

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUIMICAS



**TRATAMIENTO TÉRMICO DE CONCENTRADOS DE LAS SALMUERAS
DEL
SALAR DE UYUNI**

**TESIS DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
LICECIADO EN CIENCIAS QUIMICAS**

POSTULANTE: DIEGO RODRIGO ZAPATA ROSSO

TUTOR: Lic. RAFAEL LOPEZ BERZAÍN

**TRIBUNAL: Dr. HERIBERTO CASTAÑETA MARONI
Dr. SAUL CABRERA MEDINA**

**DICIEMBRE- 2013
LA PAZ - BOLIVIA**

Resumen

Una de las principales desventajas de la salmuera del Salar de Uyuni es la relación de litio a magnesio (1/19) que presenta. Aspecto que, a pesar de poseer la mayor reserva de litio del mundo, le resta competitividad frente a los salares de Atacama (Chile) y Cauchari (Argentina), los cuales presentan relaciones de litio a magnesio de (1/6) y (1/2.6) respectivamente.

En el presente trabajo se muestra que, al someter a la salmuera de Uyuni a una temperatura de 400°C, se obtiene un residuo solido que, lavado con agua, permite obtener una solución cuya relación litio a magnesio es de (1/0.21), además de óxido de magnesio (MgO), Kotoita ($Mg_3B_2O_6$) y ácido clorhídrico (HCl)

CONTENIDO

1. Contexto General.....	1
1.1 Pasado.....	1
1.1.1 La LITHCO en la argentina.....	5
1.2 Presente.....	6
1.2.1 El mercado mundial del litio.....	7
1.2.2 Las baterías de litio.....	9
1.2.3 El proyecto boliviano del litio.....	10
1.3 Futuro.....	11
1.3.1 El Proyecto ITER.....	11
1.3.2 Generación de Hidrogeno a partir de LiBH_4 y NaBH_4	12
2. Introducción a los Objetivos.....	13
2.1 Objetivo general.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
3 Metodología.....	15
4 Parte Experimental.....	16
4.1 Caracterización-Concentración de la Salmuera.....	16
4.2 Análisis Termogravimetrico de la salmuera concentrada.....	18
4.2.1 Tratamiento térmico a diferentes temperaturas.....	19
4.2.2 Tratamiento térmico teórico.....	20
4.2.3 Tratamiento térmico a temperatura constante.....	22

4.3 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX) y por Espectroscopía de Radiación Infrarroja (IR).....	26
4.4 Producción de HCl.....	30
4.5 Las pérdidas de cloruro de litio (LiCl).....	32
5 Conclusiones.....	34
6 Recomendaciones.....	35
7 Bibliografía.....	36
Anexo A Las crónicas del litio.....	38
Anexo B El análisis de salmuera.....	41
Anexo C Espectros DRX adicionales.....	47

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Reservas estimadas en las salmueras del Salar de Uyuni.....	1
Tabla 2.- Composición de la salmuera natural proveniente de la zona de Rio Grande.....	16
Tabla 3.- Composición de la salmuera concentrada proveniente de la zona de Rio Grande.....	17
Tabla 4.- Pérdida de peso (%) de la muestra B en función de la temperatura de calcinación.....	19
Tabla 5.- Recuperación (%) de litio, magnesio, cloruro y boro en función de la temperatura de trabajo.....	20
Tabla 6.- Ver la descripción en el documento principal.....	22
Tabla 7.- Análisis químico de la fase soluble de las muestras A ₁ , A ₂ , B ₁ y B ₂ expresados en mg/100 ml.....	23
Tabla 8.- Comparación de equivalentes de cationes y aniones provenientes de las muestras A ₁ , A ₂ , B ₁ y B ₂	23
Tabla 9.- Determinación del contenido de litio presente en los residuos Insolubles de las muestras calcinadas entre los 350 y 650°C.....	33
Tabla 9.- Determinación del contenido de litio presente en los residuos insolubles de las muestras A ₁ , B ₁ , A ₂ y B ₂ calcinadas a 400°C.....	33

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Variación de la Reserva Fiscal producto de la promulgación de la Ley 1854 del 8 de abril de 1998.....	4
Figura 2.- Consumo mundial de litio por uso final, 2000 – 2017.....	7
Figura 3.- Evolución de las exportaciones de Li_2CO_3 y LiCl desde Chile.....	8
Figura 4.- Masa de litio necesaria para producir 1 amperio durante 1 hora.....	9
Figura 5.- Producción de baterías de litio en millones de dólares (1991-2010).....	9
Figura 6.- Balance másico aproximado del proceso de encalado, planta Industrial.....	13
Figura 7.- Precipitación de sales por evaporación solar.....	17
Figura 8.- Recuperación (%) de litio, magnesio, cloruro y boro en fase acuosa en función de la temperatura	20
Figura 9.- Intercomparaciones teórico vs experimental muestras A_1, A_2, B_1 y B_2	25
Figura 10.- Equipo construido para la extracción de HCl	30
Figura 11.- Producción de HCl	31

1. CONTEXTO GENERAL

1.1 Pasado

La historia del litio en el Salar de Uyuni empieza el año de 1976 cuando un equipo de geólogos estadounidenses, encabezados por el Dr. George Edward Ericksen¹, da a conocer a la opinión pública la existencia de litio en las salmueras del salar². Este descubrimiento llama poderosamente la atención, debido a que uno de los usos más controversiales del litio en esa época era su empleo en experimentos de fusión nuclear.

A partir de este momento, un sinnúmero de investigaciones científicas se realizan en el salar, en las cuales están involucrados investigadores tanto nacionales como extranjeros.

Gracias a estas investigaciones, se efectúan las primeras estimaciones de reservas de no metálicos del Salar de Uyuni³ (Ver Tabla 1)

Elemento	Reservas en Millones de Toneladas
Li ⁺	8.9
Na ⁺	1600
K ⁺	194
Mg ⁺⁺	211
Ca ⁺⁺	7.7
B	7.7
Cl ⁻	3140
SO ₄ ⁼	278

Tabla 1.- Reservas en las salmueras del Salar de Uyuni

A la etapa de investigación, le sucede la etapa de desarrollo, lo cual en el caso del Salar de Uyuni era su explotación.

Es así que el 5 de Junio de 1986 la Lithium Corporation of America⁴ (hoy, FMC Lithium) presenta ante la oficina de patentes de Estados Unidos⁵ una patente en la que se describe un proceso industrial para la obtención de litio del Salar de Uyuni, dicha patente es concedida el 9 de Febrero de 1988.

A finales del mismo año, la Lithium Corporation of America empieza negociaciones con el gobierno boliviano, bajo la presidencia de Víctor Paz Estenssoro, pero debido a que era el último año de Víctor Paz en la presidencia, estas negociaciones se trasladan al gobierno de Jaime Paz Zamora.

El 14 de Febrero de 1992 el gobierno firma un contrato de riesgo compartido con la LITHCO por 40 años, pero inmediatamente éste es objetado, ya que la LITHCO solo pagaría 10% de impuestos mientras que la población boliviana pagaba 13% de impuestos⁶. Al final Paz Zamora cede y sube el impuesto para la explotación del salar, lo cual ocasiona la salida de la LITHCO del país hacia el Salar del Hombre Muerto, en la Argentina, el 30 de Mayo de 1992.

A doce años de la salida de la LITHCO, el Salar de Uyuni volvió a encabezar titulares de prensa, y no gracias a que una empresa transnacional hubiera estado interesada en su explotación, sino a que estuvo siendo “**explotado**” política y técnicamente por los mismos bolivianos.

La “explotación **política**” estaba estrechamente relacionada a la idea de que Bolivia no debía perder la oportunidad de exportar gas a mercados vecinos (Argentina , Brasil) y de ultramar (México , Estados Unidos), ya que si no lo hacia le pasaría lo mismo que a Potosí, o sea, seguiría siendo pobre a pesar de tener la mayor reserva de litio del mundo.

He aquí, algunos segmentos de los muchos artículos periodísticos relacionados al tema. Para mayor información consultar el **Anexo A**

¿ Bolivia ha olvidado que existe la “luna llena” ?

PULSO, MAYO 21, 2004

Bruce, Charles

“A propósito, vale la pena que nos remontemos a 1985, cuando una pequeña firma de consultores en La Paz elaboró un programa para atraer inversiones extranjeras hacia el país. Este emprendimiento no fue fácil debido, principalmente, a la desastrosa experiencia del Salar de Uyuni que fue uno de los errores más grandes en la historia de la minería boliviana. El gobierno de entonces no reparó en que el mercado del litio es extremadamente pequeño y que uno de los más importantes productores ofreció a Bolivia la oportunidad de producir y aprovisionar más del 40 por ciento del mercado. El Presidente cedió a presiones regionales y anuló el contrato del inversionista, con la consecuencia del traslado de la empresa extranjera al salar “Hombre Muerto” en Argentina, país que ahora goza los beneficios de este negocio ”

¡ Gobernabilidad, por favor!

La Prensa, Noviembre 27, 2004

Muller C., Herbert

“El litio es otro ejemplo, como decía alguien, de nuestra extraordinaria capacidad de defender, con una coherencia formidable, nuestro sacrosanto derecho a la pobreza”

Solemnes:...¡y tontitos!

Correo del Sur Abril 11,2004

Llobet T., Cayetano

“No me consta, pero me contaron que en Potosí hay una placa de homenaje "a los patriotas que defendieron el litio". Si es cierto —lo de la placa, porque lo de la "defensa del litio" fue un hecho— sería la mejor, la más lograda de las caricaturas nacionales: el homenaje a lo que se pierde, la loa a lo que no se logra, la admiración al fracaso sostenido”

¿Vamos a seguir sentados en nuestra garrafa, jugando con fósforos? ¿Vamos a seguir rifando las pocas posibilidades que tenemos, en nombre de la solemnidad y los discursos? Seríamos —por decirlo claro, mal y pronto— ¡solemnemente cojudos!

¿ País suicida?...

Correo del Sur, Junio 13, 2004

Llobet T., Cayetano

El país anoréxico: el que cree que se fortalece dejando de explotar el litio.

La explotación **técnica** del Salar de Uyuni empieza con la promulgación de la Ley 1854 el 8 de Abril de 1998, bajo la presidencia de Banzer. Dicha ley, en su acápite más importante dice: “Se declara la reserva fiscal del Gran Salar de Uyuni, comprendida en el perímetro que corresponde a la costra salina”

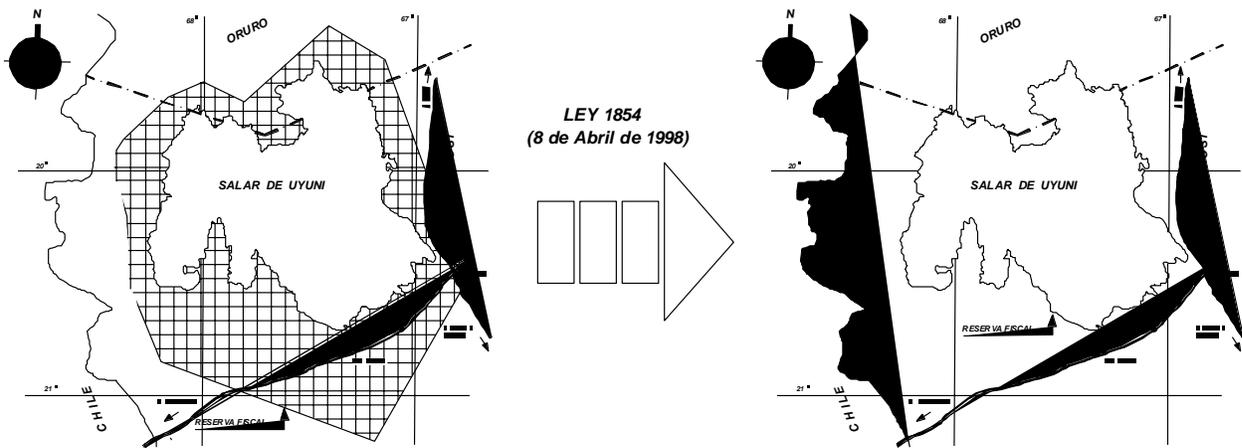


Figura 1.- Antes de la promulgación de la ley 1854, la reserva fiscal estaba conformada por la costra salina (color celeste) y una área adicional (cuadriculada) en la cual se encuentran importantes yacimientos de ulexita. Una vez promulgada la ley 1854 (8 de Abril de 1998) el área adicional es suprimida, dejando los yacimientos de ulexita libres para su explotación.

Con la reducción de la reserva fiscal la empresa boliviana Non-Metallic Minerals S.A. subsidiaria de la empresa chilena QUIBORAX⁷ logro adjudicarse importantes yacimientos de ulexita, los cuales anteriormente estaban dentro de una parte de la reserva fiscal.

A mediados del año 2002, Potosí empieza a presionar al gobierno para revertir dichas concesiones, que según numerosas investigaciones, fueron obtenidas a través de tráfico de influencias. Es así que el 23 de junio de 2004 mediante el Decreto 27589 el gobierno de Bolivia revierte las concesiones de la empresa Boliviano-Chilena.

En su defensa, la empresa decide iniciar un juicio internacional a Bolivia basándose en el Acuerdo de Protección Recíproca de Inversiones que firmaron Bolivia y Chile en 1994. A la fecha, dicha demanda se encuentra pendiente de resolución en el Centro Internacional de Arreglo de Diferencias Relativas a Inversiones.

1.1.1 La LITHCO en la Argentina

La LITHCO llega a un acuerdo con la provincia de Catamarca - Argentina para la explotación del Salar del Hombre Muerto en enero de 1992⁸, un mes antes de firmar el contrato de riesgo compartido con Bolivia. En 1995 la Lithium Corporation of America (LITHCO) es adquirida por la FMC Corporation. Posteriormente en 1997 entra en funcionamiento la planta de producción de carbonato de litio (11350 toneladas/año) y posteriormente, en enero de 1998, la planta de cloruro de litio (7260 toneladas/año).

Después de operar un año a plena capacidad, la empresa se ve obligada, en 1999 a discontinuar la producción de carbonato de litio, debido a problemas técnicos y de mercado. A partir de ese momento la FMC se dedica exclusivamente a la producción de cloruro de litio (LiCl), llegando incluso a importar carbonato de litio de la Sociedad Química y Minera de Chile (SQM) para tal cometido ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{LiCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$).

Impulsada por el repunte de los precios de las materias primas, el año 2002, la FMC decide reiniciar la producción de carbonato de litio con 906 toneladas, para luego producir 1000 y 4970 toneladas durante los años 2003 y 2004 respectivamente, lo cual junto a la producción de cloruro de litio (6303 toneladas) le reportaron ingresos por un valor de 35 millones de dólares el año 2004⁹.

1.1 PRESENTE

A nivel mundial, políticos y científicos están de acuerdo que una economía basada en combustibles fósiles no es sustentable a largo plazo, principalmente por tres razones:¹⁰.

- el impacto ambiental (efecto invernadero) que ocasiona la quema de combustibles fósiles ;
- el rápido incremento en el consumo de combustibles fósiles por parte de China e India ;
- la extrema dependencia de Estados Unidos y Europa por el petróleo y gas que se encuentran en Medio Oriente, Africa y Rusia.

A esto hay que sumar la fuerte inestabilidad política por la que está atravesando hoy en día Medio Oriente, debido a la intervención militar de Estados Unidos en Afganistán, Irak y a los deseos de Irán de reanudar su programa de enriquecimiento de uranio (algo que la Unión Europea y la administración Obama no están dispuestas a aceptar), lo que ha llevado a que el precio del barril de petróleo (160 litros) supere los 100 dólares, lo que ha repercutido por ejemplo en Chile, país importador neto de petróleo, en el cual el litro de gasolina cuesta alrededor de 1.58 dólares¹¹.

Ante la necesidad imperiosa de ser energéticamente independientes, Estados Unidos, Japón y la Unión Europea han puesto en marcha proyectos para dotarse de energía abundante, limpia y barata a través de la construcción de centrales hidroeléctricas, eólicas y solares con cuya generación eléctrica planean implementar el uso de autos híbridos/eléctricos impulsados por baterías de ión litio, lo que ha ocasionado un boom en la exploración/explotación de este elemento.

1.2.1 El mercado mundial del litio

Se estima que para el año 2013 la demanda mundial de litio metálico y sus derivados estará en el orden de las 150 mil toneladas de carbonato de litio equivalente, tal como lo demuestra la siguiente figura.

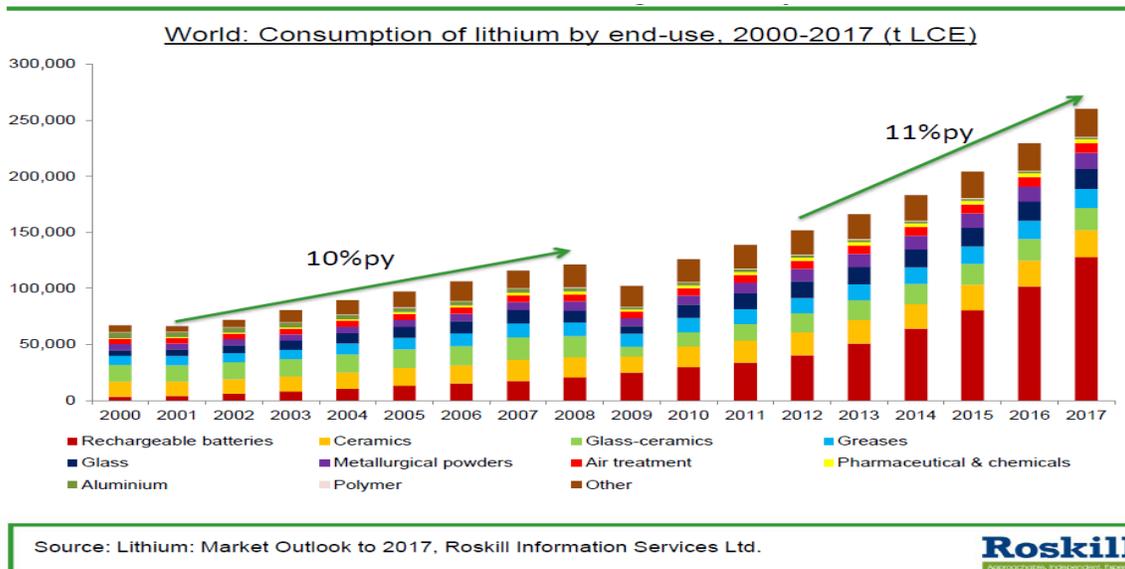


Figura 2.- Consumo mundial de litio por uso final, 2000-2017

El continuo crecimiento en la demanda de litio (metálico y sales) se debe en gran parte al segmento de las baterías recargables de litio, más que a la industria de fundición del aluminio, cuyo consumo de carbonato de litio ha ido disminuyendo paulatinamente.

Con respecto a las empresas inmersas en el negocio del litio se tienen los siguientes datos:

Los mayores productores de minerales de litio son Talison Lithium Limited y Galaxy Resources, ambas australianas, cuyos ingresos en conjunto bordearon los 135 millones de dólares el año 2011.

Los mayores productores de carbonato de litio (Li_2CO_3) son la Sociedad Química y Minera de Chile S.A. (SQM)¹² y Rockwood Lithium (Ex Chemetall)¹³, ambas empresas con operaciones en el Salar de Atacama y con una capacidad actual de producción de 48000 y 30000 toneladas/año respectivamente.

Cabe hacer notar que el año 2011 la SQM tuvo ingresos de 183 millones de dólares¹⁴ por la venta de litio y derivados del litio, mientras que Rockwood Lithium Chile tuvo ingresos de alrededor de 150 millones de dólares¹⁵.

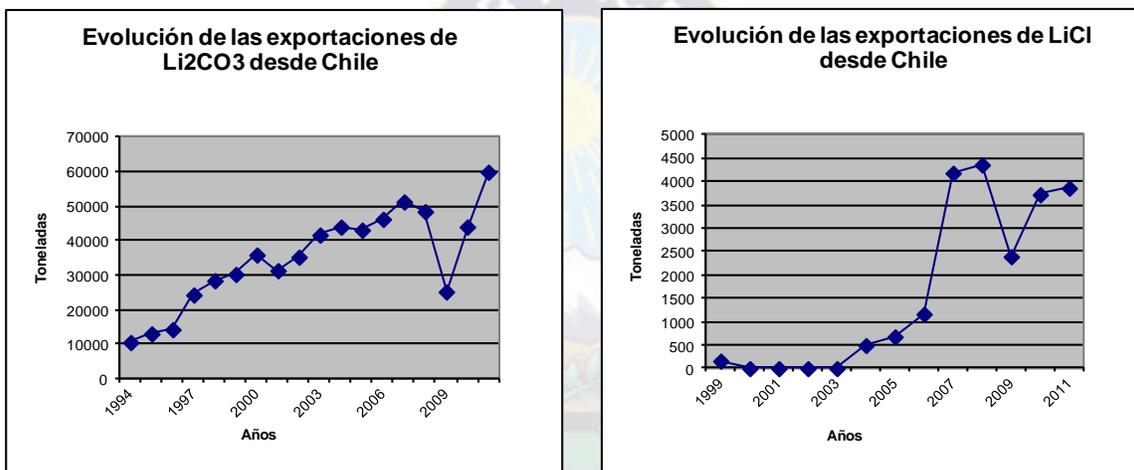


Figura 3.- Los siguientes cuadros muestran la gran evolución de las exportaciones de carbonato de litio y cloruro de litio desde Chile, las cuales han copado el 50% del mercado mundial^{16,17}.

Por otro lado, la FMC Lithium (E.E.U.U.) y Rockwood Lithium (Alemania) son los mayores productores de litio metálico y de sales de litio, cuyos ingresos en conjunto en el periodo 2011/12 rondaron los 675 millones de dólares.

Por los datos citados, queda claramente establecida la gran diferencia que en términos económicos, existe entre ser un país exportador de concentrados de litio como Australia y ser uno dedicado a la industrialización de estos (Ej. Alemania, Estados Unidos).

1.2.2 Las baterías de litio

Desde un punto de vista técnico, el litio es el elemento de mayor densidad energética que existe en la naturaleza, tal como lo refleja la siguiente Figura 4

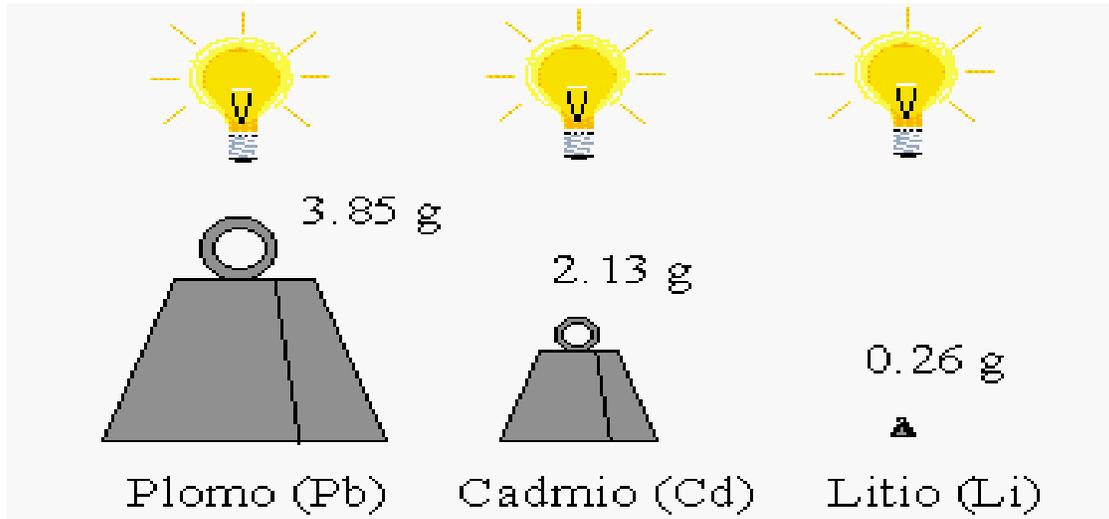


Figura 4.- Masa necesaria para producir 1 amperio durante 1 hora

y es gracias a esto que dicho elemento es el preferido en la fabricación de baterías, tanto primarias (no recargables) como secundarias (recargables), las cuales han experimentando un notable crecimiento en el mercado tal cual lo refleja la siguiente figura.

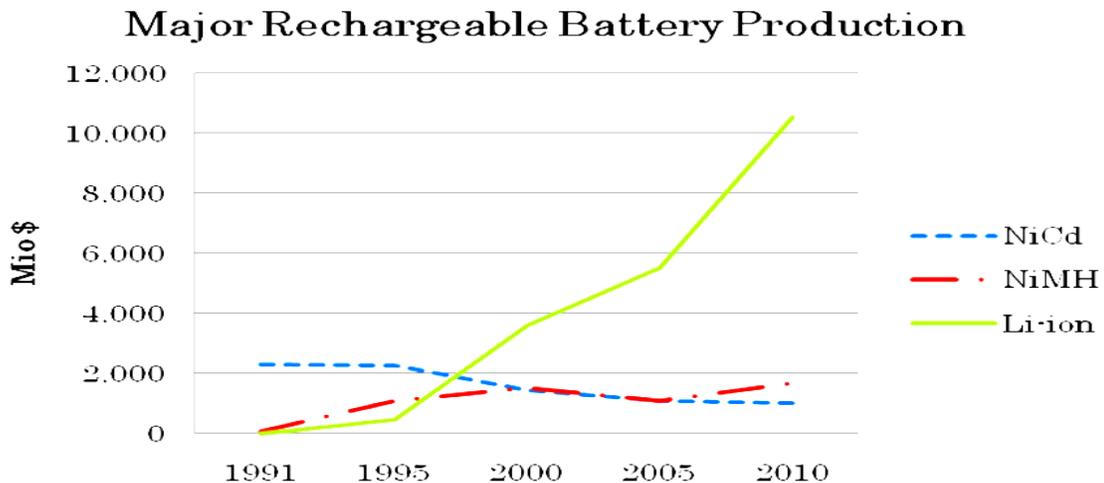


Figura 5.- Producción de baterías de litio en millones de dólares (1991-2010)¹⁸

1.2.3 EL PROYECTO BOLIVIANO DEL LITIO¹⁹

Durante la presidencia de Juan Evo Morales Ayma y a través del Decreto Supremo N° 29496 del 1 Abril de 2008 se instruye a la Corporación Minera de Bolivia (COMIBOL) crear dentro su estructura institucional una instancia responsable de la industrialización de los recursos evaporíticos del Salar de Uyuni.

Posteriormente la COMIBOL mediante la resolución de Directorio N° 3801/2008, aprueba el proyecto “Desarrollo Integral de las Salmueras del Salar de Uyuni” creando dentro su estructura institucional la Dirección Nacional de Recursos Evaporíticos de Bolivia, la cual a partir de Junio de 2010 pasa a denominarse Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos por resolución N° 4366/2010 del Directorio de la COMIBOL.

A 5 años de la promulgación del Decreto Supremo N° 29496 del 1 Abril de 2008, y a pesar de la inauguración de la planta semi industrial de Cloruro de Potasio (9 de Agosto de 2012) y la planta Piloto de Carbonato de Litio (3 de Enero de 2013) no se ha llegado a una producción piloto constante, debido principalmente a los siguientes factores.

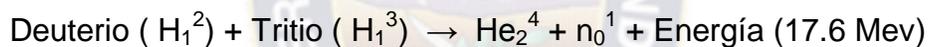
- En época de lluvias (Diciembre – Marzo), el Salar de Uyuni se inunda lo que ha provocado la dilución de las salmueras previamente concentradas, lo que ocasiona a su vez un retraso en la cosecha de las sales.
- La falta de un suministro constante y fiable de energía.
- La falta de empresas bolivianas que puedan generar los insumos requeridos por el proyecto, tal como ser el carbonato de sodio, Na_2CO_3 , el cual tiene que ser importado, lo cual eleva el costo de producción del Li_2CO_3 .

1.3 FUTURO

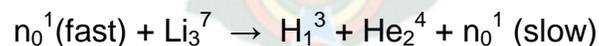
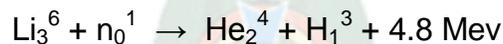
1.31.El proyecto ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor)²⁰

El proyecto ITER no es más que la puesta en marcha de un reactor experimental de Fusión Nuclear, el cual será construido en el sur de Francia (localidad de Cadarache). El proyecto será financiado por Japón, Estados Unidos, Corea del Sur, Rusia, China y la Unión Europea, a un costo de 13 mil millones de dólares, cuya construcción abarcará el periodo 2006-2016. El reactor tendrá la capacidad de producir 500 MW de energía eléctrica limpia.

Para generar energía eléctrica limpia es necesario fusionar un átomo de Deuterio y un átomo de Tritio a una temperatura de 100 millones de grados centígrados, como lo muestra la siguiente ecuación:



Por cada 6500 átomos de hidrógeno existe un átomo de Deuterio, mientras que el Tritio no existe en la naturaleza, por lo que es necesario sintetizarlo a partir de isótopos de litio, tal como se puede apreciar en las siguientes ecuaciones:



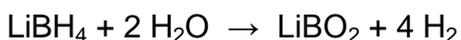
1.3.2 Generación de Hidrogeno a partir de LiBH₄ y NaBH₄

Durante los años 50 un grupo de investigadores de la Universidad de Chicago (Estados Unidos) liderizados por H.I. Schlesinger y Herbert C. Brown (Premio Nóbel de Química 1979, 1912-2004) descubrieron el potencial que tenia la hidrólisis del borohidruro de sodio (NaBH₄) para generar hidrógeno cuando o donde quiera que el uso del gas comprimido sea un inconveniente, tal como sucede hoy en día con los vehículos impulsados por celdas de combustible (Fuel Cell Cars).

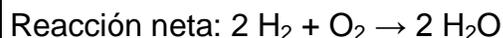
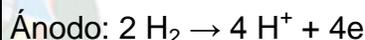
En estos últimos años, empresas tanto de Japón (Toyota ²¹) como de Estados Unidos (Protonex ²², Millenniumcell ²³, Dow Chemical ²⁴) han estado, por un lado, optimizando la hidrólisis del NaBH₄ para la obtención de hidrógeno a través de catalizadores sólidos (LiCoO₂, Ru, Pt, etc) y, por otro, disminuyendo los costos de producción de dicha sal, cuyo precio actual es de \$80/Kg.

Es de destacar que la japonesa Toyota ha volcado sus esfuerzos a la generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis del borohidruro de litio (LiBH₄), esto debido al mayor porcentaje en peso de hidrógeno (18.51) que tiene dicha sal en contraposición al 10.66 % que presenta el borohidruro de sodio.

Química de la hidrólisis del LiBH₄ y NaBH₄



Química de una Celda de Combustible



Ante los proyectos mencionados, queda claramente establecido que el litio tendrá un rol estratégico en la producción de energía de este nuevo siglo que empieza.

2. INTRODUCCION A LOS OBJETIVOS

Un buen número de salmueras contiene, por lo menos en el sentido comercial, una cantidad significativa de litio. Los valores de litio de algunas salmueras naturales, como por ejemplo las que se encuentran en el Valle Clayton, Nevada, pueden ser convenientemente recuperados como precipitados de carbonato de litio (Li_2CO_3) a través de técnicas estándar de tratamiento que involucran concentración evaporativa de la salmuera en etapas, seguida por tratamiento con carbonato de sodio (Na_2CO_3) de la salmuera concentrada. Sin embargo, otras salmueras que contienen una mayor concentración de litio y sulfato, sumados a una gran concentración de magnesio y otros componentes, resisten este tratamiento. Un ejemplo de estas salmueras complejas son las salmueras del Salar de Uyuni en Bolivia, cuya elevada cantidad de magnesio ha llevado a la Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos (GNRE) a programar el uso de aproximadamente 1000 toneladas de cal por día tal como lo demuestra la siguiente Figura 6:

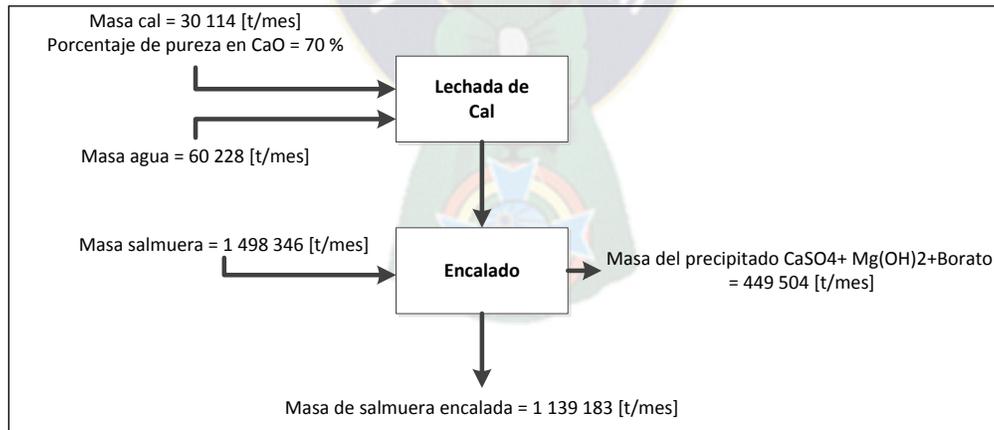


Figura 6. Balance másico aproximado del proceso de encalado, planta industrial²⁵

lo que apenas eliminará un 20 y 70% del magnesio y boro presente en la salmuera, por lo que sería conveniente encontrar un procedimiento alternativo más eficiente y barato.

2.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo del presente trabajo de investigación es el de desarrollar un proceso alternativo al uso tradicional de la lechada de cal para separar el litio del magnesio y el boro presentes en la salmuera del salar de Uyuni. La hipótesis de trabajo es que mediante el tratamiento térmico de la salmuera, las sales de magnesio y boro formarán compuestos insolubles en agua (MgO , B_2O_3) dejando tras de sí las sales solubles de litio en agua (Li_2SO_4 , $LiCl$).

2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

Objetivo 1.- Determinar el rango de temperatura óptimo en el cual tanto la bischofita ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), carnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) y ácido bórico (H_3BO_3) presentes en la salmuera pasan a formar una fracción no soluble en agua, producto de las siguientes reacciones químicas.²⁶



Objetivo 2.- Determinar la temperatura a la cual se tiene la mayor recuperación de litio con la menor presencia de magnesio y boro en la fase soluble en agua.

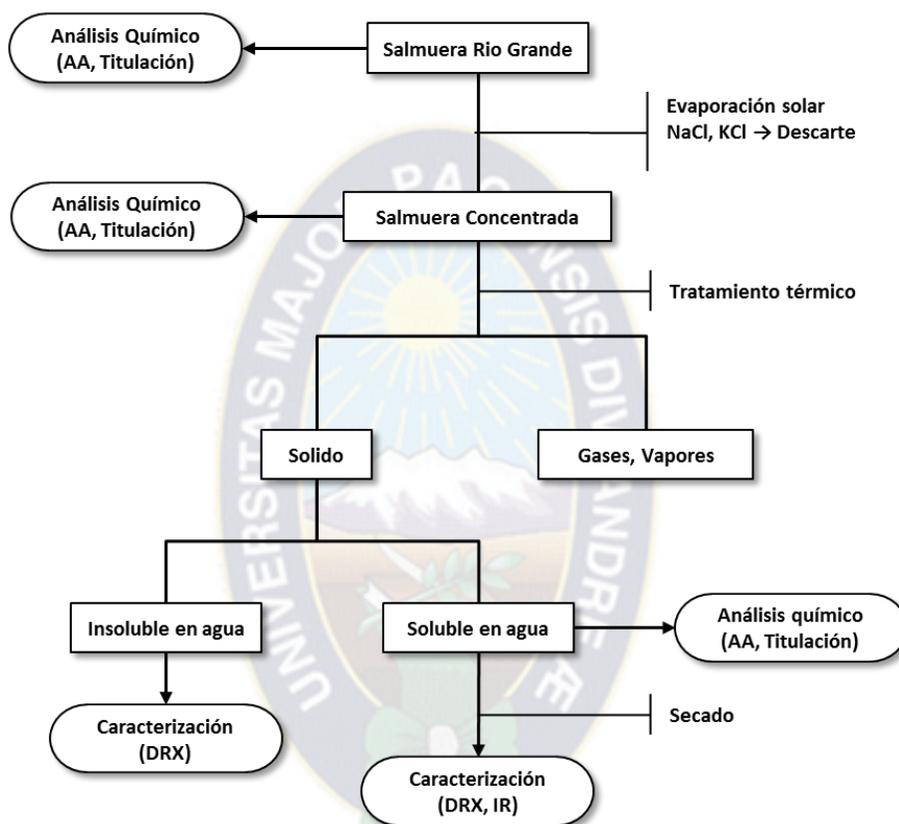
Objetivo 3.- Proceder a caracterizar tanto la fracción insoluble como la soluble por medio de la Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía IR

Objetivo 4.- Obtener una solución acuosa de HCl.

Objetivo 5.- Determinar el porcentaje de recuperación de litio con relación al litio presente en el concentrado sometido a la descomposición térmica

3. METODOLOGIA

Una vez obtenida la salmuera de la zona de Rio Grande, se procedió a seguir la siguiente secuencia de pasos:



Los equipos que se utilizaron en la presente investigación fueron los siguientes:

Espectrómetro de Absorción Atómica (Varian 1475), INQUIBOL LTDA.

Mufla (Ehraeus Instruments – 1100⁰C), Biología, UMSA

Equipo de Difracción de Rayos X (Rigaku – Geigerflex), Geología, UMSA

Equipo de Termogravimetría (Rigaku - Thermoflex), Geología, UMSA

Para una información más detallada acerca de los análisis químicos consultar el

Anexo B.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Caracterización-concentración de la salmuera

Durante el transcurso de la presente investigación, se trabajó con una salmuera proveniente de la zona de Río Grande, ubicada en el sur del Salar de Uyuni. Dicha zona se caracteriza por presentar las más altas concentraciones de litio, sodio, potasio, magnesio y boro, la cual la convierte en la región más atractiva para la explotación/industrialización del salar.

La composición química de la salmuera con que se trabajó es la siguiente:

Constituyente	Concentración (g/l)	Equivalentes/l
Li ⁺	4.72	0.68
Na ⁺	10.7	0.46
K ⁺	15.1	0.39
Mg ⁺⁺	75.3	6.20
H ₃ BO ₃	24.8	
Cl ⁻	253	7.14
SO ₄ ⁼	26.5	0.55
		Σ(+) = 7.73
		Σ(-) = 7.69

Σ(+) = Sumatoria de equivalentes de cationes

Σ(-) = Sumatoria de equivalentes de aniones.

Tabla 2.- Composición de la salmuera natural proveniente de la zona de Río Grande.

La concentración de dicha salmuera se llevó a cabo por simple evaporación solar, partiendo de un volumen inicial de 7.0 litros y finalizando en uno de 1.6 litros. La Figura 7 muestra las sales de NaCl y KCl depositadas en la base del recipiente que contiene la salmuera concentrada.



Figura 7.- Precipitación de sales por evaporación solar.

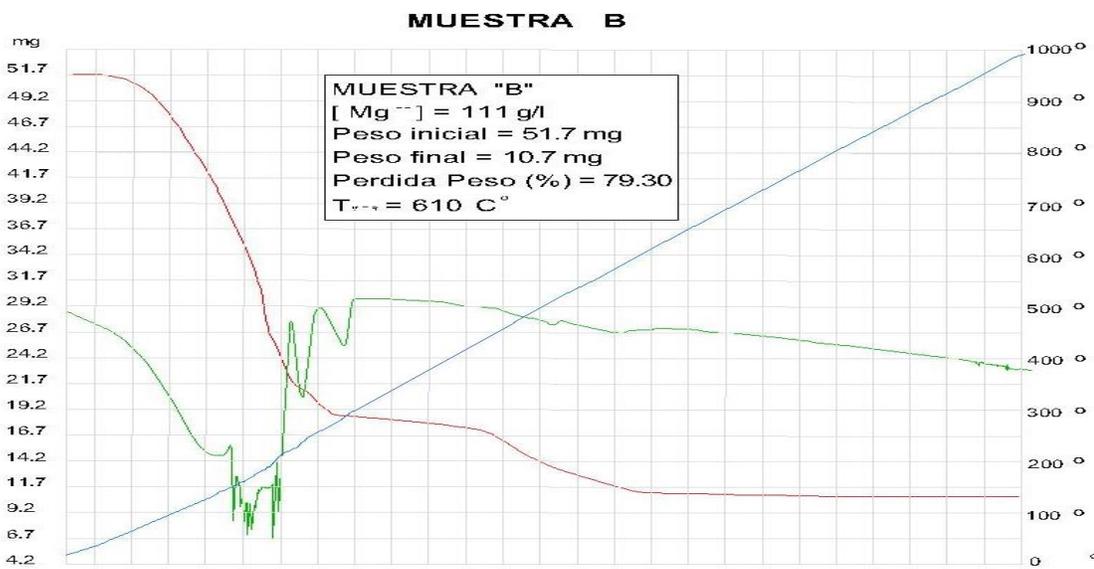
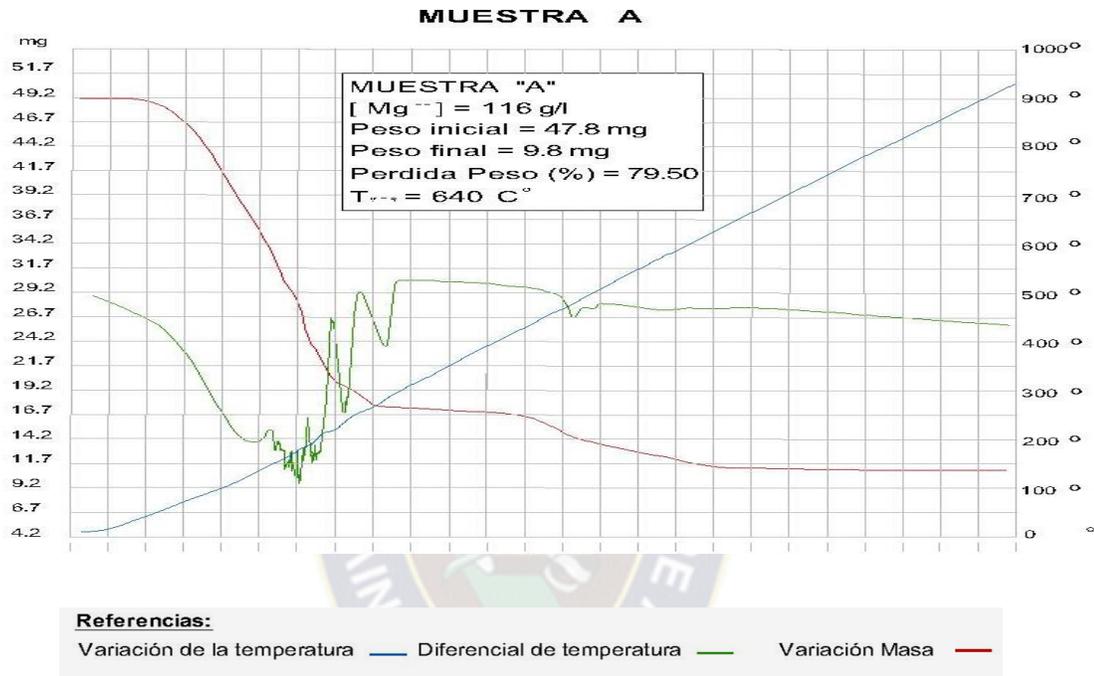
La Tabla 3 muestra los resultados de los análisis de la salmuera concentrada

Constituyente	Concentración (g/l)	Equivalentes/l
Li ⁺	6.35	0.91
Na ⁺	1.38	0.06
K ⁺	0.85	0.02
Mg ⁺⁺	107	8.80
H ₃ BO ₃	32.1	
Cl ⁻	328	9.25
SO ₄ ⁼	27.3	0.57
		Σ(+) = 9.79
	Densidad = 1.3525g/ml	Σ(-) = 9.82

Tabla 3.- Composición de la salmuera concentrada proveniente de la zona de Río Grande

4.2. Análisis termogravimétrico de la salmuera concentrada

En base a la hipótesis de trabajo, se tomó dos muestras de salmuera concentrada, las cuales diferían en la concentración de magnesio { $[Mg^{++}]_A = 116$ g/l , $[Mg^{++}]_B = 111$ g/l }, sometiendo a ambas a un análisis termogravimétrico (ATG) cuyos resultados se pueden apreciar a continuación.



4.2.1 Tratamiento térmico a diferentes temperaturas

En base a los resultados obtenidos en los análisis termogravimétricos anteriormente descritos, se decidió realizar una serie de tratamientos térmicos a la salmuera concentrada B ($[Mg^{++}] = 111g/l$) en un rango de temperaturas que varió entre los 350 y 650 °C. Cada prueba tuvo una duración de 24 horas, cuyos resultados se muestran a continuación en la Tabla 4

Temperatura de trabajo (°C)	Peso inicial (g) Salmuera B	Peso final I (g)	Pérdida de peso (%)	Peso final II (g)
350	8.7486	2.3929	72.6	1.7272
400	8.7523	1.7298	80.2	1.4968
450	8.7157	1.7218	80.2	1.4419
500	8.7140	1.6944	80.6	1.4392
550	8.6772	1.7092	80.3	1.4494
600	8.6771	1.6423	81.1	1.4491
650	8.7243	1.6395	81.2	1.4378

Peso final I = Peso después de tratamiento térmico.

Peso final II = Peso después de tratamiento térmico y de lavado con H₂O

Tabla 4. Pérdida de peso (%) de la muestra B en función de la temperatura

Los resultados experimentales muestran que la pérdida de peso que sufre la salmuera concentrada B entre los 400 y 650 °C es de alrededor del 80.6%, lo cual concuerda con el resultado, 79.3% proveniente del análisis termogravimétrico.

Por otro lado se puede apreciar claramente, Tabla 5 y Figura 8, cómo el porcentaje de recuperación de litio en la fase acuosa va disminuyendo conforme va aumentando la temperatura, ésto debido a la incrustación del cloruro de litio (LiCl) dentro de la matriz del crucible, óxido de magnesio (MgO) y kotoita (Mg₃B₂O₆), lo cual obliga a trabajar a baja temperatura, para minimizar la pérdida de litio, el elemento más valioso que contiene la salmuera del Salar de Uyuni.

Temperatura de trabajo (°C)	Litio soluble %	Magnesio soluble %	Cloruro soluble %	Boro soluble %
350	97.1	26.0	17.1	1.3
400	86.2	1.5	3.5	0.1
450	80.2	1.3	3.4	0.0
500	75.7	0.9	2.7	0.3
550	75.7	1.0	2.7	0.1
600	66.5	0.5	1.3	0.3
650	66.1	0.4	1.2	0.3

Tabla 5.- Recuperación (%) de litio, magnesio, cloruro y boro en fase acuosa en función de la temperatura de trabajo.

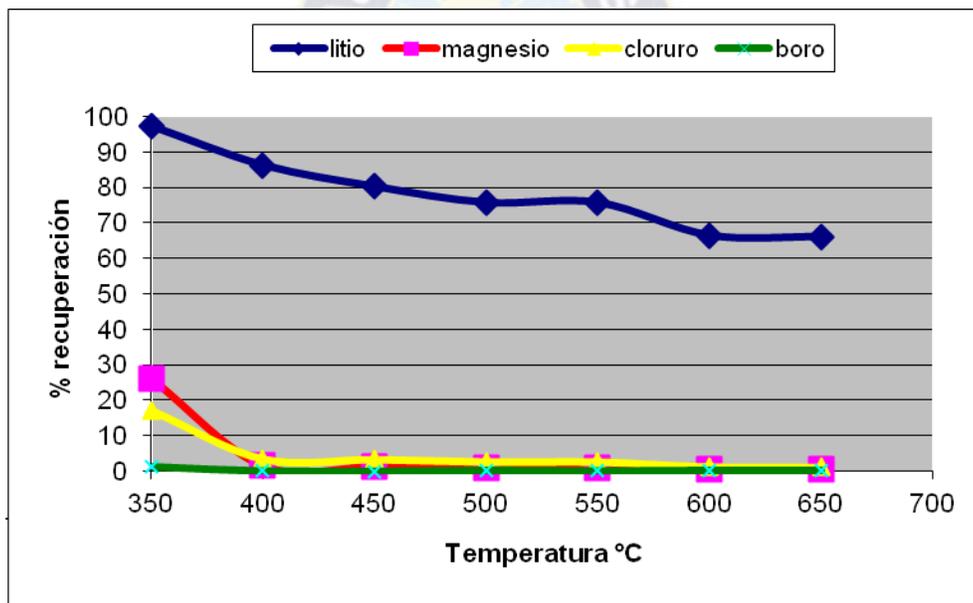
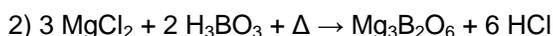
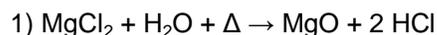


Figura 8. Recuperación (%) de litio, magnesio, cloruro y boro en fase acuosa en función de la temperatura.

4.2.2 Tratamiento Térmico Teórico

Posteriormente al tratamiento a diferentes temperaturas, se procedió a realizar una aproximación teórica del comportamiento térmico de un litro de salmuera concentrada de densidad 1.3525 g/ml, cuyos resultados se muestran a continuación:

Constituyente	MgCl ₂	H ₃ BO ₃	Li ₂ SO ₄	LiCl	NaCl	KCl	H ₂ O
Equivalentes/l	8.80	1.56	0.57	0.36	0.06	0.02	47.2
Concentración (g/l)	419	32.1	31.3	15.3	3.51	1.49	849.8



MgO	146 g	74.7%
Mg ₃ B ₂ O ₆	49.4 g	25.3 %

sólidos insolubles en H₂O

Li ₂ SO ₄	31.3 g	60.7 %
LiCl	15.3 g	29.6 %
NaCl	3.51 g	6.80 %
KCl	1.49 g	2.90 %

sólidos solubles en H₂O

HCl	321 g	27.4 %
H ₂ O	850 g	72.6 %

desprendido como gases

$$\begin{aligned} \sum \text{no volátiles} &= 146 + 49.4 + 31.3 + 15.3 + 3.51 + 1.49 \\ &= 247\text{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Pérdida de Peso (\%)} &= 100 - \{ (247) \cdot (100) / 1352.5 \} \\ &= 81.7 \end{aligned}$$

Del análisis de los resultados se llegan a las siguientes conclusiones:

- La pérdida de peso en porcentaje que experimentan ambas muestras A y B (ATG) es en promedio de 79.4, valor muy cercano al teóricamente calculado de 81.7, lo que nos indica que las aseveraciones hechas sobre la salmuera concentrada tanto en su composición química como en su comportamiento ante un tratamiento térmico, tienden a ser correctas.

- Al examinar los gráficos producidos por el análisis termo gravimétrico (ATG), de ambas muestras se puede apreciar claramente que a partir de los 625 °C no se presentan pérdidas en peso, lo cual es un indicativo de la finalización de todo tipo de reacciones, por lo que es innecesario e ineficiente trabajar por encima de dicha temperatura.

4.2.3 Tratamiento Térmico a Temperatura Constante

El tratamiento térmico de la salmuera concentrada debe llevarse a cabo a una temperatura que cumpla los siguientes dos requisitos:

- 1.- Debe permitir el mayor porcentaje de recuperación de litio en la fase acuosa
- 2.- Los porcentajes de magnesio, boro y cloruro, en la fase acuosa, deben ser lo más bajos posible.

En base a estos requisitos es que se decidió trabajar a una temperatura de 400 °C con cuatro muestras (A_1 , A_2 , B_1 , B_2), cuyos resultados se detallan a continuación.

Muestra	Volumen inicial(ml)	Peso Inicial(g)	Peso Final I (g)	Pérdida Peso (%)	Peso Final II (g)
A_1	6.4	8.6505	1.7010	80.3	1.5959
B_1	6.3	8.5461	1.7118	80.0	1.5754
A_2	6.3	8.5841	1.6710	80.5	1.4105
B_2	6.4	8.6502	1.7144	80.2	1.4405

Tabla 6.- Peso final I = Peso después de tratamiento térmico a 400° C
Peso final II = Peso después de tratamiento térmico y del lavado con H₂O

Nota: Las muestras A_1 y B_1 fueron tratadas por un periodo de 24 horas, mientras que las muestras A_2 y B_2 lo fueron por un periodo de 72 horas.

Una vez terminado el tratamiento térmico, las cuatro muestras fueron lavadas con agua destilada. Los líquidos del lavado fueron colectados en cuatro matraces aforados de 100 ml cada uno, para posteriormente ser analizados.

Los resultados de dichos análisis se exponen a continuación:

Constituyentes	Muestra A ₁ (24h)	Muestra A ₂ (72h)	Muestra B ₁ (24h)	Muestra B ₂ (72h)
Li ⁺	34.1	32.0	33.5	33.0
Mg ⁺⁺	9.30	2.36	12.5	3.64
K ⁺	5.12	4.96	6.10	4.70
Na ⁺	5.42	5.1	3.93	4.76
Cl ⁻	102	54.2	106	64.5
SO ₄ ⁼	150	157	160	168

Tabla 7.- Comparación de los resultados obtenidos, expresados en mg/100 ml.

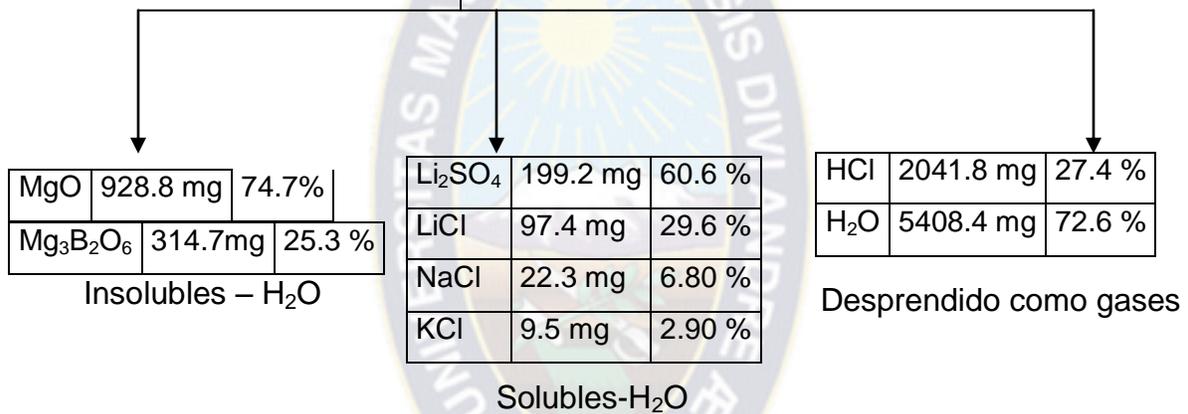
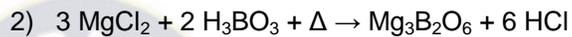
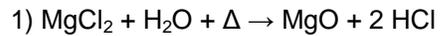
Equivalentes Químicos

Constituyentes	Muestra A ₁	Muestra B ₂	Muestra B ₁	Muestra B ₂
Li ⁺	4.91 x 10 ⁻³	4.61 x 10 ⁻³	4.83 x 10 ⁻³	4.75 x 10 ⁻³
Na ⁺	2.36 x 10 ⁻⁴	2.22 x 10 ⁻⁴	1.71 x 10 ⁻⁴	2.07 x 10 ⁻⁴
K ⁺	1.31 x 10 ⁻⁴	1.27 x 10 ⁻⁴	1.56 x 10 ⁻⁴	1.20 x 10 ⁻⁴
Mg ⁺⁺	7.65 x 10 ⁻⁴	1.94 x 10 ⁻⁴	1.03 x 10 ⁻³	2.99 x 10 ⁻⁴
Σ (+)	6.04 x 10⁻³	5.15 x 10⁻³	6.19 x 10⁻³	5.38 x 10⁻³
Cl ⁻	2.88 x 10 ⁻³	1.53 x 10 ⁻³	2.99 x 10 ⁻³	1.82 x 10 ⁻³
SO ₄ ⁼	3.12 x 10 ⁻³	3.27 x 10 ⁻³	3.33 x 10 ⁻³	3.50 x 10 ⁻³
Σ (-)	6.00 x 10⁻³	4.80 x 10⁻³	6.32 x 10⁻³	5.32 x 10⁻³

Tabla 8.- Comparación de equivalentes de cationes y aniones provenientes de las muestras A₁, A₂, B₁ y B₂

A continuación presentamos las intercomparaciones realizadas teórica y experimentalmente del promedio de valores de las muestras A₁, A₂, B₁ y B₂

Constituyentes	MgCl ₂	H ₃ BO ₃	Li ₂ SO ₄	LiCl	NaCl	KCl	H ₂ O
Miliequivalentes	56	9.91	3.62	2.30	0.38	0.13	300
Peso (mg)	2666.6	204.3	199.2	97.4	22.3	9.5	5408.4



INTERCOMPARACIONES (PROMEDIO)

Insolubles (Teórico)	Insolubles (Experimental)
1244 mg	1506 mg
Solubles (Teórico)	Solubles (Experimental)
328 mg	291 mg

Solubles (Teórico)	Peso (%)	Solubles (Experimental)	Peso (%)
Li ₂ SO ₄	60.6	Li ₂ SO ₄	63.0
LiCl	29.6	LiCl	20.2
NaCl	6.8	MgCl ₂	9.31
KCl	2.9	NaCl	4.17
		KCl	3.40

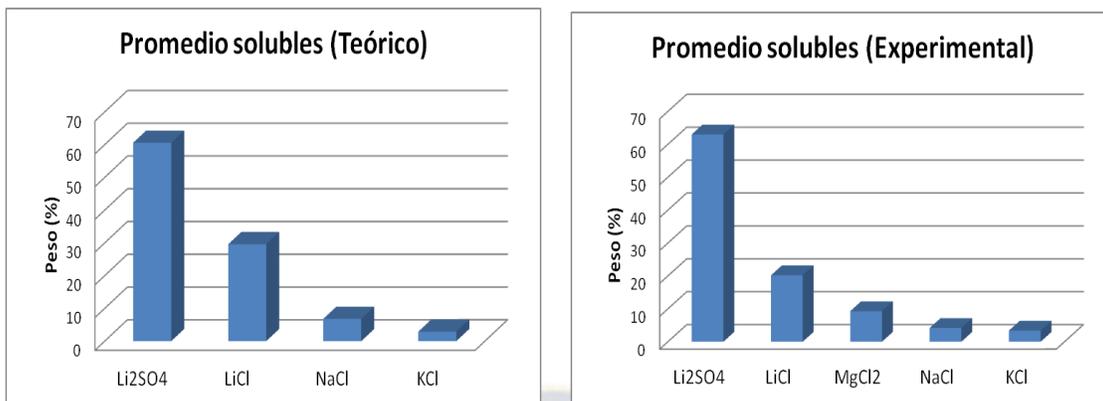


Figura 9.- Intercomparaciones Teórico vs Experimental promedio muestras A₁, A₂, B₁ y B₂

Al examinar tanto los resultados teóricos como experimentales se ve claramente que son muy similares/consistentes, aunque no exentos de variaciones, las cuales tienen las siguientes explicaciones:

- Durante la etapa experimental se pudo comprobar que el residuo sólido formado por la mezcla de MgO y Mg₃B₂O₆ tiende a absorber bastante agua en el proceso de lavado-secado, incluso hubo un par de veces en que el residuo después de ser lavado-secado pesaba más que antes de ser lavado, esto debido a la formación de hidromagnesita Mg₄(OH)₂(CO₃).3H₂O producto de la incorporación de CO₂ atmosférico.

Con respecto al residuo soluble promedio (A₁, A₂, B₁, B₂) se puede acotar lo siguiente:

- La recuperación de 33.1 mg de Li⁺ de los 40.4 mg introducidos originalmente (82% de recuperación) en la muestra se debe principalmente a la incrustación del LiCl, dentro de la matriz del crucible, del óxido de magnesio (MgO) y de la kotoita (Mg₃B₂O₆), lo cual obliga a trabajar a temperaturas no superiores a los 400°C.

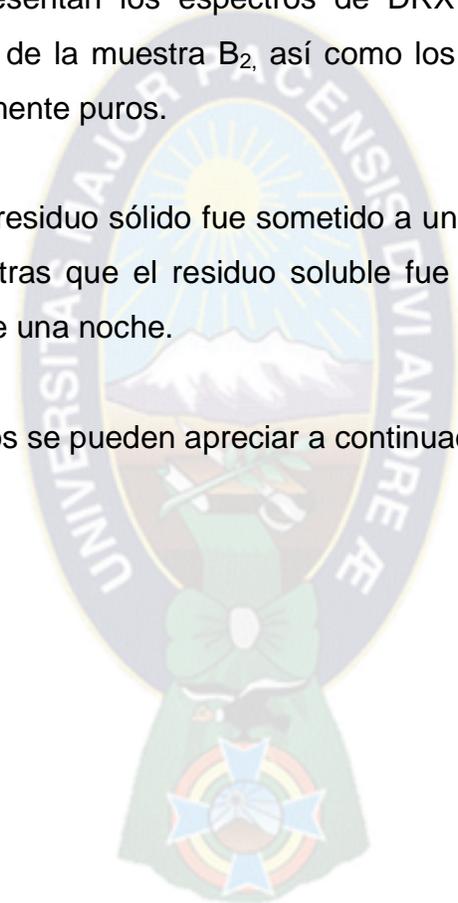
- La presencia de $MgCl_2$ se debe a que la velocidad de calentamiento de la mufla es muy alta, lo que ocasiona que el agua tienda a evaporarse más que a reaccionar con el $MgCl_2$.

4.3 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX) y por Espectroscopia de radiación Infrarroja (IR)

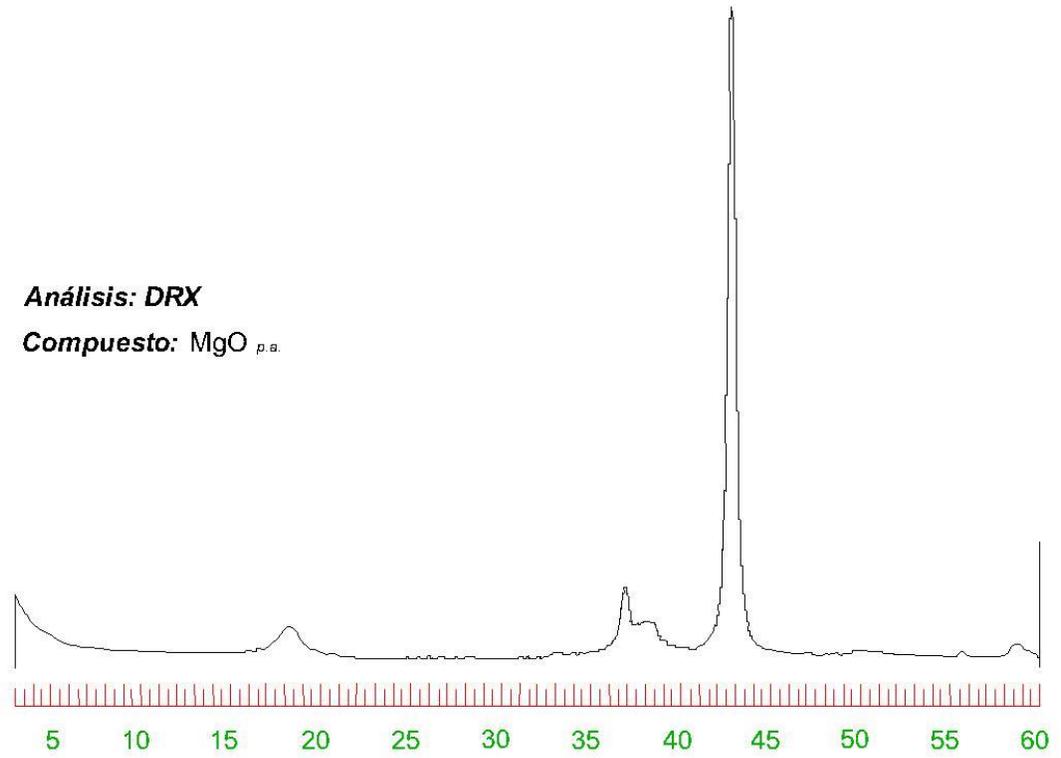
A continuación, se presentan los espectros de DRX e IR tanto del residuo insoluble como soluble de la muestra B_2 , así como los espectros obtenidos del MgO y Li_2SO_4 químicamente puros.

Para este cometido, el residuo sólido fue sometido a una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas mientras que el residuo soluble fue deshidratado a $105\text{ }^\circ\text{C}$ durante el transcurso de una noche.

Los resultados obtenidos se pueden apreciar a continuación:



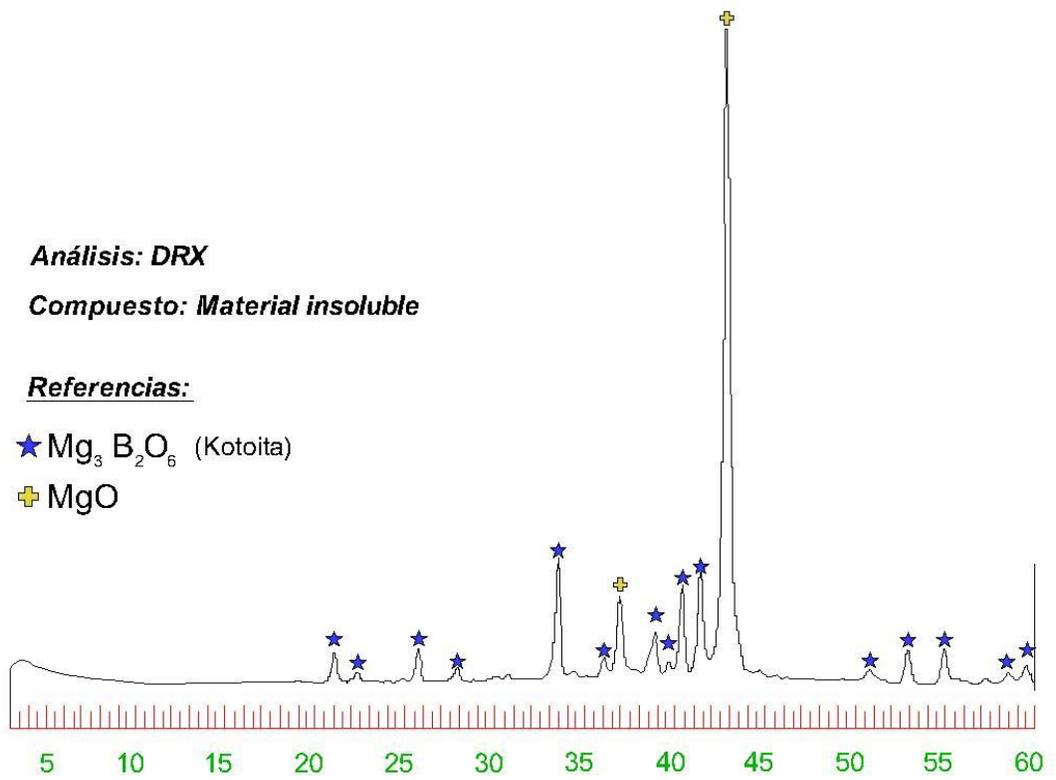
Análisis: DRX
Compuesto: MgO p.a.



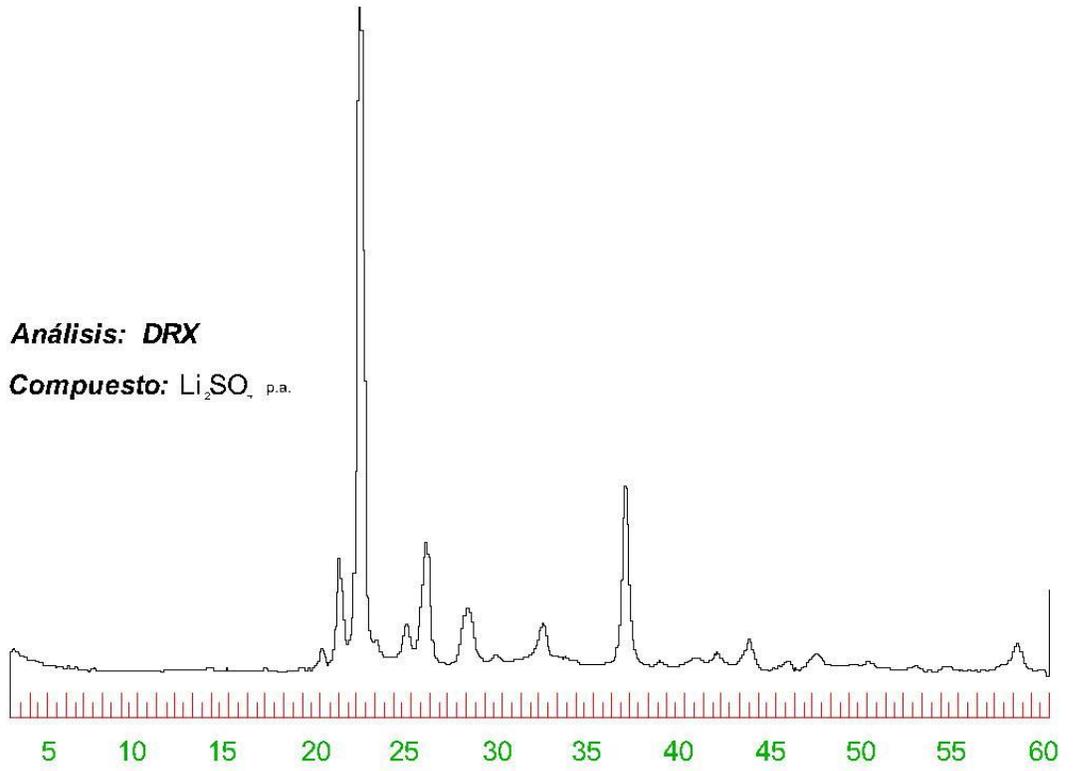
Análisis: DRX
Compuesto: Material insoluble

Referencias:

- ★ $Mg_3 B_2 O_6$ (Kotoita)
- ✚ MgO



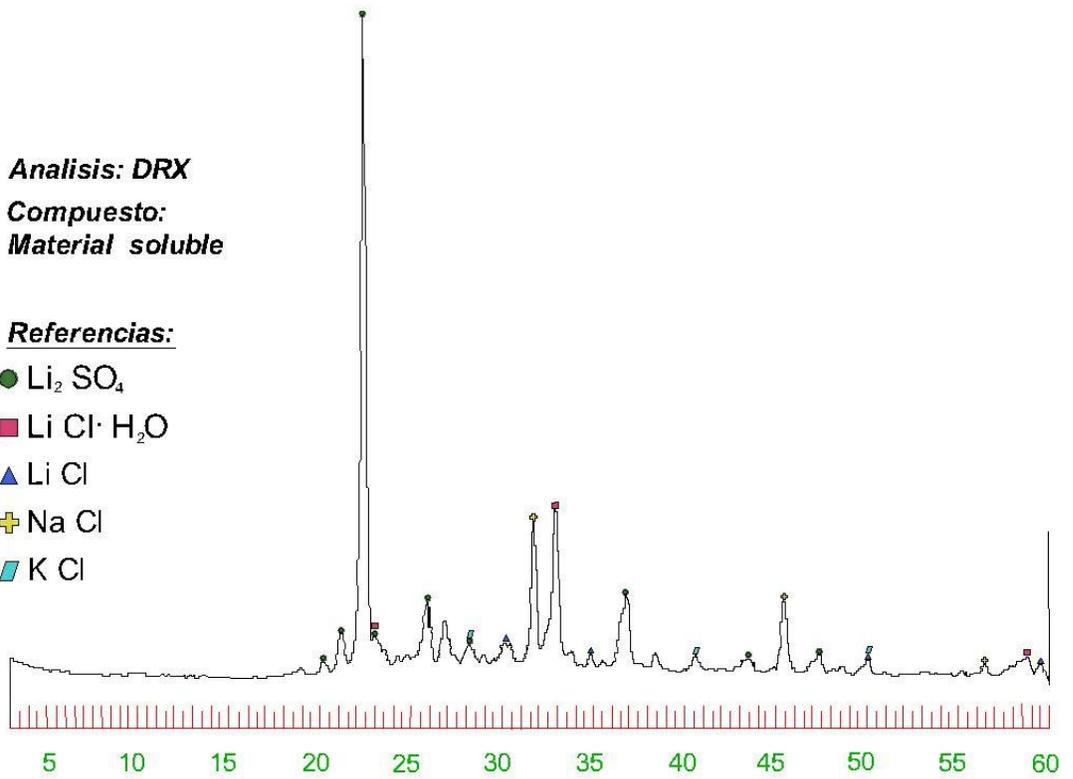
Análisis: DRX
Compuesto: Li_2SO_4 p.a.



Analisis: DRX
Compuesto:
Material soluble

Referencias:

- Li_2SO_4
- $\text{Li Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
- ▲ Li Cl
- ✚ Na Cl
- ▤ K Cl

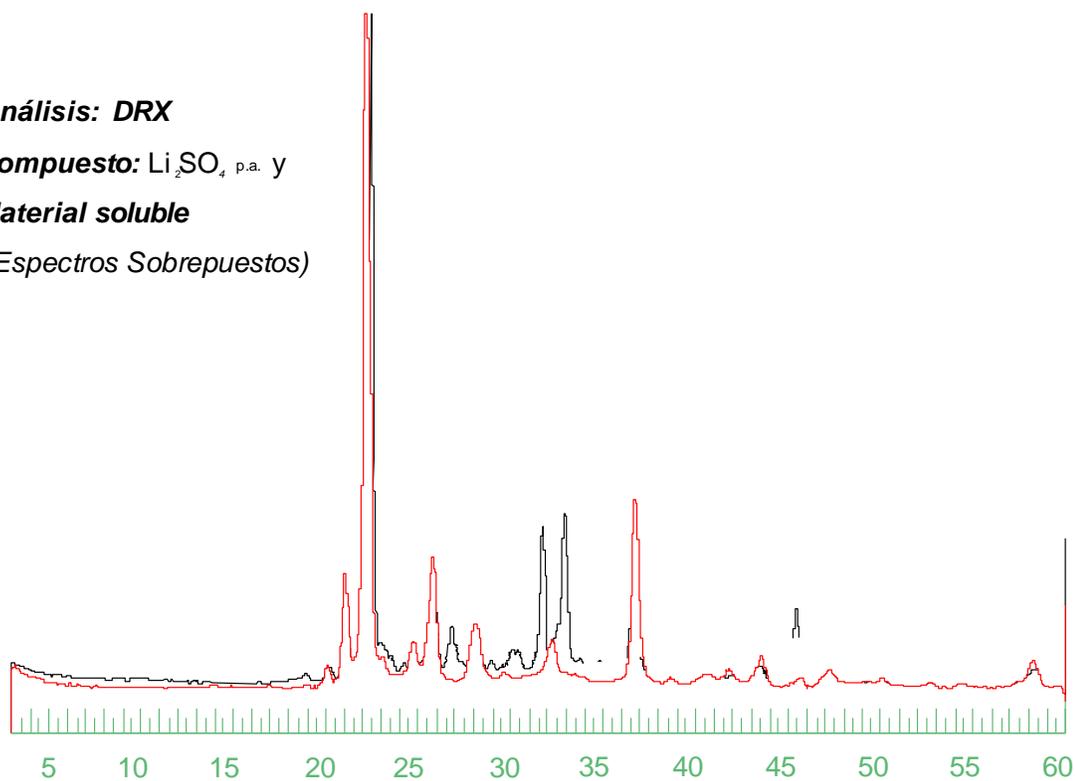


Análisis: DRX

Compuesto: Li_2SO_4 p.a. y

Material soluble

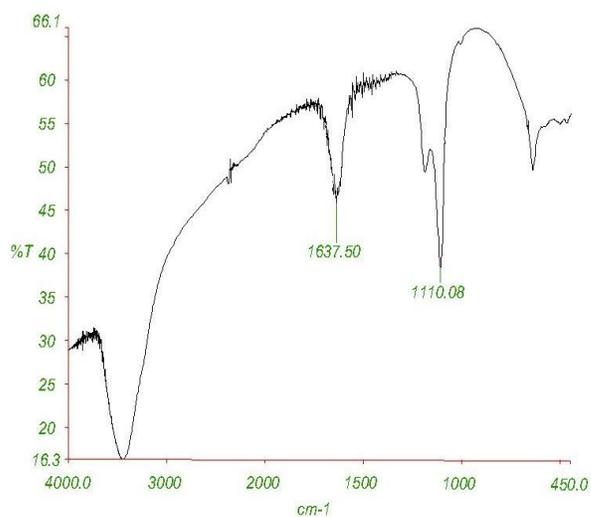
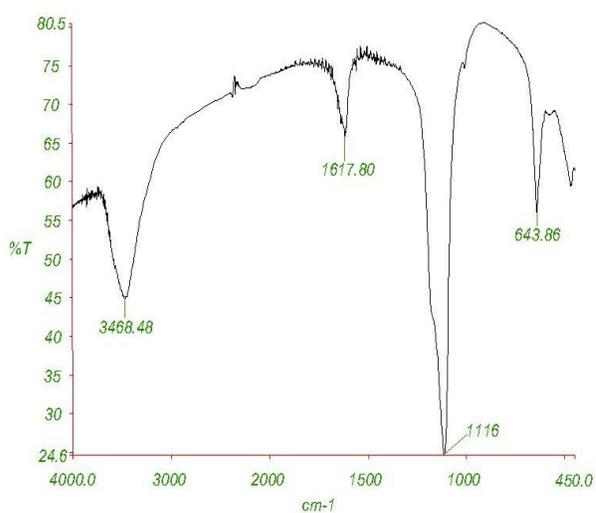
(Espectros Sobrepuestos)



Análisis: IR

Compuesto: Li_2SO_4 p.a.

Material Soluble



4.4. Producción de HCl

Para demostrar que es posible extraer HCl directamente de las salmueras del Salar de Uyuni se ensambló el equipo descrito en la Figura 10.

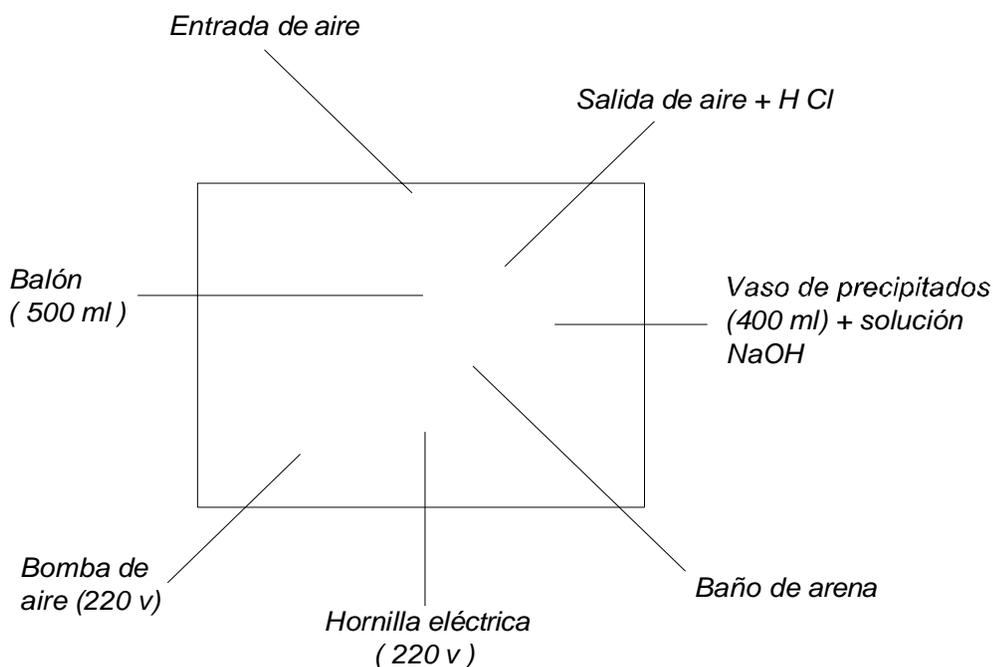


Figura 10.- Equipo construido para la extracción de HCl, cuya generación esta regida por las siguientes ecuaciones químicas: **a)** $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \Delta \rightarrow \text{MgO} + 2 \text{HCl}$, **b)** $3 \text{MgCl}_2 + 2 \text{H}_3\text{BO}_3 + \Delta \rightarrow \text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6 + 6 \text{HCl}$

En el interior del balón de 500 ml se depositaron 20 ml de salmuera concentrada, equivalente a 8.38 g de MgCl_2 y 0.64 g de H_3BO_3 , para luego proceder a calentar el balón por un lapso de seis horas. Durante el transcurso del experimento se procedió a bombear en varias ocasiones el HCl producido a un vaso de precipitados de 400 ml el cual contenía una solución de NaOH con fenolftaleina como indicador, tal como se puede apreciar en la Figura 11.



Figura 11.- Producción de HCl

La figura muestra claramente como la fenolftaleína cambia de un color rosado (medio básico) a uno transparente (medio ácido) debido a la reacción química que se está produciendo, la cual es: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Una vez finalizadas las seis horas de reacción, se procedió a determinar la cantidad de HCl que se produjo, dando como resultado un 66.6% de rendimiento.

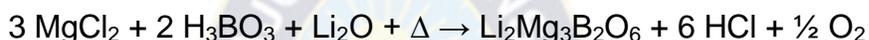
No se pudo alcanzar un mayor rendimiento debido al poco control sobre la velocidad de calentamiento de la salmuera, lo que ocasiono que el agua tienda a evaporarse mas que a reaccionar con el MgCl_2 tal como lo estipula la siguiente reacción: $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \Delta \rightarrow \text{MgO} + 2 \text{HCl}$.

4.5. Las pérdidas de cloruro de litio (LiCl)

En las primeras fases de la presente investigación se evidenció pérdidas de litio de alrededor de un 50% cuando la salmuera concentrada era sometida a temperaturas superiores a los 700 °C y por periodos de 24 horas lo que llevó a pensar que la referida pérdida se debía a los siguientes factores:

1.- “**Escurrimiento**” del $\text{LiCl}_{(p.f.=605\text{C})}$ dentro de la matriz del crucible.

2.- Formación de un compuesto insoluble de litio



Después de una investigación bibliográfica²⁷ se decidió verificar experimentalmente la veracidad de los factores mencionados con anterioridad, cuyos resultados se comentan a continuación:

Con respecto al factor 1, se colocaron en un crisol 0.2396 g de cloruro de litio (LiCl) anhidro, equivalente a 39.2 mg de Li^+ , los cuales fueron sometidos a una temperatura de 650 °C por un periodo de 24 horas, al cabo del cual se analizó la cantidad de litio presente en el agua del lavado del crisol, dando como resultado la presencia de sólo 0.38 mg de Li^+ lo que equivale a un 0.97% de recuperación.

Con respecto al factor 2, se colocaron en un crisol 1.5 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.21 g de LiCl (34.4 mg Li^+) y 0.30 g de H_3BO_3 , todos disueltos en agua, los cuales fueron sometidos a una temperatura de 650 °C por un periodo de 24 horas, al cabo del cual se analizó la cantidad de litio presente tanto en la fracción soluble como en la insoluble, obteniéndose 2.37 y 8.67 mg de Li^+ respectivamente, lo cual equivale a una recuperación global de sólo el 32.1%.

De igual manera se procedió a determinar el porcentaje de litio retenido en el residuo insoluble de las muestras calcinadas entre los 350 y 650°C, así como la cantidad de este presente en las muestras A₁,B₁,A₂,B₂ calcinadas a 400°C, cuyos resultados se detallan a continuación:

Temperatura de trabajo ° C	%de recuperación de litio	% litio retenido solido	% litio retenido crisol
350	97.1	2.27	0.63
400	86.2	7.35	6.45
450	80.2	8.66	11.14
500	75.7	10.86	13.44
550	75.7	9.49	14.81
600	66.5	10.25	23.25
650	66.1	7.1	26.8

Tabla 9.-Determinación del contenido de litio presente en los residuos insolubles de las muestras calcinadas entre los 350 y 650°C.

Muestra	litio salmuera(mg)	litio soluble(mg)	litio retenido crisol(mg)*	litio retenido solido(mg)	% retención crisol	% retención solido
A ₁	40.6	34.1	4.9	1.6	12.1	3.9
B ₁	40.1	33.5	4.6	2.0	11.5	5.0
A ₂	40.3	32.0	5.4	2.9	13.4	7.2
B ₂	40.6	32.8	5.4	2.4	13.3	5.9

Tabla 10.- Determinación del contenido de litio presente en los residuos insolubles de las muestras A₁,B₁,A₂,B₂ calcinadas a 400°C.

*Obtenido por diferencia

Ante los resultados obtenidos queda claro que la pérdida cloruro de litio se debe a su incrustación en el crisol y en el residuo insoluble.

5. CONCLUSIONES

Por los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación se llegan a las siguientes conclusiones:

- El rango de temperatura óptimo en el cual las sales de magnesio y boro forman una fracción no soluble en agua está entre los 400 y 625°C.
- La temperatura mínima a la cual se debe hacer el tratamiento térmico de la salmuera concentrada es de 400°C.
- El residuo insoluble promedio en agua está compuesto por óxido de magnesio (MgO) en un 75% y por kotoita ($Mg_3B_2O_6$) en un 25%.
- El residuo soluble promedio en agua está compuesto en un 83% por sales de litio ($Li_2SO_4 - LiCl$) y en un 17% por cloruros de sodio, potasio y magnesio.
- Los compuestos volátiles están constituidos por cloruro de hidrogeno (HCl) y vapor de agua, los cuales pueden ser recuperados como soluciones acuosas de ácido clorhídrico.
- El porcentaje de recuperación de litio a partir de la salmuera concentrada es de un 82%

6. RECOMENDACIONES

- A una temperatura de 400°C, determinar el tiempo mínimo en el cual la bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y ácido bórico (H_3BO_3) presentes en la salmuera pasan a formar una fracción no soluble en agua.
- Realizar el tratamiento térmico de la salmuera concentrada en diferentes tipos de crisoles con el objetivo de minimizar las pérdidas de litio y la corrosión por efecto del HCl.



7. Bibliografía

- 1.- Memorial of George E. Ericksen 1920-1996
Howard T. Evans, Jr.
American Mineralogist, 1997, Volume 82, pp 1046-1048
- 2.- Preliminary report on the lithium – rich brines at Salar de Uyuni and nearby salars in Southwestern Bolivia.
Ericksen, G.E. – Vine J.D.
V.S. Geological Survey 1976
- 3.- Estudio Económico del Salar de Uyuni
Francois Risacher
ORSTOM en Bolivie / Mission de La Paz, 1989
Informe N 17, pp 54
- 4.- www.fmclithium.com
- 5.- Vijay C. Mehta, Process for recovering lithium from salt brines
U.S. Patent N° 4723962 of 1988
- 6.- El litio: La riqueza dormida
Juan José Toro Montoya
Opinión, Informe Especial – Recursos, Cochabamba, Domingo 4 de abril 2004
- 7.- www.quiborax.cl
- 8.- <http://usuarios.lycos.es/monueta/muerto.htm>
- 9.- Panorama Económico Provincial
Ministerio de Economía, Secretaria de Política Económica
Catamarca – Noviembre 2004
- 10.- On the way towards a Hydrogen Economy : Shared Transatlantic Goals and Potential Transatlantic Conflicts.
Tim Rusche
Harvard University , Graduate school of Arts and Sciences
- 11.- www.bencinaenlinea.cl
- 12.- www.sqm.com
- 13.- www.rockwoodlithium.com
- 14.- SQM ANNUAL REPORT 2011

- 15.- Evaluating and forecasting the lithium market from a value perspective
Robert Baylis, January 2013, Roskill Information Services
- 16.- Anuario de la Minería de Chile 2004, ISSN 0066-5096
Ministerio de Minería, Gobierno de Chile
- 17.- Anuario de la Minería de Chile 2011
Servicio Nacional de Geología y Minería
www.sernageomin.cl
- 18.- <http://www.hbsslaw.com/cases-and-investigations/cases/batteries>
- 19.- Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos, Memoria 2012
- 20.- www.iter.org
- 21.- www.tytlabs.co.jp
- 22.- www.protonex.com
- 23.- A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution
And Ru catalyst, International Journal of Hydrogen Energy 25 (2000) 969-975.
- 24.- www.dow.com
- 25.- GNRE, Dirección de Operaciones, Adquisición de cal viva (CaO) para planta de
encalado.
- 26.- Galwey A.K., Laverty G.M. The thermal decomposition of magnesium chloride
dehydrate.
Thermochimica Acta, Volume 138, Issue 1, Pages 115- 127
- 27.- Zh. G. Bazarova, A. I. Nepomnyashchikh, A. A. Kozlov, V. D. Bogdan-Kurilo
Phase Equilibria in the System $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$
Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2007, Vol. 52, No. 12, pp. 1971–1973.



ANEXO A

Las crónicas del litio

Mi voto: cuatro no – una sí

El Deber, Julio 17, 2004

Ortiz Antelo, Oscar

Sin embargo, es mejor que el gas cubra por lo menos los gastos del Estado, antes de que éste nos arrastre a todos hacia un desastre económico, mientras el energético se quede sin utilizar como el litio o el hierro.

El poder del más allá

La Razón Marzo 18, 2004

Cabezas García, Orlando

“Mientras los bolivianos estamos ocupados en —refundar— el país, nos consultamos si debiéramos exportar el gas o guardarlo (como el litio),.....”

Harakiri a la Boliviana

La Razón, Junio 10, 2004

Cabezas García, Orlando

Hace algunos años se ahuyentó a la multinacional Lithco que intentaba invertir en la explotación de litio del Salar de Uyuni. Hoy esa riqueza mineral sigue ahí sin dar regalías a ese departamento y su población continúa sumida en la pobreza.

Oportunidades que se pierden

La Razón Abril 28, 2004

Editorial

“La pérdida del negocio del LNG, que se tenía casi asegurado, no significa que nunca más se presentará uno igual, pero sin duda que ese dinero está ya perdido para el país, como perdido está el dinero que podía haber ganado con la venta del litio”

Exportación de gas sin referéndum

Los Tiempos Abril 06, 2004

Salinas, Cayo

“No sirvió de ejemplo lo ocurrido con el litio. Hoy Potosí sigue viviendo a merced de la minería cuando otrora, la explotación del salar ocurrido con el litio y la postura antipatriótica de quién gobernaba el país ese entonces pudo haber generado mejores condiciones de vida.

Gas se quedará bajo tierra como sucedió con el litio

El Diario Mayo 11, 2005

Bernd Abendroth

La federación de Empresarios privados de La Paz (FEPLP) advirtió que la ley de Hidrocarburos, aprobada por el Congreso, dejará bajo tierra las reservas de gas tal como sucedió en el pasado con el litio.

No se debe olvidar que en los 90 durante el gobierno de Jaime Paz Zamora el país tuvo la oportunidad de explotar la enorme riqueza del litio, sin embargo la presión social evitó la llegada de inversiones al país.

El presidente de la FEPLP, Bernd Abendroth, aseguró que la norma aprobada por el Congreso estancará la llegada de inversiones al país y las millonarias reservas de gas no podrán ser monetizadas para el beneficio del país con lo cual se repetirá una vez más la experiencia del litio.

Qué hacer con el gas

La Razon Mayo 22, 2005

Humbeto Vacaflor

Estamos, con el gas, como quedamos con el litio hace diez años. No lo vendimos y no lo venderemos.

¿ El gas como el Litio?

La Razón, Junio 10, 2004

Carlos Alberto López

Igual que el litio desde hace más de una década en la que ni a Potosí, ni al país le ha rendido absolutamente ningún rédito.

¿ no estamos llevando al gas por el camino del litio?

Gas: Preguntas incómodas, preguntas sin respuesta

PULSO, Septiembre 03, 2004

Carlos Alberto López

Como en el caso del litio, también “recuperado” para los bolivianos hace una década y media y, aún hoy, sin posibilidades de desarrollo o de monetización.



ANEXO B

El análisis de salmuera

EL ANALISIS DE SALMUERA

Al ser la salmuera una matriz compleja, ocasiona que el determinar cuantitativamente sus constituyentes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , H_3BO_3 , Cl^- y SO_4^-) de una manera correcta sea bastante complejo. Durante el curso de esta investigación se recurrió a los servicios de laboratorios analíticos, pudiéndose constatar que dichas entidades emplearon sin ningún reparo protocolos específicamente diseñados para el análisis de aguas, produciéndose resultados malos como los que se pueden apreciar en la siguiente tabla, a partir de la comparación de equivalentes de cationes y aniones.

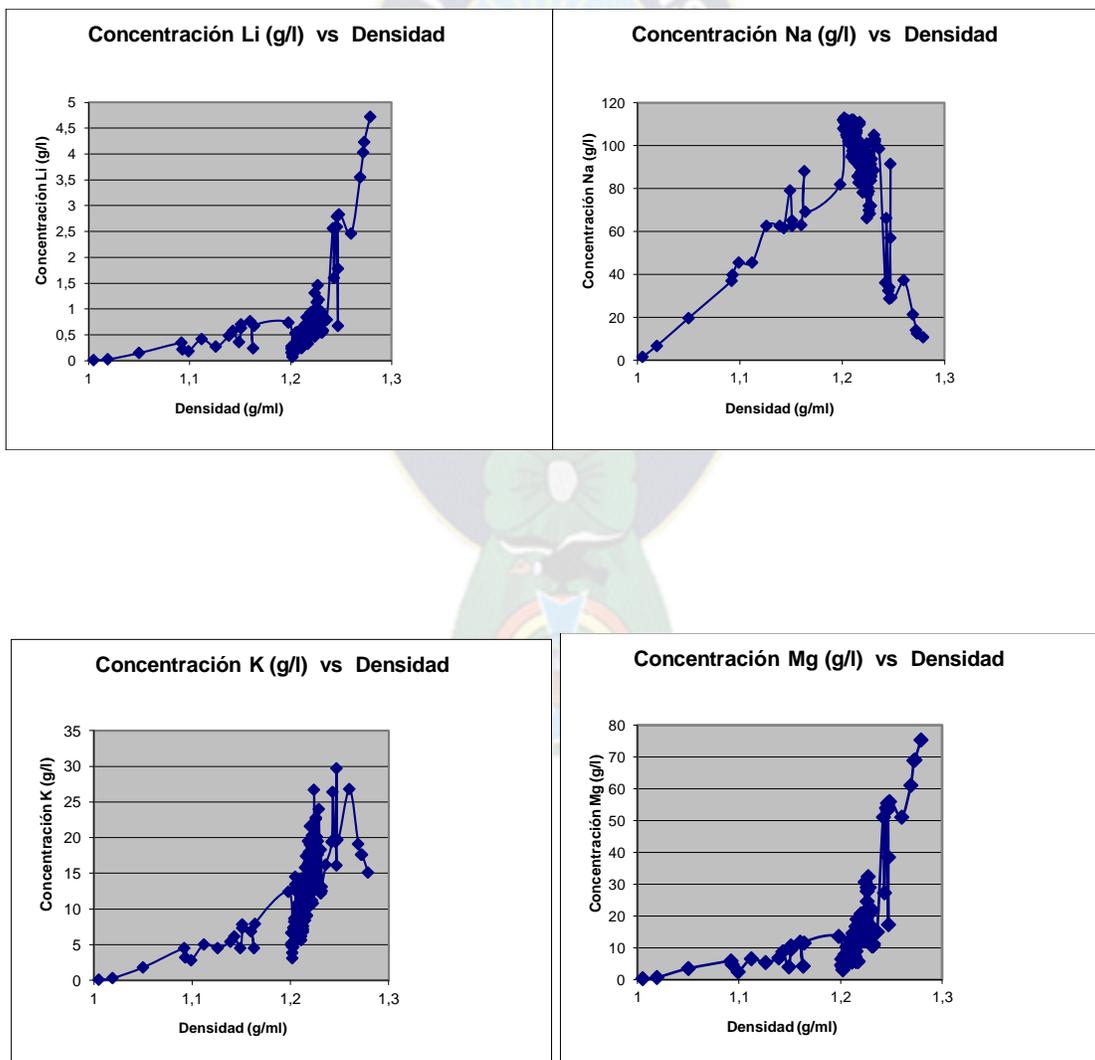
Constituyente	Laboratorio A (g / l)	Equivalentes	Laboratorio B (g / l)	Equivalentes
Li^+	4.73	0.68	5.75	0.83
Na^+	1.85	0.08	1.70	0.07
K^+	0.51	0.01	0.63	0.02
Mg^{++}	40.8	3.36	115	9.46
H_3BO_3			33.1	
Cl^-	519	14.6	322	9.08
SO_4^-	30.5	0.63	28.9	0.60
		$\Sigma(+)$ = 4.13		$\Sigma(+)$ = 10.4
		$\Sigma(-)$ = 15.2		$\Sigma(-)$ = 9.70

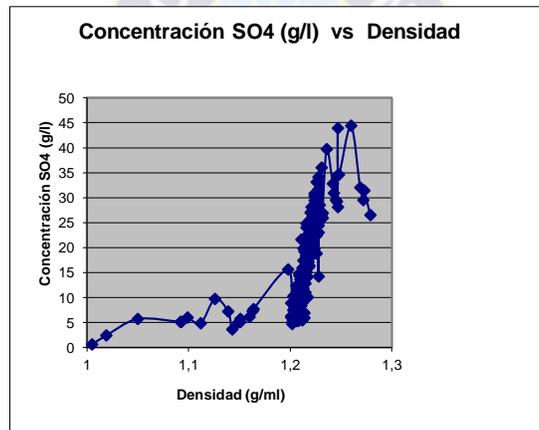
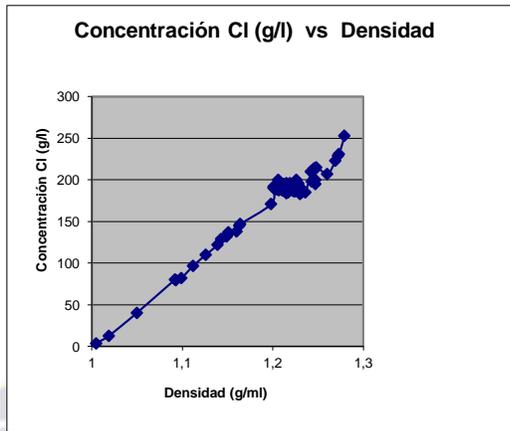
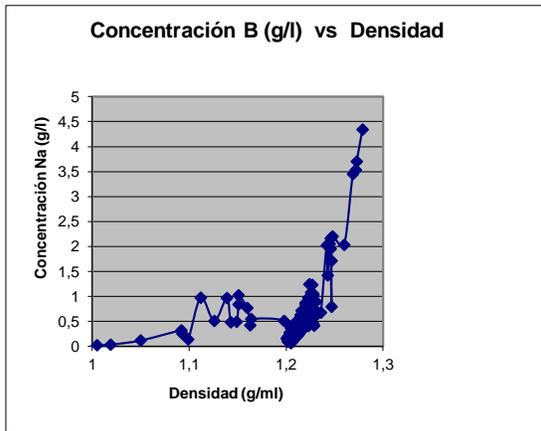
Tabla 1.- Análisis de la salmuera concentrada ejecutado por los laboratorios especializados A y B.

Ante esta dificultad se decidió crear un protocolo específico para analizar la salmuera basándose en los estudios realizados por Francois Risacher y Herman Blumenthal

Una manera de realizar un buen análisis químico, es el de tener una buena idea de la concentración de las especies a analizar, por lo que se decidió graficar la concentración de los constituyentes que componen la salmuera (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , B, Cl^- y SO_4^-) en función de la densidad. Dicha graficación se basó en los análisis reportados por Francois Risacher sobre 194 salmueras provenientes de todos los niveles del Salar.

A continuación se presentan dichos gráficos:





Se puede apreciar claramente como las concentraciones de los constituyentes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , B, Cl^- y SO_4^-) pueden ser **pronosticadas** en función de la densidad de la muestra a ser analizada.

Tanto la salmuera natural como la concentrada fueron diluidas en la siguiente secuencia:

Salmuera Natural → 2:200 → 10:50 → 5:50

Salmuera Concentrada → 2:200 → 10:50 → 5:50

Los análisis de Li^+ , Na^+ y K^+ fueron realizados a partir de la dilución 5:50 mediante el empleo de un equipo de absorción atómica (Varian 1475) mientras que los análisis de Mg^{++} , Cl^- y $\text{SO}_4^{=}$ lo fueron a partir de la dilución 2:200 y usando los siguientes protocolos:

Análisis Mg^{++}

- a. Tomar una alícuota de 2.5 ml de solución 2:200
- b. Añadir 0.6 ml de solución amortiguadora PH = 10
- c. Añadir 0.04 g NET (0.05 g NET + 4.95 g NaCl)
- d. Titular (EDTA 0.01 M)

Solución amortiguadora PH = 10

- e. Depositar en un matraz aforado 57 ml de NH_3 concentrado
- f. Añadir 6.8 g de NH_4Cl
- g. Mezclar y aforar a 100 ml con agua destilada
- h. Tapar herméticamente

Análisis Cl^-

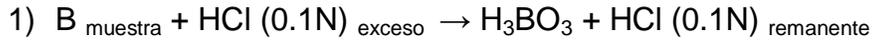
- i. Tomar una alícuota de 1 ml de la solución 2:200
- j. Fluoresceína (0.1% P/V) 2 gotas
- k. Dextrina (1% P/V) 0.20 ml
- l. Titular (AgNO_3 0.01 M)

Análisis $\text{SO}_4^{=}$

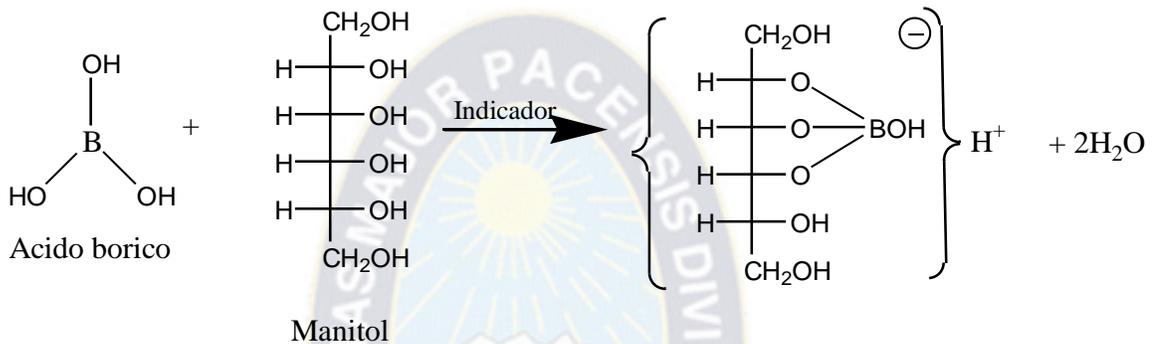
- m. Tomar una alícuota de 2 ml de la solución 2:200
- n. Usar kit de detección de $\text{SO}_4^{=}$ (VISOCOLOR)

La determinación de boro en la salmuera se basó en el trabajo realizado por Herman Blumenthal²⁶ (Determination of Boron in Metal Borides).

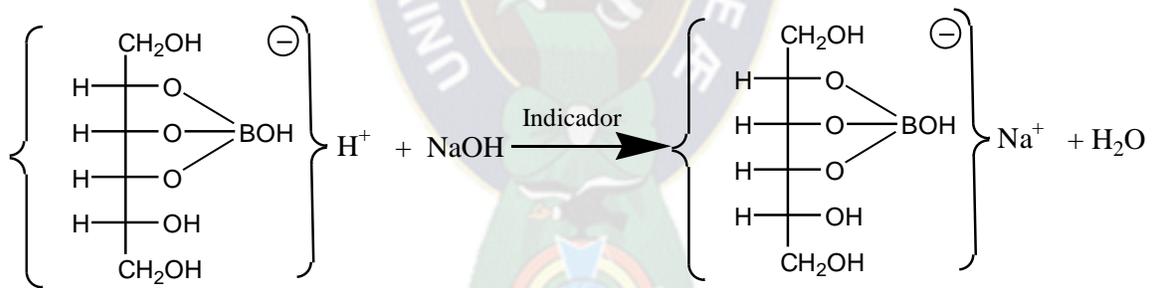
Dicho trabajo se sustenta en las siguientes reacciones químicas:



3)



4)



El indicador (0.05g de rojo de metilo, 0.1g de verde de bromocresol, 0.30g de fenolftaleina y 0.30g de timolftaleina, mezclados todos en 100ml de metanol) empleado por Blumenthal se caracteriza por virar de un color rosa a verde cuando se ha neutralizado el HCl, y de verde a púrpura cuando se termina la titulación del H₃BO₃. Esta técnica se caracteriza por su simplicidad, fácil implementación y precisión.



ANEXO C

Espectros DRX Adicionales

Analisis: DRX
Compuesto:
Material soluble 860° C

Referencias:

- ⊕ $\text{LiNa}(\text{SO})_4$
- ▲ LiCl

