ActiveWindow.ScrollRow = 174
ActiveWindow.ScrollRow = 173
ActiveWindow.ScrollRow = 172
ActiveWindow.ScrollRow = 171
ActiveWindow.ScrollRow = 170
ActiveWindow.ScrollRow = 169
ActiveWindow.ScrollRow = 168
ActiveWindow.ScrollRow = 167
ActiveWindow.ScrollRow = 166
ActiveWindow.ScrollRow = 165
ActiveWindow.ScrollRow = 164
ActiveWindow.ScrollRow = 163
ActiveWindow.ScrollRow = 162
ActiveWindow.ScrollRow = 161
ActiveWindow.ScrollRow = 160
ActiveWindow.ScrollRow = 159
ActiveWindow.ScrollRow = 158
ActiveWindow.ScrollRow = 157
ActiveWindow.ScrollRow = 156
ActiveWindow.ScrollRow = 155
ActiveWindow.ScrollRow = 154
ActiveWindow.ScrollRow = 153
ActiveWindow.ScrollRow = 152
ActiveWindow.ScrollRow = 151
ActiveWindow.ScrollRow = 150
ActiveWindow.ScrollRow = 149
ActiveWindow.ScrollRow = 148
ActiveWindow.ScrollRow = 147
ActiveWindow.ScrollRow = 146
ActiveWindow.ScrollRow = 145
ActiveWindow.ScrollRow = 144
ActiveWindow.ScrollRow = 143
ActiveWindow.ScrollRow = 142
ActiveWindow.ScrollRow = 141
ActiveWindow.ScrollRow = 140
ActiveWindow.ScrollRow = 139
ActiveWindow.ScrollRow = 138
ActiveWindow.ScrollRow = 137
ActiveWindow.ScrollRow = 136
ActiveWindow.ScrollRow = 135
ActiveWindow.ScrollRow = 134
ActiveWindow.ScrollRow = 133
ActiveWindow.ScrollRow = 132
ActiveWindow.ScrollRow = 131
ActiveWindow.ScrollRow = 130
ActiveWindow.ScrollRow = 129

```
ActiveWindow.ScrollRow = 128
ActiveWindow.ScrollRow = 127
ActiveWindow.ScrollRow = 126
ActiveWindow.ScrollRow = 125
ActiveWindow.ScrollRow = 124
ActiveWindow.ScrollRow = 123
Range("D133:D146").Select
Selection.Copy
ActiveWindow.ScrollRow = 122
ActiveWindow.ScrollRow = 121
ActiveWindow.ScrollRow = 120
ActiveWindow.ScrollRow = 119
ActiveWindow.ScrollRow = 118
ActiveWindow.ScrollRow = 117
ActiveWindow.ScrollRow = 116
ActiveWindow.ScrollRow = 115
ActiveWindow.ScrollRow = 114
Range("H120").Select
Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks _
:=False, Transpose:=False
Application.CutCopyMode = False
Selection.Copy
Sheets("TAB").Select
Range("A2").Select
Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteAll, Operation:=xlNone, SkipBlanks:= _
False, Transpose:=True
Range("A2").Select
Sheets("EJERCICIO").Select
Range("F133").Select
,
Next in1
,
End Sub
```

