

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS

FACULTAD DE INGENIERÍA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO DE GRADO

“OBTENCIÓN DE SALMUERA CONCENTRADA EN LITIO MEDIANTE
ELECTRODIÁLISIS A PARTIR DE SALMUERAS DE SILVINITA PROVENIENTES DEL
SALAR DE UYUNI”

PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

POSTULANTE: Univ. Geraldine Alexandra Villa Canaviri

TUTOR: Ing. Boris Párraga Andrade

CO-TUTOR: Ing. Daniel Peña Durán

TRIBUNALES: Ing. René Alvarez Apaza Ph. D
Ing. Gabriel Mejía Martínez

LA PAZ – BOLIVIA

OCTUBRE 2023



**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERIA**



LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.

LICENCIA DE USO

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.

DEDICATORIA

A mis padres Juan y Alejandra, por el cariño incondicional que me brindan, por ser mi referente de esfuerzo y dedicación y por enseñarme que con perseverancia todo es posible.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres por su guía y amor infinito.

Agradezco a mis hermanos Harol, Brayan y Yesid por ser un gran ejemplo de superación y a Shirley por ser la compañera que ideal en los mejores y peores momentos.

A Mauricio por su compañía e infinito amor.

A Danitza, Pamela y todos los amigos y amigas que forman parte de mi vida, que directa o indirectamente han colaborado en el desarrollo de mi carrera y de este proyecto.

Un agradecimiento especial a mi tutor, Ing. Boris Párraga y a mi co-tutor Ing. Daniel Peña, quienes fueron un pilar fundamental para el planteamiento, desarrollo y conclusión de este proyecto, quienes además de ser una guía en el área académica son un ejemplo de profesionales de excelencia.

Finalmente me gustaría agradecer a la Universidad Mayor de San Andrés, prestigiosa casa de estudios superiores, por abrirme sus puertas para estudiar con docentes de calidad y forjarme como profesional.

RESUMEN

Bolivia alberga la mayor reserva mundial de litio, con 21 millones de toneladas métricas (TM), según la Agencia Boliviana de Información (2022). Aunque esta abundancia es significativa, la presencia de una alta proporción de magnesio en las reservas dificulta la extracción convencional de litio de las soluciones salinas. Para superar esto, la investigación actual se enfoca en las tecnologías de Extracción Directa de Litio (EDL), centrándose específicamente en la electrodiálisis. El estudio se concentra en la aplicación de la electrodiálisis para reducir la relación magnesio/litio (Mg/Li) e incrementar la concentración de litio en una salmuera sintética que imita la composición química de la salmuera del Salar de Uyuni. Se utilizaron membranas iónicas monovalentes selectivas (MIA 7000 y CMI 7001). Los factores de operación, caudal ($0.57\text{--}0.21\text{ cm}^3/\text{s}$) y voltaje ($4\text{--}7\text{ V}$), fueron estudiados, se empleó un diseño experimental 2^2 con puntos medios y dos corridas completas a 20.15 °C durante dos horas, manteniendo el pH entre 1 y 10. Los valores óptimos mostraron que un menor caudal y un mayor voltaje ($0.57\text{ cm}^3/\text{s}$ y 7 V) lograron una reducción del 46.99% en la relación Mg/Li. Se realizó una comparación entre la salmuera sintética y una sintetizada con sales del Salar de Uyuni bajo los parámetros óptimos, obteniendo una reducción del 45.38%, ligeramente menor debido a contaminantes presentes en las sales del salar. La estructura de costos a escala de laboratorio estimó un costo de producción de $\$38.77/\text{kg}$ de salmuera concentrada (201.11 ppm Li) después de un proceso de ED.

ABSTRACT

Bolivia hosts the world's largest lithium reserve, with 21 million metric tons (MT), according to the Bolivian Information Agency (2022). Although this abundance is significant, the presence of a high proportion of magnesium in the reserves makes conventional extraction of lithium from saline solutions difficult. To overcome this, current research focuses on Direct Lithium Extraction (DLE) technologies, specifically focusing on electrodialysis. The study focuses on the application of electrodialysis to reduce the magnesium/lithium ratio (Mg/Li) and increase the lithium concentration in a synthetic brine that mimics the chemical composition of the brine from the Salar de Uyuni. Selective monovalent ionic membranes (MIA 7000 and CMI 7001) were used. The operating factors, flow (0.57–0.21 cm³/s) and voltage (4–7 V), were studied; a 2² experimental design was used with midpoints and two complete runs at 20.15 °C for two hours, maintaining the pH between 1 and 10. The optimal values showed that a lower flow rate and a higher voltage (0.57 cm³/s and 7 V) achieved a 46.99% reduction in the Mg/Li ratio. A comparison was made between the synthetic brine and one synthesized with salts from the Salar de Uyuni under optimal parameters, obtaining a reduction of 45.38%, slightly lower due to contaminants present in sales from the salt flat. The laboratory scale cost structure estimated a production cost of \$38.77/kg of concentrated brine (201.11 ppm Li) after an ED process.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I: ORIGEN DEL PROYECTO	1
1.1. ANTECEDENTES	1
1.2. ANÁLISIS DE LA PROBLEMÁTICA.....	1
1.3. OBJETIVOS	3
1.3.1. OBJETIVO GENERAL	3
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.4. JUSTIFICACIÓN	4
1.4.1. JUSTIFICACIÓN ACADÉMICA.....	4
1.4.2. JUSTIFICACIÓN TÉCNICA.....	4
1.4.3. JUSTIFICACIÓN ECONÓMICA.....	4
1.4.4. JUSTIFICACIÓN SOCIAL	4
1.4.5. JUSTIFICACIÓN AMBIENTAL	5
1.5. ALCANCE DEL PROYECTO.....	5
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	7
2.1. RESERVAS DE LITIO EN EL MUNDO	7
2.2. EL SALAR DE UYUNI	7
2.2.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....	8
2.3. QUÍMICA DEL SALAR DE UYUNI.....	10
2.3.1. MAPAS DE ISOCONCENTRACIONES.....	11
2.3.2. RECURSOS ESTIMADOS.....	13
2.4. CIRCUITOS DE CONCENTRACIÓN.....	13
2.4.1. CIRCUITO DE CLORUROS.....	14
2.4.2. CIRCUITO DE SULFATOS.....	15
2.5. PISCINAS Y SALMUERAS DEL SALAR DE UYUNI.....	16
2.5.1. SALMUERA DE HALITA	16
2.5.2. SALMUERA DE SILVINITA	16
2.5.3. SALMUERA DE CARNALITA	16
2.6. TECNOLOGÍAS EDL (EXTRACCIÓN DIRECTA DE LITIO).....	16
2.6.1. DEFINICIÓN	16
2.6.2. TECNOLOGÍAS DE CONCENTRACIÓN NO SELECTIVA	17

2.6.3.	TECNOLOGÍAS DE CONCENTRACIÓN SELECTIVA	17
2.7.	ELECTRODIÁLISIS	17
2.7.1.	DEFINICIÓN	17
2.7.2.	ESTADO DEL ARTE	19
2.7.3.	TIPOS DE ELECTRODIÁLISIS	22
2.7.3.1.	ELECTRODIÁLISIS	22
2.7.3.2.	ELECTRODIÁLISIS REVERSIBLE	22
2.8.	COMPONENTES DE UN SISTEMA DE ELECTRODIÁLISIS	23
2.8.1.	MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	23
2.8.1.1.	MEMBRANA DE INTERCAMBIO ANIÓNICO	24
2.8.1.2.	MEMBRANA DE INTERCAMBIO CATIÓNICO	24
2.8.1.3.	VIDA UTIL DE LAS MEMBRANAS	24
2.8.2.	ESPACIADORES	25
2.8.3.	ELECTRODOS	26
2.9.	PRINCIPIOS ELECTROQUÍMICOS DE LA ELECTRODIÁLISIS	26
2.9.1.	CONVECCIÓN	28
2.9.2.	MIGRACIÓN IÓNICA	28
2.9.3.	ELECTRO ÓSMOSIS	29
2.9.4.	DIFUSIÓN IÓNICA	29
2.9.5.	ÓSMOSIS	30
2.10.	DISEÑO EXPERIMENTAL	31
2.10.1.	DEFINICIONES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	31
2.10.1.1.	VARIABLES DE RESPUESTA	31
2.10.1.2.	FACTORES ESTUDIADOS	32
2.10.1.3.	NIVELES Y TRATAMIENTOS	32
2.10.1.4.	ERROR ALEATORIO Y ERROR EXPERIMENTAL	32
2.10.2.	ETAPAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	33
2.10.2.1.	PLANEACIÓN Y REALIZACIÓN	33
2.10.2.2.	ANÁLISIS	33
2.10.2.3.	INTERPRETACIÓN	33
2.10.3.	DISEÑO FACTORIAL 2n	34
2.10.3.1.	DISEÑO FACTORIAL 2²	34
CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL		37

3.1.	REACTIVOS Y MATERIA PRIMA	38
3.1.1.	REACTIVOS.....	38
3.1.2.	MATERIA PRIMA	38
3.2.	EQUIPOS Y MATERIALES	39
3.2.1.	CELDA DE ELECTRODIÁLISIS.....	39
3.2.1.1.	PIEZAS DE LA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS	39
3.2.1.2.	MEMBRANA DE INTERCAMBIO CATIONICO	40
3.2.1.3.	MEMBRANA DE INTERCAMBIO ANIÓNICO	40
3.2.1.4.	ELECTRODOS.....	41
3.2.1.5.	SEPARADORES	42
3.2.1.6.	FUENTE DE CORRIENTE CONTINUA	42
3.2.1.7.	BOMBAS PERISTÁLTICAS.....	43
3.2.2.	MATERIALES DE LABORATORIOS.....	44
3.3.	PREPARACIÓN DE SALMUERA SINTÉTICA.....	45
3.4.	ACONDICIONAMIENTO DE MEMBRANAS ED	45
3.5.	PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS PARA SALMUERA SINTÉTICA SIGUIENDO EL DISEÑO EXPERIMENTAL.....	46
3.6.	CARACTERIZACIÓN DE QUÍMICA DE LA SOLUCIÓN CONCENTRADA.....	48
3.7.	COMPARACIÓN DE PRUEBAS DE TIEMPO DE OPERACIÓN DE SALMUERA SINTÉTICA Y SALMUERA SINTETIZADA CON SALES PROVENIENTES DE SALAR DE UYUNI	49
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE DATOS Y RESULTADOS.....		51
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA.....	51
4.2.	ACONDICIONAMIENTO DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	52
4.3.	RESULTADOS DE LA ELECTRODIÁLISIS SIGUIENDO EL DISEÑO EXPERIMENTAL	52
4.3.1.	ANÁLISIS DE VARIANZA DEL DISEÑO FACTORIAL	63
4.3.1.1.	ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA R (Mg/Li).....	64
4.3.1.2.	ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA CONCENTRACIÓN DE LITIO	66
4.3.2.	GRAFICAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	67
4.3.2.1.	GRÁFICAS PARA R (Mg/Li).....	67
4.3.2.2.	GRÁFICAS PARA C (Li).....	69
4.3.3.	MEJORES NIVELES DE LAS VARIABLES SEGÚN EL DISEÑO EXPERIMENTAL	70
4.4.	RESULTADOS DE COMPARACIÓN DE SALMUERA SINTÉTICA Y	

SALMUERA SINTETIZADA CON SALES NATURALES PROVENIENTES DEL SALAR DE UYUNI	71
CAPÍTULO V: ESTUDIO DE COSTOS	74
5.1. BALANCE DE MASA Y ENERGÍA	74
5.1.1. BALANCE DE MASA	74
5.1.2. RENDIMIENTO DEL SISTEMA ED	75
5.1.3. BALANCE DE CONSUMO ELÉCTRICO	75
5.2. ESTIMACIÓN DE COSTOS DE PRODUCCIÓN	76
5.2.1. COSTOS DE MATERIA PRIMA E INSUMOS	76
5.2.2. COSTOS DE EQUIPOS	77
CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	82
6.1. CONCLUSIONES	82
6.2. RECOMENDACIONES	84
BIBLIOGRAFÍA	85
ANEXOS	89
ANEXO A: CARACTERÍSTICAS DE SISTEMA ED	89
ANEXO B: ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN DE SALMUERAS A ESCALA PILOTO GNRE	94
ANEXO C: PLANTEAMIENTO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	95
ANEXO D: PREPARACIÓN DE SALMUERA SINTÉTICA	102
ANEXO E: RESULTADOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS	105

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Variables críticas que influyen en la viabilidad de extracción de litio proveniente de salmueras	1
Tabla 2 Valores de las variables críticas de salmueras	2
Tabla 3 Comparación de la composición química de salmueras del “triángulo de litio”	10
Tabla 4 Ventajas y desventajas del proceso de concentración de salmueras por evaporación .	14
Tabla 5 Resumen de los distintos fenómenos de transporte	26
Tabla 6 Puntos de diseño del diseño factorial	32
Tabla 7 ANOVA para el diseño factorial $2n$	35
Tabla 8 Reactivos utilizados para la sinterización de la salmuera	38
Tabla 9 Composición química de la salmuera de silvinita	38
Tabla 10 Determinación de cantidad de reactivos para la salmuera sintética	45
Tabla 11 Resultados de composición química de la salmuera sintética diluida	51
Tabla 12 Características fisicoquímicas de la salmuera sintética diluida	51
Tabla 13 Peso de membranas secas e hidratadas.....	52
Tabla 14 Variables independientes de las pruebas realizadas	52
Tabla 15 Resultados de las pruebas de ED.....	53
Tabla 16 Características de la salmuera sintética diluida	60
Tabla 17 Composición química de la salmuera sintética diluida en términos de molalidad	60
Tabla 19 Datos ingresados al programa Design Expert	64
Tabla 20 Análisis de varianza ANOVA para la R (Mg/Li).....	65
Tabla 21 Análisis de desviaciones para R (Mg/Li)	65
Tabla 22 Coeficientes de la ecuación del comportamiento R (Mg/Li).....	66
Tabla 23 Análisis de varianza ANOVA para la C (Li).....	66
Tabla 24 Análisis de desviaciones para la C (Li)	67
Tabla 25 Coeficientes de la ecuación del comportamiento de C (Li)	67
Tabla 26 Condiciones óptimas del proceso ED.....	71
Tabla 27 Porcentaje de reducción de la R (Mg/Li)	71
Tabla 28 Balance de consumo eléctrico	76
Tabla 29 Costos de materia prima e insumos	77
Tabla 30 Costos de equipos y materiales.....	78
Tabla 31 Depreciación de equipos y materiales	79
Tabla 32 Costo total del proceso ED	79
Tabla 33 Composición química de la salmuera sintética	96
Tabla 34 Capacidad de intercambio MIA y MIC	96
Tabla 35 Sumatoria de meq de salmuera de silvinita	97
Tabla 36 Sumatoria meq salmuera de silvinita diluida.....	97
Tabla 37 Composición química de la salmuera sintética diluida de entrada al proceso ED	98
Tabla 38 Determinación de intensidad de corriente límite.....	99
Tabla 39 Determinación de resistencia de membranas	99
Tabla 40 Cálculo de resistencia de soluciones	100
Tabla 41 Cálculo de voltaje de stack	100
Tabla 42 Matriz de diseño factorial.....	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Reservas mundiales de litio en toneladas métricas	7
Figura 2 Mapa del salar de Uyuni	8
Figura 3 Curvas de isoconcentración promedio de litio expresada en mg/l	11
Figura 4 Curvas de isoconcentración promedio de magnesio expresada en g/l	11
Figura 5 Curvas de isoconcentración promedio de boro expresada en mg/l	12
Figura 6 Curvas de isoconcentración promedio de potasio expresada en g/l	12
Figura 7 Circuito de piscinas de evaporación	15
Figura 8 Circuito de cloruros - Circuito de sulfatos	15
Figura 9 Stack de membranas	18
Figura 10 Sistema de electrodiálisis	19
Figura 11 Polaridad invertida en un sistema de electrodiálisis reversible	22
Figura 12 Coiones y contraiones en una MIC	23
Figura 13 Mecanismos de transferencia de masa en la ED	27
Figura 14 Diagrama de flujo del proceso ED	37
Figura 15 Piezas laterales y centrales del sistema ED	39
Figura 16 Membrana de Intercambio Catiónico MIC 7000	40
Figura 17 Membrana de Intercambio Aniónico MIA 7001	41
Figura 18 Electrodo de titanio	42
Figura 19 Espaciadores	42
Figura 20 Fuente de CC	43
Figura 21 Bomba peristáltica	43
Figura 22 Descripción general de flujo del sistema ED	47
Figura 23 Sistema ED en funcionamiento	48
Figura 24 Electrodo catódico con material precipitado	59
Figura 25 Resultados de pH medido en la solución del material precipitado	59
Figura 26 Diagrama Eh-pH para el magnesio	61
Figura 27 Diagrama Eh-pH para el calcio	62
Figura 28 Diagrama Eh-pH para el litio	63
Figura 29 Resueta Normal de residuo para la R (Mg/Li)	68
Figura 30 Residuos vs orden para la R (Mg/Li)	68
Figura 31 Resueta Normal de residuo para la C (Li)	69
Figura 32 Residuos vs orden para la C (Li)	70
Figura 33 Comparación de precipitado de en las pruebas de comparación de tiempo	72
Figura 34 Balance de masa del proceso ED	74

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1 Comportamiento pH vs tiempo Prueba 1 de la R (1) y R (2)	54
Gráfico 2 Comportamiento pH vs tiempo Prueba 2 de la R (1) y R (2)	55
Gráfico 3 Comportamiento pH vs tiempo Prueba 3 de la R (1) y R (2)	56
Gráfico 4 Comportamiento pH vs tiempo Prueba 4 de la R (1) y R (2)	57
Gráfico 5 Comportamiento pH vs tiempo Prueba 5 de la R (1) y R (2)	58

ÍNDICE DE ANEXOS

<i>Anexo 1.A: Diseño 3D de la celda de electrodiálisis piezas laterales</i>	<i>89</i>
<i>Anexo 2.A: Diseño 3D de la celda de electrodiálisis centrales.....</i>	<i>89</i>
<i>Anexo 3.A: Especificaciones técnicas membrana de intercambio catiónico MIC 7000.....</i>	<i>90</i>
<i>Anexo 4.A: Especificaciones técnicas membrana de intercambio aniónico MIA 7001</i>	<i>91</i>
<i>Anexo 5.A: Resultados análisis XRD – electrodos de titanio.....</i>	<i>92</i>
<i>Anexo 6.B Estudio de caracterización de salmueras a escala piloto GNRE.....</i>	<i>94</i>
<i>Anexo 7.C: Selección de variables de respuesta</i>	<i>95</i>
<i>Anexo 8.C. Selección de factores estudiados.....</i>	<i>95</i>
<i>Anexo 9.C: Matriz de diseño factorial.....</i>	<i>101</i>
<i>Anexo 10.D: Cálculo de requerimiento de reactivos químicos para la salmuera sintética</i>	<i>102</i>
<i>Anexo 11.D Cálculos para la preparación de la salmuera sintética diluida</i>	<i>104</i>
<i>Anexo 12.E: Informe de ensayo salmuera sintética diluida.....</i>	<i>105</i>
<i>Anexo 13.E: Informe de ensayo de salmueras de pruebas del diseño experimental</i>	<i>106</i>

GLOSARIO

SIGLAS Y ABREVIATURAS

ANOVA: Analysis of variance (Análisis de varianza)

CC: corriente continua

ED: Electrodiálisis

EDL: extracción directa de litio

EDR: electrodiálisis reversible

GL: grados de libertad

MIA: membrana de intercambio aniónico

MIC: membrana de intercambio catiónico

R (Mg/Li): relación magnesio litio

SC: suma de cuadrados

YLB: yacimientos de litio Bolivia

PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS Y UNIDADES

M = migración iónica [mol/h]

n = rendimiento eléctrico

I = intensidad de corriente (A)

I_{lim} = intensidad de corriente límite (A)

z = carga iónica

F = constante de Faraday C/mol

N = número de pares de membranas

M_w = Migración de agua por electro-ósmosis [mol/h]

t_w = número de transporte del agua

h_{Li} = número de hidratación primario para el ion Li

h_{Cl} = número de hidratación primario para el ion Cl

D = difusión iónica ($\frac{mol}{h}$)

D_{Cl} = difusión de iones Cl ($\frac{mol}{h}$)

D_{Li} = difusión de iones Li ($\frac{mol}{h}$)

$D_{Cl,mia}$ = coeficiente de difusión de los Cl a través de la MIA ($\frac{dm^2}{s}$)

D_{Li_mic} = coeficiente de difusión de los Li a través de la MIC ($\frac{dm^2}{s}$)

S = sección efectiva de las membranas

σ_{mia} = espesor de la MIA (dm)

σ_{mic} = espesor de la MIC (dm)

C_{c_mia} = concentración en la superficie de las MIA en el lado del compartimento del concentrado ($\frac{mol}{L}$)

C_{d_mia} = concentración en la superficie de las MIA en el lado del compartimento del diluido ($\frac{mol}{L}$)

C_{c_mic} = concentración en la superficie de las MIC en el lado del compartimento del concentrado ($\frac{mol}{L}$)

C_{d_mic} = concentración en la superficie de las MIC en el lado del compartimento del diluido ($\frac{mol}{L}$)

D_w = Difusión de agua por osmosis ($\frac{mol H_2O}{h}$)

D_{w_mia} = Coeficiente de difusión del agua a través de la MIA ($\frac{dm^2}{s}$)

D_{w_mic} = Coeficiente de difusión del agua a través de la MIC ($\frac{dm^2}{s}$)

V = Voltaje de Stack [V]

R = Resistencia eléctrica opuesta por un par de celdas (Ω)

R_d = Resistencia eléctrica opuesta por una disolución diluida (Ω)

R_c = Resistencia eléctrica opuesta por una disolución concentrada (Ω)

R_{ami} = Resistencia eléctrica opuesta por una AMI ($\Omega \cdot cm^2$)

R_{mic} = Resistencia eléctrica opuesta por una MIC ($\Omega \cdot cm^2$)

SC_A = suma de cuadrados del efecto A []

SC_B = suma de cuadrados del efecto B []

SC_{AB} = suma de cuadrados del efecto AB []

SC_t = suma de cuadrados total []

Q_{alim} = Caudal de alimentación [$\frac{cm^3}{s}$]

Q_{ec_e} = Caudal de entrada al compartimento catódico [$\frac{cm^3}{s}$]

$Q_{ea_e} = \text{Caudal de entrada al compartimento anódico } \left[\frac{cm^3}{s}\right]$

$Q_{d_e} = \text{Caudal de diluido de entrada } \left[\frac{cm^3}{s}\right]$

$Q_{c_e} = \text{Caudal de concentrado de entrada } \left[\frac{cm^3}{s}\right]$

$Q_{ec_s} = \text{Caudal de salida al compartimento catódico } \left[\frac{cm^3}{s}\right]$

$Q_{ea_s} = \text{Caudal de salida al compartimento anódico } \left[\frac{cm^3}{s}\right]$

$Q_{d_s} = \text{Caudal de diluido de salida } \left[\frac{cm^3}{s}\right]$

$Q_{c_s} = \text{Caudal de concentrado de salida } \left[\frac{cm^3}{s}\right]$

CAPÍTULO I

ORIGEN DEL PROYECTO

CAPÍTULO I: ORIGEN DEL PROYECTO

1.1. ANTECEDENTES

El salar de Uyuni ubicado en la provincia Daniel Campos del departamento de Potosí en Bolivia, cuenta con una superficie aproximada de 10500 km^2 y representa una de las reservas más grandes de litio, magnesio y boro (Balderrama , 2012). La concentración de los diversos iones es variable a lo largo de la superficie salina, la zona suroeste presenta las mayores concentraciones de litio y magnesio, lo que converge en las salmueras con relaciones Mg/Li más altas del mundo.

En abril del Gobierno del Estado Plurinacional de Bolivia mediante el decreto supremo N.º 29496 declaró como prioridad nacional la industrialización de los recursos evaporíticos desarrollando estudios y estrategias de explotación mediante la DNRE (Dirección Nacional de Recursos evaporíticos), en 2010 se cambia la denominación a GNRE (Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos), finalmente en 2017 se crea la empresa pública nacional estratégica YLB (Yacimientos de Litio Bolivianos). En mayo del 2021 YLB, lanza una convocatoria para la implementación de tecnologías EDL (Extracción Directa de Litio) con el objetivo de dar cumplimiento y continuidad al Plan de Industrialización de Litio que plantea que para el 2025 se cuente con una producción industrial de hidróxido de litio y cátodos de baterías. (UCOM-MHE, 2022)

1.2. ANÁLISIS DE LA PROBLEMÁTICA

Existen una serie de variables que permiten determinar la eficiencia y viabilidad de la recuperación de litio de salmueras:

Tabla 1 Variables críticas que influyen en la viabilidad de extracción de litio proveniente de salmueras

<i>Parámetro</i>	<i>Efecto</i>
Concentración de litio	Influye sobre la cantidad de sales recuperables de litio, un valor muy bajo conllevaría a tiempos de evaporación demasiado prolongados o una mayor dimensión de piscinas

	de evaporación.
Reservas de litio	Determina la cantidad de litio disponible para la extracción, usualmente se representa en MM de TM ¹
Relación Mg/Li	Una mayor concentración de magnesio incrementa en consumo de cal para la precipitación de Mg y/o requiere una mayor superficie de evaporación solar para concentrar las sales de Mg y separarlas por cristalización.
Clima	Debido al uso de evaporación solar como método extractivo, se requiere un clima árido, es decir, la tasa de precipitación debe ser baja.

Fuente: Elaboración propia con base a (Fuentes Claros, 2020)

Tabla 2 Valores de las variables críticas de salmueras

<i>País</i>	<i>Salar</i>	<i>Superficie</i>	<i>Reservas de litio</i>	<i>Concentración de litio</i>	<i>Tasa de evaporación</i>	<i>Relación Mg/Li</i>
		<i>km²</i>	<i>ton</i>	<i>ppm</i>	<i>mm/año</i>	<i>(m/m)</i>
Chile	Atacama	2800	7514000	1500	3200	6.4
Argentina	Hombre muerto	590	800000	700	2740	8.2
Bolivia	Uyuni	10500	9000000	444	1800	23.6

Fuente: (Marti Moscoso, 2019).

Los valores que corresponden a las variables que determinan la eficiencia y viabilidad de recuperación de litio muestran que el salar de Uyuni tiene la superficie y reservas de litio más grandes del conocido “Triángulo de litio”, sin embargo, la concentración de este ion presente

¹ MM de TM, millones de toneladas métricas.

en las salmueras y la tasa de evaporación son las más bajas; adicionalmente, la relación Mg/Li es la más alta, por lo que el proceso convencional (piscinas de evaporación) no es el más adecuado para la extracción de litio de salmueras del Salar de Uyuni.

HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

Si se aplica la tecnología de electrodiálisis con uso de membranas de intercambio aniónico y catiónico para la separación de magnesio de litio contenido en salmueras de silvinita provenientes del circuito de evaporación actual de YLB, se podría reducir la relación másica Mg/Li de las salmueras e incrementar la concentración de litio, reduciendo tiempos de proceso y costos de producción.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVO GENERAL

Aplicar la tecnología de electrodiálisis utilizando pares de membranas tipo MIC 7000 y MIA 7001 para obtener una salmuera concentrada en litio, partiendo de salmueras de silvinita provenientes del Salar de Uyuni.

1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar químicamente la salmuera de silvinita disponible mediante ensayos químicos cuantitativos.
- Sintetizar la salmuera de silvinita con composición química propia de la proveniente del Salar de Uyuni para el proceso de ED.
- Identificar y establecer rangos de variables de proceso de ED mediante el desarrollo de un estudio teórico termodinámico, físico y químico aplicado a las salmueras de silvinita.
- Determinar los niveles de variables más adecuados del proceso para incrementar la concentración de litio por aplicación de ED mediante planteamiento y desarrollo de un diseño experimental.
- Caracterizar la salmuera concentrada en litio obtenida a partir de la aplicación de los niveles más adecuados del proceso mediante ensayos químicos cuantitativos.
- Aplicar los niveles de variables más adecuados a una salmuera de silvinita sintetizada

con sales provenientes del Salar de Uyuni.

- Desarrollar una estructura de costos para la salmuera concentrada en litio obtenida del proceso de ED y estimar el costo de producción mediante balances de masa, energía y aplicación de costos de orden de magnitud.

1.4. JUSTIFICACIÓN

1.4.1. JUSTIFICACIÓN ACADÉMICA

La aplicación de esta tecnología a la salmuera proveniente del salar de Uyuni, que contiene una de las relaciones Mg/Li más altas del mundo, podría marcar precedentes para su posterior aplicación a escalas superiores a la desarrollada en este proyecto, los parámetros óptimos determinados para la purificación de las salmueras muestran el rendimiento de dicho proceso. Los conocimientos adquiridos a lo largo de la carrera son fundamentales para el desarrollo de esta investigación, principalmente las asignaturas de electroquímica, fenómenos de transporte y química inorgánica, entre otras.

1.4.2. JUSTIFICACIÓN TÉCNICA

Aplicando la tecnología de electrodiálisis a salmueras de silvinita se obtienen salmueras con relaciones másicas Mg/Li considerablemente inferiores a las iniciales en un periodo de tiempo menor, reduciendo así los tiempos operacionales y costos de producción de salmuera concentrada en litio.

1.4.3. JUSTIFICACIÓN ECONÓMICA

Aplicando la electrodiálisis con membranas selectivas a iones monovalentes a salmueras de silvinita se podría estimar los costos de producción asociados al proceso y proyectar los costos de inversión.

1.4.4. JUSTIFICACIÓN SOCIAL

La aplicación de tecnologías EDL en el Salar de Uyuni ayudaría a optimizar el proceso de extracción de litio, reduciendo las etapas en las piscinas de evaporación y tiempo de procesamiento, lo que repercutiría directamente en el incremento de ingresos a nivel regional y

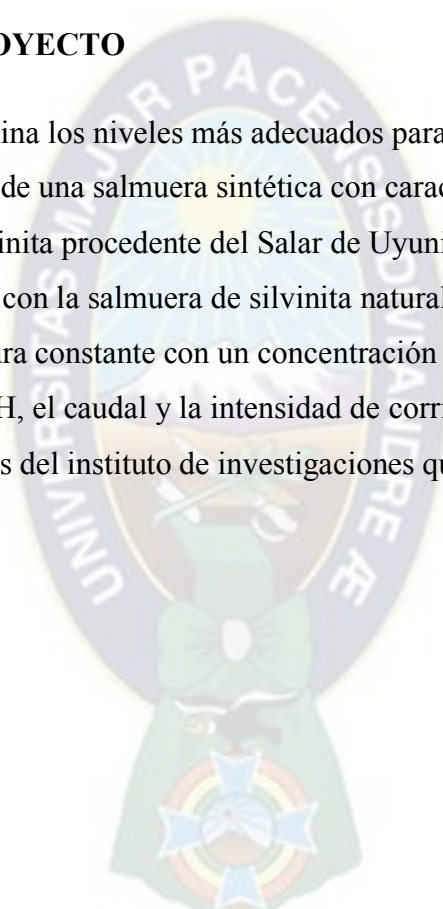
nacional y de forma indirecta se mejoraría la calidad de vida de las comunidades aledañas.

1.4.5. JUSTIFICACIÓN AMBIENTAL

Aplicando la tecnología ED se podría reducir la cantidad de agua dulce evaporada mediante el sistema de extracción actual empleado, evitando así el incremento de humedad relativa en el ambiente y los impactos asociados, así como la reducción del número efectivo de piscinas que puedan impactar en el recurso suelo.

1.5. ALCANCE DEL PROYECTO

El presente proyecto determina los niveles más adecuados para la obtención de salmuera concentrada en litio a partir de una salmuera sintética con características químicas propias de una solución salobre de silvinita procedente del Salar de Uyuni, para posteriormente aplicar estos valores al proceso ED con la salmuera de silvinita natural, por lo mismo, las pruebas serán realizadas a temperatura constante con un concentración inicial fija y conocida, siendo las variables de estudio el pH, el caudal y la intensidad de corriente. Se realizará a escala laboratorio en inmediaciones del instituto de investigaciones químicas (IIDEPROQ), La Paz – Bolivia.





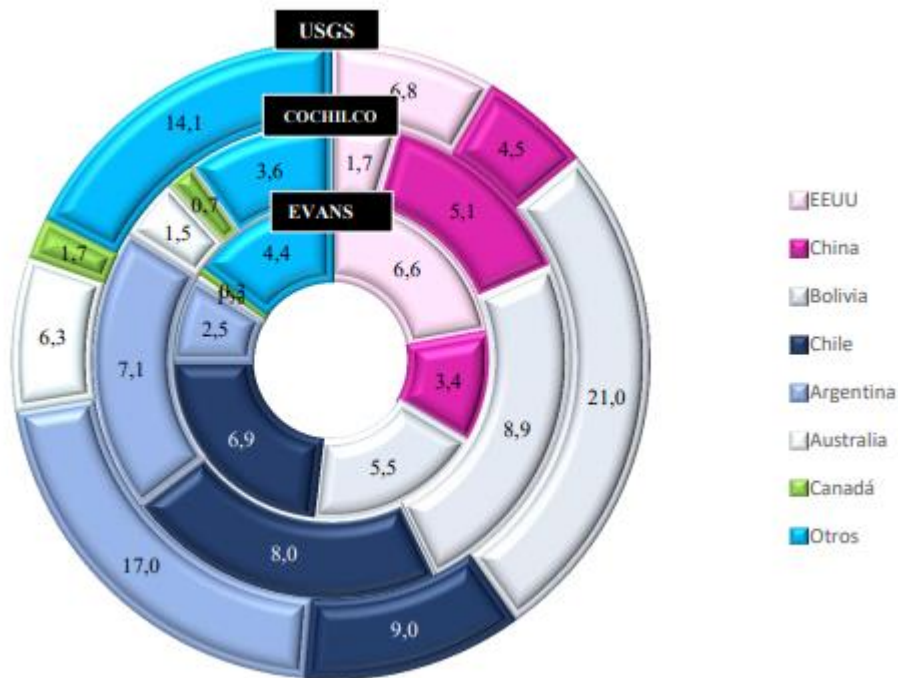
CAPÍTULO II
MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2.1. RESERVAS DE LITIO EN EL MUNDO

El litio es un elemento cuantioso que se encuentra en la corteza terrestre en diversas formas, las principales fuentes son: rocas pegmatitas y granitos, salares en cuencas cerradas, arcillas enriquecidas de litio, salmueras de yacimientos petroleros, salmueras geotermales y zeolitas enriquecidas con litio, entre otros. Los salares más importantes se encuentran en la zona denominada “triángulo de litio”, cuyos países conformantes son Argentina, Chile y Bolivia. Esta zona representa más del 50% de las reservas mundiales de litio.

Figura 1 Reservas mundiales de litio en toneladas métricas



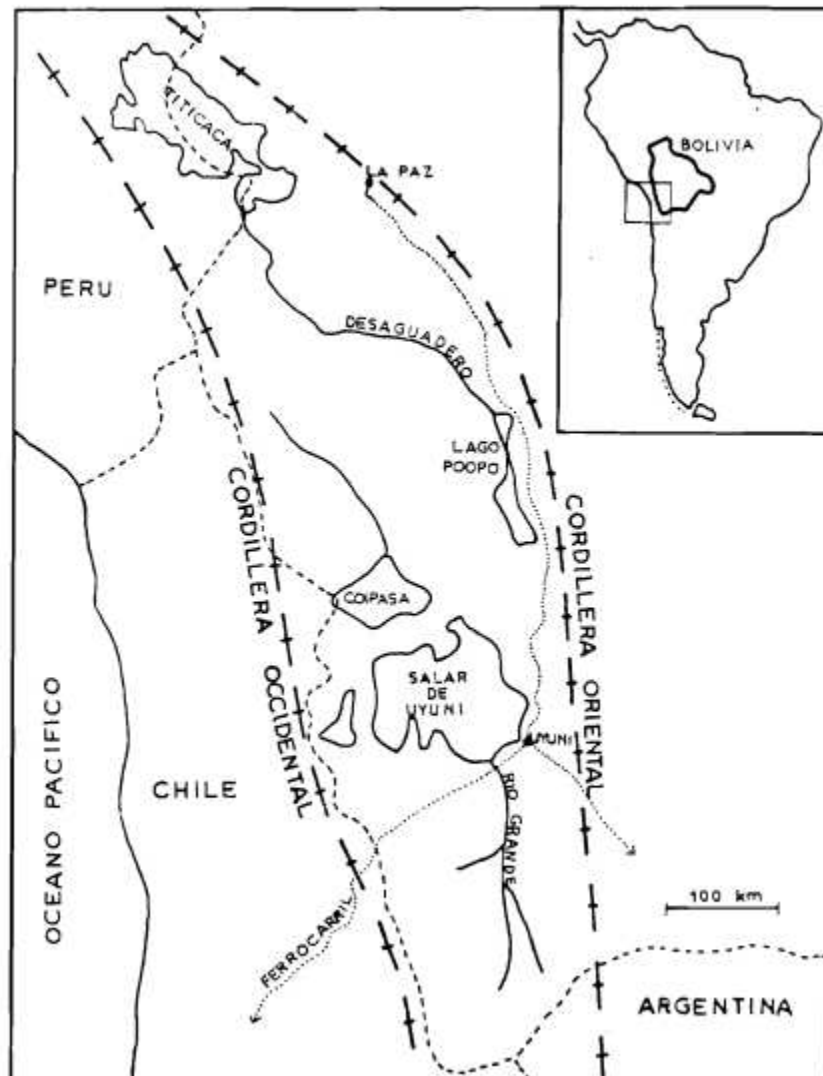
Fuente: (Fuentes Claros, 2020), p.18

2.2. EL SALAR DE UYUNI

El salar de Uyuni es el desierto más grande del planeta, ubicado la región baja del altiplano, provincia Daniel Campos del departamento de Potosí, con una extensión aproximada de 10582

kilómetros cuadrados a un altura de 3653 msnm. Durante los meses de enero a marzo se produce un gran espejo de agua debido a la inundación del salar, lo que lo convierte en una de las principales atracciones turísticas del país.

Figura 2 Mapa del salar de Uyuni



Fuente: (Risacher, 1989), p.4

2.2.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

En 1985 el expresidente de Bolivia Hernán Siles Suazo dictaminó la creación del complejo Industrial de los Recursos Evaporíticos del Salar de Uyuni. Un año más tarde, en 1986 Victor Paz

Estensoro declaró el Salar de Uyuni como Reserva Fiscal del Estado Boliviano. Para el 01 de abril de 2008 mediante el DS 29496 el Gobierno Nacional de Bolivia declaró prioridad nacional la explotación de los recursos evaporíticos del Salar de Uyuni, además, en conjunto con la COMIBOL (Corporación Minera de Bolivia) aprobaron el primer proyecto denominado "Desarrollo Integral de las Salmueras del Salar de Uyuni" y la Dirección Nacional de Recursos Evaporíticos de Bolivia (DNRE) con un plan estratégico de 3 fases (Gerencia de Recursos evaporíticos, 2011)

- ✓ Fase I, destinada a la producción piloto de carbonato de litio y cloruro de potasio
- ✓ Fase II, destinada a implementar un plan de producción industrial de carbonato de litio y cloruro de potasio
- ✓ Fase III, fabricación de materiales catódicos, electrolíticos y baterías ion litio.

El 10 de mayo de 2008 se inicia la construcción de obras civiles en Llipi Llipi, que se concluyó en agosto del 2009. Posteriormente el 3 de enero del 2013 se inicia la producción de litio en la Planta Piloto de Carbonato de Litio.

En 2016 se iniciaron las investigaciones para la obtención de hidróxido de litio monohidratado, obteniendo como resultado un proceso con 91% de rendimiento y 99% de concentración. (Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos, 2017)

El 2017 se crea la empresa pública nacional estratégica de yacimientos (YLB) bajo la tuición del Ministerio de Energías, además se concluye el diseño final de construcción, montaje y puesta en marcha de la Planta Industrial de Carbonato de Litio, conforme el plan de industrialización de litio.

En abril del 2021 YLB lanza la convocatoria para implantación de tecnologías EDL, donde se presentaron más de 20 empresas de las que 8 fueron pre seleccionadas. La empresas Citic Guoan y Tbea Group de China; ilac Solution de Estados Unidos y Uranium One Group de Rusia presentaron sus se presentaron sus propuestas e interés para entablar negociaciones. (Opinión, 2023)

En enero del 2023 YLB firmó un convenio con el consorcio chino CATL BRUMP y CMOC (CBC) para estudios de implantación de dos plantas industriales de carbonato de litio en Uyuni

(Potosí) y Coipasa (Oruro) cada una con una capacidad de 25000 toneladas anuales, empleando la tecnología EDL. (Ministerio de hidrocarburos y energías, 2023) Adicionalmente en abril del 2023 el presidente de la estatal de YLB explicó que se tiene planificado el emplazamiento de dos plantas adicionales una la norte de Coipasa y otra en Pastos Grandes, con esto la producción total anual equivaldría a 100000 toneladas de carbonato de litio. (La Razón, 2023). En junio del presente año fueron concretados los acuerdos con la Corporación Citic Guoan (perteneciente a Citic Group de China) y la empresa Uranium One Group (perteneciente a la Corporación Rosatom de Rusia) que permiten llevar a cabo los estudios a diseño final para la implementación de plantas industriales de carbonato de litio con tecnologías EDL en Pastos Grandes y Uyuni.

2.3. QUÍMICA DEL SALAR DE UYUNI

El Salar de Uyuni presenta una fase sólida: costra salina y una fase líquida: salmuera. La costra salina está compuesta principalmente de NaCl cristalizado, mientras que la salmuera, existente en la parte interna de la costra presenta un alto contenido de iones disueltos: litio, boro y magnesio, entre otros. La sobresaturación lenta soportada por la superficie no uniforme del salar, permite que estas fases coexistan.

Las salmueras originarias del sud oeste del salar contienen mayor concentración de litio iónico en todo el salar, además de Ulexita (mineral del boro) (Lázaro, 2016). Esta misma región es rica en magnesio, por lo que la relación Mg/Li presente es considerablemente mayor en comparación con las salmueras vecinas de Argentina y Chile.

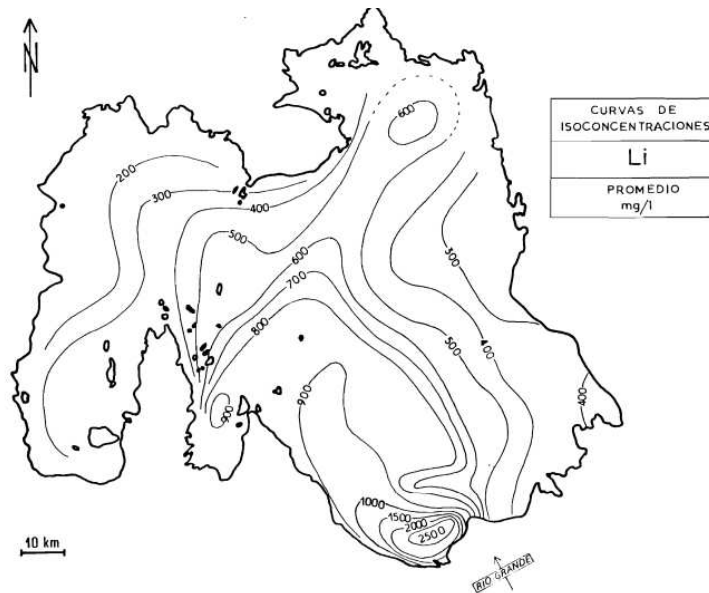
Tabla 3 Comparación de la composición química de salmueras del “triángulo de litio”

País	Salar	Li	K	SO4	Mg	SO4/Li	SO4/K	SO4/Mg	Mg/Li
Bolivia	Uyuni	0,05	1,2	1,4	1,19	31,1	0,86	1,31	23,8
Chile	Atacama	0,15	1,85	1,46	0,96	9,7	0,79	1,52	6,4
Argentina	Hombre Muerto	0,07	0,6	0,9	0,21	12,9	0,67	4,29	3

Fuente: (Vásquez Caldera, 2013) p. 62

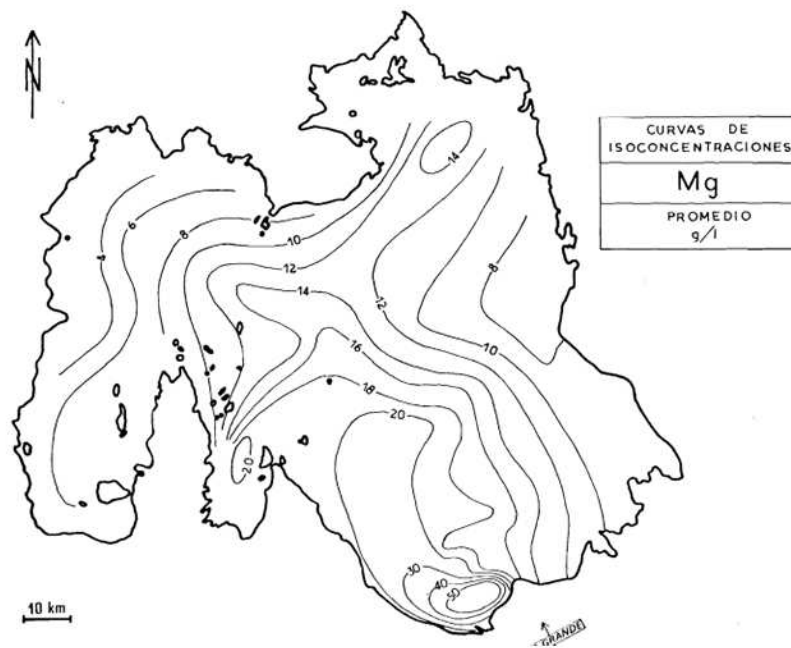
2.3.1. MAPAS DE ISOCONCENTRACIONES

Figura 3 Curvas de isoconcentración promedio de litio expresada en mg/l



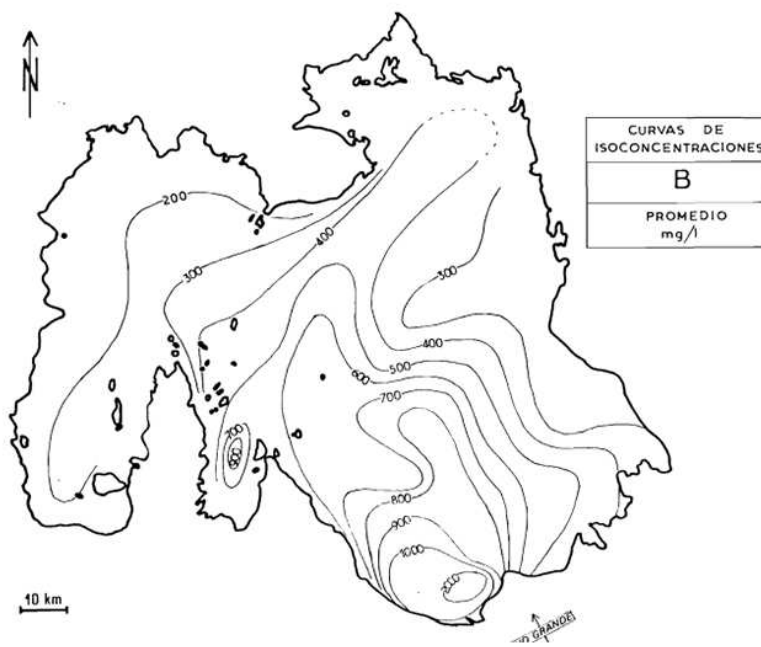
Fuente: (Risacher, 1989). Estudio económico del Salar de Uyuni

Figura 4 Curvas de isoconcentración promedio de magnesio expresada en g/l



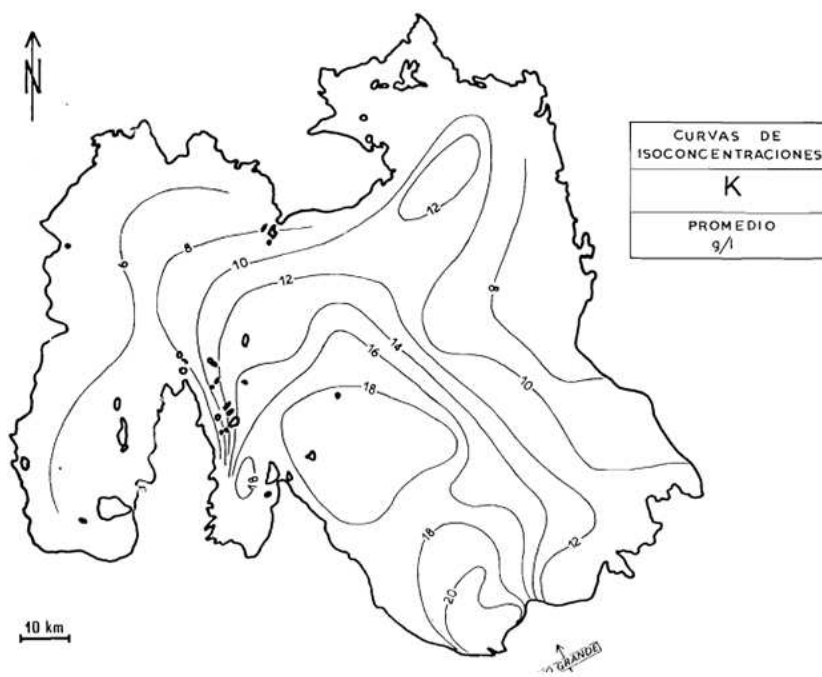
Fuente: (Risacher, 1989). Estudio económico del Salar de Uyuni

Figura 5 Curvas de isoconcentración promedio de boro expresada en mg/l



Fuente: (Risacher, 1989). Estudio económico del Salar de Uyuni

Figura 6 Curvas de isoconcentración promedio de potasio expresada en g/l



Fuente: (Risacher, 1989). Estudio económico del Salar de Uyuni

El estudio realizado por Risacher en año 1989 describe las concentraciones promedio de iones: litio, boro, potasio y magnesio a través de curvas de isoconcentración². En esta se puede destacar que la riqueza en litio, boro, potasio y magnesio radica principalmente en la zona sud este.

2.3.2. RECURSOS ESTIMADOS

En la década de los 80 se realizaron las primeras estimaciones de litio en el Salar de Uyuni por un grupo de expertos franceses de la OSTROM, se estimó la presencia de 5.5 millones de TM de litio, en una salmuera con profundidad promedio de 6 metros.

A fines de los 80 los científicos franceses realizaron una perforación un una profundidad de 11 metros, elevando los cálculos de reservas estimadas 8.9 millones de TM de litio.

En la década de los 2000, la Universidad de Duke de EEUU realizó trabajos de perforación profunda llegando a 220 m sin tocar el yacimiento del fondo, aunque no realizaron un re cálculo de los recursos estimados, dejan el precedente de que el centro del salar de Uyuni presenta una profundidad superior a los 220 metros. (Gerencia Nacional de Recursos Evapororíticos , 2010)

En 2022 la Agencia Boliviana de Información dio a conocer que las reservas de litio ascienden a 21 millones de TM, ratificando que Bolivia es el país con la mayor reserva mundial de litio. (Agencia Boliviana de Información, 2022)

2.4. CIRCUITOS DE CONCENTRACIÓN

El proceso actual de concentración de salmueras en el Salar de Uyuni es la evaporación natural de pozas, inicialmente empleando el circuito de cloruros y posteriormente aplicando el circuito de sulfatos. Aunque tienen sus particularidades, ambos aprovechan la evaporación para la concentración de las salmueras, a continuación, se describen algunas ventajas y desventajas.

² Las curvas de isoconcentración son una representación gráfica del contenido sedimentado aproximado.

Tabla 4 Ventajas y desventajas del proceso de concentración de salmueras por evaporación

<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bajo costo de evaporación ✓ Bajo consumo de energía ✓ Proceso simple en cuanto a la medición de concentraciones y control de pozas 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Alto tiempo de procesamiento ✓ Baja posibilidad de mecanizar el proceso ✓ Volúmenes definidos de salmuera a tratar ✓ Bajo control técnico del proceso ✓ Baja respuesta a las variaciones del mercado

Fuente: (Valenzuela Vergara, 2019), p. 24

2.4.1. CIRCUITO DE CLORUROS

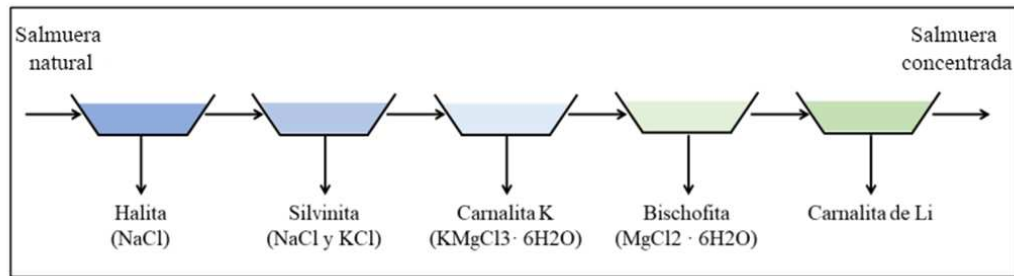
Para salmueras con un alto contenido de cloruros, se emplea un serie de etapas de evaporación de agua mediante energía solar. Gracias a las diferentes solubilidades de las sales presentes en la salmuera, es posible la precipitación fraccionada³, donde el litio al ser más soluble queda en la solución.

Inicialmente se bombea la salmuera, para poder cristalizar secuencialmente las distintas sales, lo primero que precipita es la halita (sal de cloruro de sodio NaCl), continuando con sales de silvinita (sales de NaCl y KCl), silvita (KCl), carnalita ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$) y bischofita ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Después de la evaporación se minimiza con contenido de boro mediante la extracción de solventes y se procede a la eliminación de calcio y magnesio con el uso de ceniza de soda, esto ocurre en dos etapas. Posteriormente la solución de cloruro de litio reacciona con la ceniza de soda para la producción de carbonato de calcio, que finalmente se lava y se filtra.

³ La precipitación fraccionada esta basada en la diferencia de solubilidades en las diferentes sales presentes en la salmuera.

Figura 7 Circuito de piscinas de evaporación

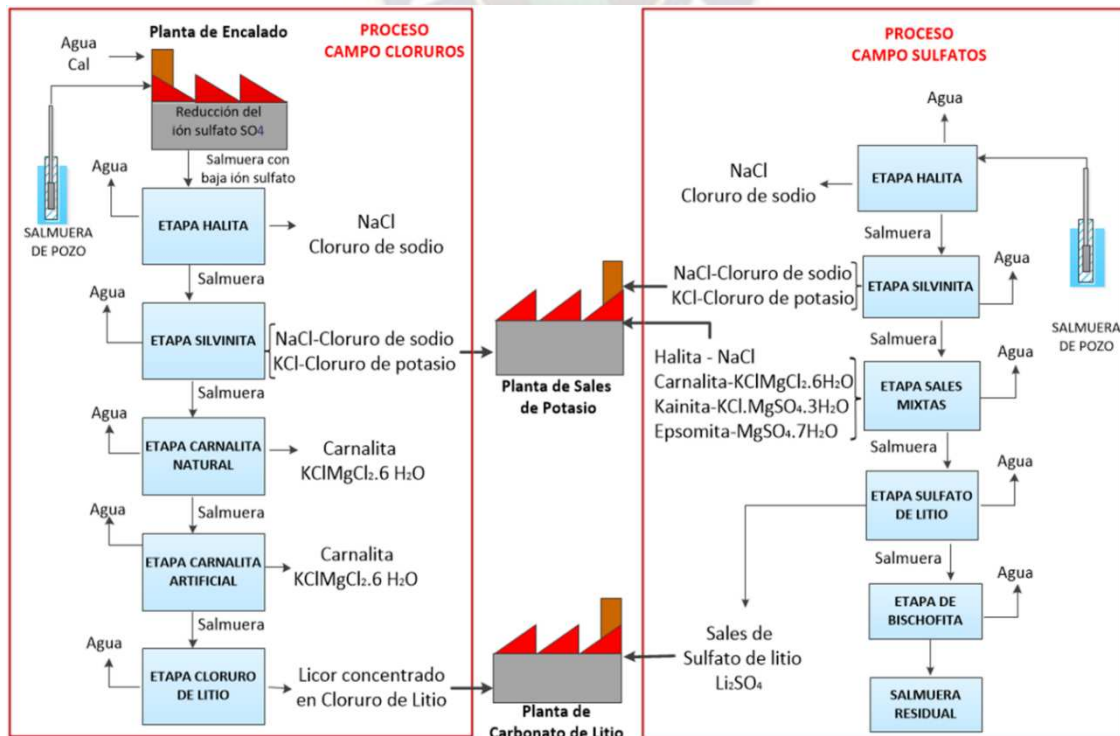


Fuente: (Lee Yin, 2020), p. 5

2.4.2. CIRCUITO DE SULFATOS

Este circuito es aplicado a salmueras naturales ricas en sulfatos, se realiza un proceso de evaporación de sales, la primera formación es de halita, seguida de silvinita, sales mixtas, bischofita y piscinas de sulfato de litio.

Figura 8 Circuito de cloruros - Circuito de sulfatos



Fuente: (Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos, 2017)

2.5. PISCINAS Y SALMUERAS DEL SALAR DE UYUNI

Las salmueras son una mezcla líquida de agua y sales, que puede o no contener contaminantes y cuando se produce la saturación estas sales precipitan. El proceso de evaporación y precipitación de las sales se produce en piscinas.

- Piscina de halita
- Piscina de silvinita
- Piscina de carnalita
- Piscina de bischofita

2.5.1. SALMUERA DE HALITA

Es aquella en la que la salmuera tiene alto contenido en NaCl, al producirse la evaporación se precipita el cloruro de sodio.

2.5.2. SALMUERA DE SILVINITA

La salmuera de silvinita tiene bajo contenido de cloruro de sodio y cloruro de potasio, esto es beneficioso en el proceso de electrodiálisis ya que la separación se disminuye la concentración de iones monovalentes como el: sodio, potasio y cloro, por lo que se incrementa la concentración de litio y la separación de los iones Li/Mg.

2.5.3. SALMUERA DE CARNALITA

Esta salmuera tiene bajo contenido de sodio y potasio, pero el resto del magnesio y potasio precipitan en forma de cristal de carnalita.

2.6. TECNOLOGÍAS EDL (EXTRACCIÓN DIRECTA DE LITIO)

2.6.1. DEFINICIÓN

Las Tecnologías de Extracción Directa de Litio (EDL) son un conjunto de métodos alternativos a la extracción de litio por pozas de evaporación, existe diversas tecnologías potenciales para el reemplazo de las pozas de evaporación, se dividen en dos grandes grupos (Lee Yin, 2020):

- Tecnologías de concentración no selectiva
- Tecnologías de concentración selectiva

2.6.2. TECNOLOGÍAS DE CONCENTRACIÓN NO SELECTIVA

Son aquellas que concentran salmueras sin discriminar un compuesto de otro, el objetivo es la concentración de soluto. Entre estas podemos mencionar:

- Destilación simple, es un proceso en el que se separan componentes por evaporación del solvente y concentración del soluto, sigue los mismos principios que la concentración por pozas de evaporación, pero ofrece permite la recuperación del solvente además de operar en condiciones controladas.
- Osmosis inversa, es un proceso que emplea una membrana semipermeable que sobrepasando la presión osmótica permite el paso de agua e impide el paso de sales.
- Destilación por membrana, es una tecnología que permite la separación de mezclas líquido-vapor, se basa en la separación del líquido reteniéndolo en poros de membranas por las que solo pasa el vapor.

2.6.3. TECNOLOGÍAS DE CONCENTRACIÓN SELECTIVA

Son aquellas que extraen selectivamente determinados iones de las salmueras, que son empleadas para:

- Extraer impurezas y obtener salmueras enriquecida/purificadas.
- Extraer solamente litio, obteniendo una salmuera solución rica en litio.

Algunas de las tecnologías que se encuentran es este grupo son: Extracción por solvente, membranas (Electrodialisis, Nanofiltración), flotación iónica, electroquímica, intercambio iónico, adsorción, entre otras.

2.7. ELECTRODIÁLISIS

2.7.1. DEFINICIÓN

Es un proceso que emplea membranas de intercambio iónico y potencial electroquímico como fuerza motriz para la movilización y separación de iones presentes en la solución.

El sistema está formado por n “stack⁴ de membranas”, que a su vez están compuestos por:

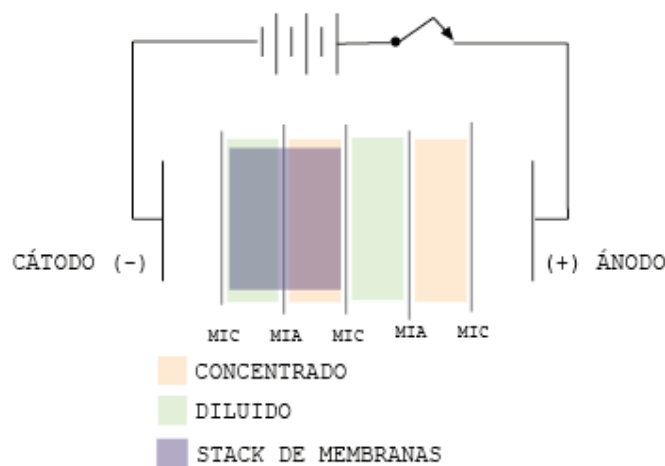
- Membrana de intercambio catiónico MIC
- Espaciador de flujo concentrado
- Membrana de intercambio aniónico MIA
- Espaciador de flujo diluido

Un sistema ED está formado por varios pares de membrana, en cuyos extremos se encuentran los electrodos que se encuentran conectados a una fuente de corriente continua.

La fuerza motriz para el transporte de los iones en el proceso ED es el potencial eléctrico aplicado entre el ánodo y el cátodo. Los iones presentes en la solución se desplazan selectivamente a través de las membranas, donde los cationes migran al cátodo y los aniones migran al ánodo, en consecuencia, se generan soluciones concentradas y soluciones diluidas.

En el proceso ED usualmente se trabaja con soluciones de concentraciones bajas, por lo que la solución no es fuertemente concentrada, sino que se reduce produce una limpieza de iones según la selectividad de las membranas.

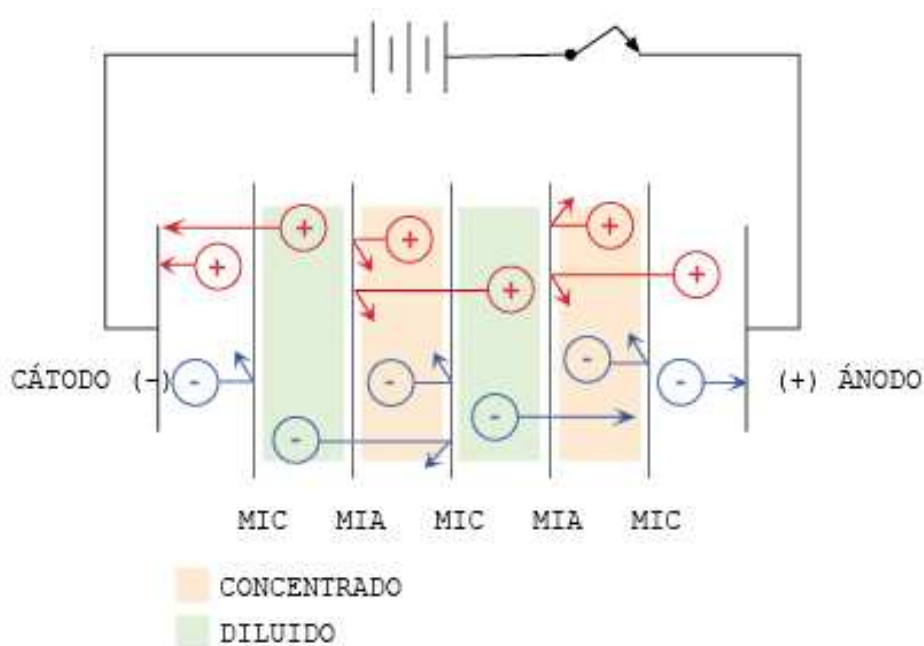
Figura 9 Stack de membranas



Fuente: (Bonet Rimbau, 2010) p.17

⁴ Stack/ Hace referencia a un conjunto de elementos organizados colocados en serie

Figura 10 Sistema de electrodiálisis



Fuente: (Bonet Rimbau, 2010) p. 16

Durante el proceso de electrodiálisis, existe un flujo de solución en paralelo por los compartimentos del diluido, mientras que otro fluye por los compartimentos del concentrado, entre tanto los iones son eléctricamente transferidos a través de las membranas bajo la influencia del potencial de corriente.

Los compartimentos adyacentes a los electrodos no son considerados en los flujos de concentrado y diluido, se emplean para dar salida a los gases producidos por los electrodos durante la ED, en el compartimento catódico se produce hidrogeno, mientras que en el compartimento anódico existe producción de cloro.

2.7.2. ESTADO DEL ARTE

1890.- Oswald desarrolló los primeros procesos con electro membranas. Postuló la existencia del denominado “potencial de membrana” en el límite de membrana y solución como consecuencia de la diferencia de concentración.

1911.- Donnan confirmó la existencia del “potencial de membrana” y desarrolló una ecuación

matemática para describir el equilibrio de la concentración y fue denominado “potencial de exclusión de Donnan”.

1940.- Meyer y Strauss propusieron la disposición alterna de las membranas aniónicas y catiónicas para formar varios compartimentos de solución paralelos a los electrodos.

1950.- Juda y McRae de Ionics Inc. Y Winger et al en Rohm y Haas desarrollaron iones sintetizados de membranas de intercambio y rápidamente la electrodiálisis se convirtió en un proceso industrial de desmineralización y concentración de soluciones de electrolitos. En el mismo año se desarrolló el primer equipo comercial basado en Electrodiálisis para desmineralizar agua salobre.

1960.- Se realizó la primera producción de sal a partir de agua de mar con membranas de permeabilidad selectiva de iones monovalentes, además se desarrollaron los primeros avances de electrodiálisis reversible.

1970.- DuPont desarrolló por primera vez una membrana de intercambio catiónico estable químicamente basada en politetrafluoroetileno sulfonado, que produjo el uso a gran escala de este tipo de membrana en la industria de producción de cloro-álcali y en almacenamiento de energía o sistemas de conversión de energía.

1976.- EEUU apoyó directamente la investigación y el desarrollo de la ED para la producción de agua potable a partir de agua salobre, posteriormente Europa, Israel y Sudáfrica desarrollaron programas similares enfocadas en el desarrollo de nuevas membranas. (Moura Bernardes, Siqueira Rodrigues, & Zoppas Ferreira, 2014).

En el proyecto realizado por (Xiao-Yao, Shu-Ying, Ze, Xingfu, & Jian-Guo, 2016) se estudió la electrodiálisis (ED) con membranas monovalentes selectivas de intercambio iónico para separar litio (Li) y magnesio (Mg) de una salmuera sintética. Se optimizaron los parámetros ED y se observó una reducción de la relación másica (Mg/Li) de hasta 18.8 veces y una recuperación de litio de 95.3 %. Además, se verificó que la presencia de cationes coexistentes no resulta perjudicial para la viabilidad del proceso ED. EL mismo año (Zhi-yong , Qing-bai, Jun-sheng, Ying-ying, & Wen xian, 2016) exploró el efecto de voltaje aplicado, velocidad de flujo lineal, la relación Mg/Li y el pH en el proceso ED. Se demostró que un aumento de voltaje mejora el

coeficiente de separación, pero también el consumo eléctrico. El aumento de velocidad de flujo tuvo un efecto positivo, pero el exceso de velocidad reduce el rendimiento. Además, se observó que la tecnología ED fue eficaz cuando la relación Mg/Li esta entre 5 y 92.

En 2017 se estudió la incidencia de los iones sulfato en el proceso ED aplicado a salmueras de alta relación Mg/Li, se descubrió que la presencia de estos aniones resulta beneficiosa para la transferencia de litio (Xiao-Yao, Shu-Ying, Xingfu Song, & Jian-guo, 2017).

Posteriormente se investigó la aplicación del proceso ED en salmueras de alta relación Mg/Li, para observar el efecto de la concentración de cationes coexistentes (Na^+ y K^+) y aniones (Na_4^{2+} y HCO_3^-) sobre la separación de los iones magnesio y litio. La presencia de los cationes tiende a ser insatisfactoria en el proceso de separación de litio y magnesio, mientras que la presencia de sulfatos resulta favorecedora, en cuanto al HCO_3 este podría atribuirse a la aparición de $MgHCO_3$. (Peng-Yuan, y otros, 2018)

Para el 2020 se estudiaron los efectos de la concentración inicial, temperatura y solidos totales de la salmuera en el proceso ED, se demostró que, a altas temperaturas la separación de litio y magnesio disminuye, la reducción de solidos disueltos totales no tiene ningún efecto en la migración de iones, pero aumenta el consumo eléctrico. Finalmente se realizó el proceso ED en cuatro etapas y el porcentaje de reducción de la R (Mg/Li) fue del 90%. (Ying J. , Luo, Jin, & Yu, 2020). Ese mismo año (Youjing, Huaiyou, Yan, Min, & Xu, 2020) estudia la preparación de hidróxido de litio a partir de salmueras de lago salado con una proporción de Mg/Li superior a 30, que combina BMED (electrodialisis de membrana bipolar) con procesos de NF (nanofiltración), RO (osmosis inversa) y CED, se investigaron los procesos de presión en la operación, pH de la solución de alimentación y dilución múltiple en la solución de alimentación

En la actualidad se estudian las diferentes efectos de los parámetros operacionales del proceso de electrodiálisis con membranas bipolares y membranas de intercambio iónico (Tugce Zeynep, y otros, 2022). Además, se evalúa y compara la ED con otros procesos como la nanofiltración selectiva para la separación Mg/Li. (Yong, y otros, 2023).

2.7.3. TIPOS DE ELECTRODIÁLISIS

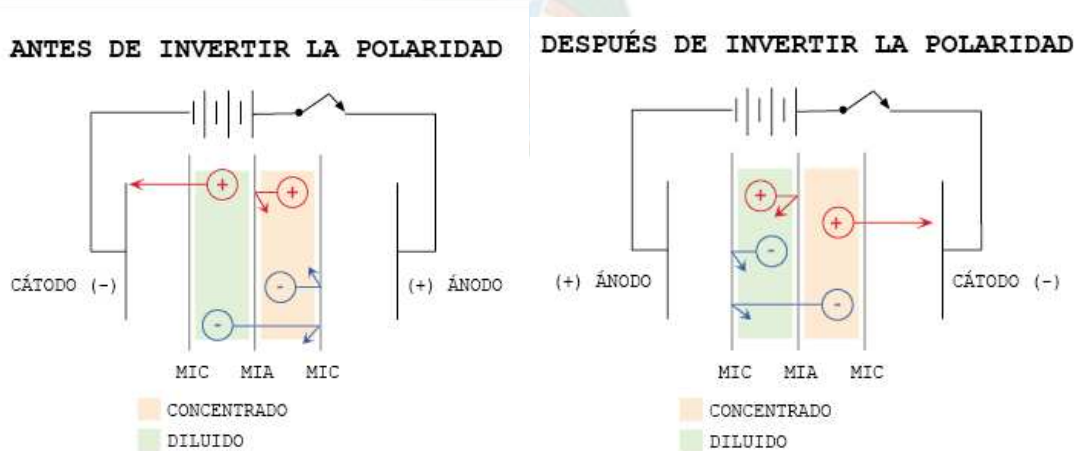
2.7.3.1. ELECTRODIÁLISIS

Electrodiálisis (ED), es un proceso selectivo que separa los sólidos disueltos de una solución, basándose en se carga eléctrica, por la transferencia de iones a través de membranas de intercambio iónico. En este proceso no se invierte la polaridad del sistema.

2.7.3.2. ELECTRODIÁLISIS REVERSIBLE

La ED reversible consiste en la aplicación de esta tecnología con inversión de la polaridad del sistema periódicamente. Los fenómenos conocidos como ensuciamiento que se producen en las membranas se pueden evitar aplicando EDR. La polaridad del campo eléctrico aplicado al sistema como fuerza motriz para el transporte de iones, se invierte en ciertos intervalos de tiempo generalmente este intervalo esta entre 30 y 60 minutos. Simultáneamente, las corrientes de flujo se invierten, entonces la celda de concentrado se convierte en la de diluido y viceversa, dando como resultado la disolución de la materia incrustada en la membrana, misma que es eliminada en la corriente de flujo. Este procedimiento resulta muy eficaz para la eliminación de material coloide y sales orgánicas precipitadas. Aunque las ventajas que presenta son significativas, algunas de las desventajas son la reducción de tiempo de vida útil de los electrodos y la disminución de productividad por el tiempo empleado en el cambio de la polaridad.

Figura 11 Polaridad invertida en un sistema de electrodiálisis reversible



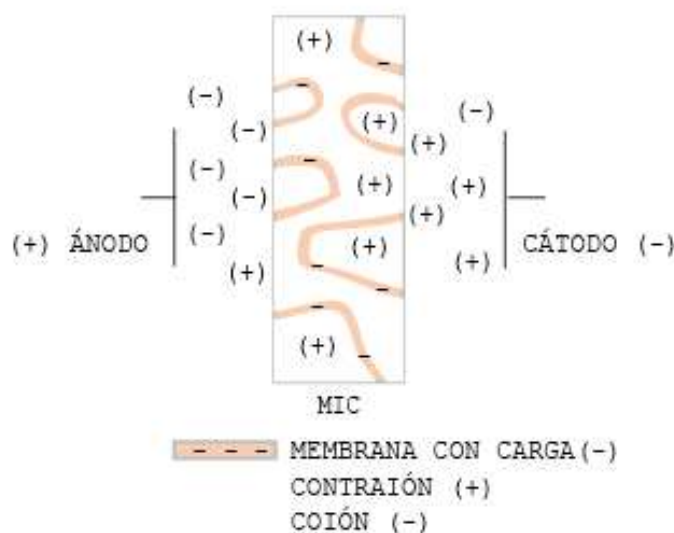
Fuente: (American Water Works Association, 1995) p.11

2.8. COMPONENTES DE UN SISTEMA DE ELECTRODIÁLISIS

2.8.1. MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las membranas usadas en el proceso de electrodiálisis se caracterizan por ser selectivas al paso de iones (cationes o aniones). Son películas delgadas de textura polimérica que contiene grupos iónicos injertados, estos grupos iónicos fijados se equilibran con iones de carga opuesta presentes en el electrolito, llamados *contraiones*. Los iones del electrolito de la misma carga eléctrica que la iones fijados son denominados *coiones*. Cuando el sistema es sometido a una diferencia de potencial los contraiones atraviesan la membrana gracias a los grupos funcionales fijados a la membrana.

Figura 12 Coiones y contraiones en una MIC



Fuente: (Ramirez, 2009), Tratamiento de efluentes utilizando la técnica de electrodiálisis

Las membranas de intercambio iónico deben seguir las siguientes características:

- Baja resistencia eléctrica
- Insoluble en soluciones acuosas
- Semi rígido para facilitar el apilamiento durante el montaje
- Resistencia al cambio de pH de 2 a 10
- Impermeable al agua bajo presión

- Larga esperanza de vida

2.8.1.1. MEMBRANA DE INTERCAMBIO ANIÓNICO

Es una estructura polimérica que sostiene a una resina de intercambio aniónico, esta membrana permite el paso de aniones mientras bloquea el paso de cationes y agua. Usualmente la matriz de la membrana tiene una carga positiva fija de grupos de amonio cuaternario ($-NR_3^+$) que repelen los iones positivos.

2.8.1.2. MEMBRANA DE INTERCAMBIO CATIONICO

Similar a la AMI la MIC consta de una estructura polimérica en la que contiene una resina de intercambio catiónico. La carga negativa de la resina repele los iones negativos (aniones) mientras permite el paso de los iones positivos (cationes). Estas membranas generalmente consisten en poliestireno reticulado que ha sido sulfonado para producir grupos $-SO_3H$ unidos al polímero, en agua el grupo se ioniza produciendo un contraión (H^+) y una carga fija ($-SO_3^-$)

2.8.1.3. VIDA UTIL DE LAS MEMBRANAS

Las membranas de intercambio iónico se utilizan en una variedad de aplicaciones industriales y científicas, y aunque pueden ser muy útiles, también pueden presentar algunos riesgos potenciales durante su vida útil. A continuación, se enumeran algunos de los riesgos y consideraciones asociados con el uso de membranas de intercambio iónico:

Desgaste y deterioro: Con el tiempo, las membranas de intercambio iónico pueden sufrir desgaste y deterioro debido a la exposición a productos químicos agresivos, altas temperaturas o condiciones extremas de pH. Esto puede provocar una disminución en su eficiencia y, en última instancia, la necesidad de reemplazo.

Contaminación cruzada: Si las membranas de intercambio iónico se utilizan para separar iones en diferentes soluciones, existe el riesgo de contaminación cruzada. Esto puede ocurrir si los iones de una solución penetran en la membrana y se liberan en la solución opuesta.

Fugas de productos químicos: Las membranas de intercambio iónico pueden sufrir daños o

agujeros que resulten en la fuga de productos químicos tóxicos o corrosivos. Esto puede ser peligroso para la salud y el medio ambiente si no se detecta y controla adecuadamente.

Problemas de seguridad en el manejo: Los productos químicos utilizados en procesos que involucran membranas de intercambio iónico pueden ser peligrosos. Es importante seguir las normas de seguridad en el manejo de estos productos y en la operación de equipos relacionados.

Requisitos de mantenimiento: Las membranas de intercambio iónico pueden requerir un mantenimiento adecuado para prolongar su vida útil y mantener su eficiencia. Esto puede incluir limpieza, regeneración o reemplazo periódico.

Impacto ambiental: La disposición de membranas de intercambio iónico usadas puede plantear preocupaciones ambientales. Es importante gestionar adecuadamente la eliminación de membranas usadas de acuerdo con las regulaciones locales y ambientales.

Costos: Las membranas de intercambio iónico a menudo pueden ser costosas, y su reemplazo o mantenimiento también puede tener un costo significativo. Es importante tener en cuenta estos costos en la planificación de proyectos y operaciones.

Desafíos de almacenamiento: Las membranas de intercambio iónico deben almacenarse adecuadamente para evitar daños y contaminación antes de su uso. Esto puede requerir condiciones específicas de temperatura y humedad.

2.8.2. ESPACIADORES

Los espacios entre las membranas representan las rutas de flujo de las soluciones del concentrado y diluido que resultan del proceso de ED mediante separadores plásticos, que se denominan espaciadores de flujo concentrado y diluido, respectivamente. Estos espaciadores están elaborados con propileno o polietileno de baja densidad. Se emplean para separar los flujos de las soluciones concentradas y diluidas, para generar turbulencia durante el proceso y para evitar el contacto entre membranas que podría generar un cortocircuito. Existen varios diseños de espaciadores, aunque los más convencionales son:

- Espaciador de flujo laminar. Están dispuestos verticalmente, el sellado de los compartimento se logra gracias a una junta externa mientras que la malla de plástico interna se usa como espaciador. El consumo energético asociado al bombeo es menor comparado con el espaciador de tipo tortuoso.
- Espaciador de camino tortuoso. Tiene una disposición horizontal, está diseñado para obligar al fluido a recorrer un largo camino serpenteante a través de unos canales que contienen bandas cruzadas, lo que incrementa el tiempo de residencia.

2.8.3. ELECTRODOS

Los electrodos son piezas metálicas que conducen corriente continua a través del sistema de ED, debido a que durante el proceso el electrodo del compartimento del ánodo se genera compuestos altamente corrosivos, el material del que están elaborados es seleccionado en base a criterios de costo y estabilidad, su tiempo de vida es inversamente proporcional al amperaje aplicado al electrodo y la composición iónica de la solución, la inversión de la polaridad (como en Electrodiálisis Reversible) produce una reducción de tiempo de vida útil en los electrodos.

2.9. PRINCIPIOS ELECTROQUÍMICOS DE LA ELECTRODIÁLISIS

El estudio de la termodinámica irreversible permite comprender los sistema que no estan en equilibrio, estos procesos se denominan fenómenos de transporte y responden al tipo de leyes empíricas lineales.

Tabla 5 Resumen de los distintos fenómenos de transporte

Proceso de transporte	Propiedad Transportada	Fuerza impulsora	Ley de	Expresión	Coefficiente de transporte
Conducción eléctrica	Carga	Gradiente de potencial eléctrico	Ohm	$\frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = -\sigma \frac{d\phi}{dz}$	Conductividad eléctrica, σ
Conducción térmica	Energía	Gradiente de temperatura	Fourier	$\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = -k \frac{dT}{dz}$	Conductividad térmica, k
Difusión	Masa	Gradiente de concentración	Fick	$\frac{1}{A} \frac{dn_j}{dt} = -D \frac{dc_j}{dz}$	Coefficiente de difusión, D

Viscosidad	Cantidad de movimiento	Gradiente de velocidad	Newton	$\frac{1}{A} \frac{dp}{dt} = -\eta \frac{dv}{dz}$	Viscosidad, η
-------------------	------------------------	------------------------	--------	---	--------------------

Fuente: (Universidad De Valencia, Departamento de química , 2020), p. 7

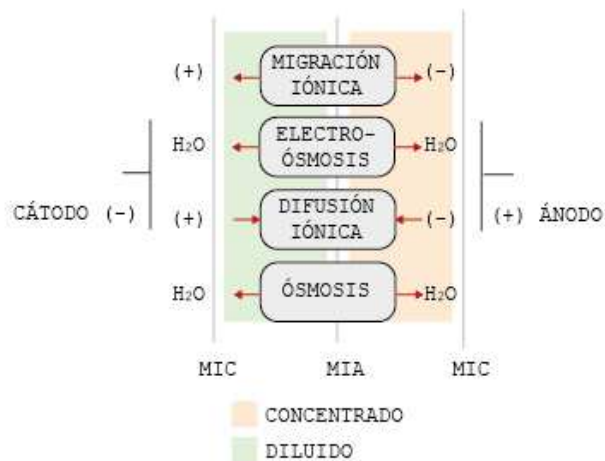
Durante el proceso de electrodiálisis debido a la aplicación de la CC y la fuerza electromotriz producida existe un movimiento de iones (conducción eléctrica), además al generarse soluciones concentradas y diluidas se produce un gradiente de concentración (difusión), los mecanismo involucrados son:

- **Migración iónica.** Es movimiento de iones como el resultado de la aplicación de corriente continua, donde existe un transporte de iones gracias a la fuerza electromotriz aplicada.
- **Electro-ósmosis.** Ocurre debido a que la solución contiene iones solvatados, es decir, forman complejos con las moléculas del solvente (agua), cuando estos son atraídos a los electrodos ocurre la electro-ósmosis.
- **Difusión iónica.** Debido al procedo de ED se producen compartimentos de solución contrada y compartimentos de solución diluida, cuando este gradiente de concentración es sustancialmente considerable, se genera la difusión iónica, que consiste en el flujo de iones del compartimento concentrado al diluido.
- **Ósmosis.** Ocurre cuando un flujo de moléculas de agua se difunde de las soluciones más diluidas a las más concentradas.

Donde la migración iónica y electro-osmosis están relacionadas a la conducción eléctrica, mientras que la difusión iónica y la osmosis, se relacionan directamente con la difusión.

Además de los procesos de migración (migración iónica y electro-ósmosis) y difusión (difusión iónica y ósmosis), **la convección** es otro mecanismo que produce una migración de partículas en los procesos electroquímicos.

Figura 13 Mecanismos de transferencia de masa en la ED



Fuente: (Bonet Rimbau, 2010) p. 24

Los procesos de electro-ósmosis, difusión iónica y ósmosis se oponen a la concentración de la solución de compartimentos de concentrado, por lo tanto, se oponen al proceso de ED.

2.9.1. CONVECCIÓN

La convección está definida como el transporte mecánico de iones o moléculas en disolución, esto puede ocurrir por convección forzada (agitación o vibración) o convección natural (gradiente de temperatura y/o densidad). También puede existir convección por un gradiente de presión (creado mecánicamente o generado por el mismo sistema). En la ED la convección no suele tomarse en cuenta ya que no existe agitación o variación considerable de presión y densidad.

2.9.2. MIGRACIÓN IÓNICA

Describe la migración iónica gracias a la fuerza electromotriz aplicada, la ley de Faraday aplicada a la ED permite calcular la migración de sal para una determinada intensidad de corriente.

$$M = M_{aniones} + M_{cationes} = \frac{n * I}{z * F} * 3600 * N$$

$$M_{Cl} = t_{Cl} * \frac{n * I}{z * F} * 3600$$

$$M_{Li} = t_{Li} * \frac{n * I}{z * F} * 3600$$

M = migración iónica (mol/h)

n = rendimiento eléctrico

I = intensidad de corriente (A)

z = carga iónica

F = constante de Faraday (C/mol)

N = número de pares de membranas

2.9.3. ELECTRO ÓSMOSIS

$$M_w = t_w * \frac{n * I}{z * F} * 3600 * N$$

$$t_w = h_{Li} + h_{Cl}$$

M_w = Migración de agua por electro-ósmosis (mol/h)

t_w = número de transporte del agua

h_{Li} = número de hidratación primario⁵ para el ion Li

h_{Cl} = número de hidratación primario para el ion Cl

2.9.4. DIFUSIÓN IÓNICA

$$D = D_{Cl} + D_{Li} = \frac{D_{Cl_{mia}} * S}{\sigma_{mia}} * (C_{c_{mia}} - C_{d_{mia}}) * 3600 * N + \frac{D_{Li_{mic}} * S}{\sigma_{mic}} * (C_{c_{mic}} - C_{d_{mic}}) * 3600$$

D = difusión iónica ($\frac{mol}{h}$)

D_{Cl} = difusión de iones Cl ($\frac{mol}{h}$)

D_{Li} = difusión de iones Li ($\frac{mol}{h}$)

⁵ El número de hidratación primario es el número promedio de moléculas unido al compuesto mas fuertemente de lo que están unidos a otras moléculas de agua.

D_{Cl_mia} = coeficiente de difusión de los Cl a través de la MIA ($\frac{dm^2}{s}$)

D_{Li_mic} = coeficiente de difusión de los Li a través de la MIC ($\frac{dm^2}{s}$)

S = sección efectiva de las membranas

σ_{mia} = espesor de la MIA (dm)

σ_{mic} = espesor de la MIC (dm)

C_{c_mia} = concentración en la superficie de las MIA en el lado del compartimento del concentrado ($\frac{mol}{L}$)

C_{d_mia} = concentración en la superficie de las MIA en el lado del compartimento del diluido ($\frac{mol}{L}$)

C_{c_mic} = concentración en la superficie de las MIC en el lado del compartimento del concentrado ($\frac{mol}{L}$)

C_{d_mic} = concentración en la superficie de las MIC en el lado del compartimento del diluido ($\frac{mol}{L}$)

2.9.5. ÓSMOSIS

$$D_w = \frac{D_{w_mia} * S}{\sigma_{mia}} * (C_{c_mia} - C_{d_mia}) * 3600 * N + \frac{D_{w_mic} * S}{\sigma_{mic}} * (C_{c_mic} - C_{d_mic}) * 3600 * N$$

D_w = Difusión de agua por osmosis ($\frac{mol H_2O}{h}$)

D_{w_mia} = Coeficiente de difusión del agua a través de la MIA ($\frac{dm^2}{s}$)

D_{w_mic} = Coeficiente de difusión del agua a través de la MIC ($\frac{dm^2}{s}$)

Voltaje de Stack

$$V = N * I * R$$

$$R = R_d + R_c + \frac{R_{mia}}{100 * S} + \frac{R_{mic}}{100 * S}$$

$$R_d = 10 * \frac{L}{\kappa_d * S}$$

$$R_c = 10 * \frac{L}{\kappa_c * S}$$

V = Voltaje de Stack

R = Resistencia eléctrica opuesta por un par de celdas (Ω)

R_d = Resistencia eléctrica opuesta por una disolución diluida (Ω)

R_c = Resistencia eléctrica opuesta por una disolución concentrada (Ω)

R_{ami} = Resistencia eléctrica opuesta por una AMI ($\Omega * cm^2$)

R_{mic} = Resistencia eléctrica opuesta por una MIC ($\Omega * cm^2$)

2.10. DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño de experimentos es la aplicación del método científico para generar conocimiento acerca del sistema o proceso. Por medio de pruebas planeadas adecuadamente. Esta metodología se ha ido consolidando como un conjunto de técnicas estadísticas y de ingeniería, que permiten entender mejor situaciones complejas de relación causa- efecto. (Gutiérrez Pulido & De La Vara Salazar, 2008)

En el desarrollo del diseño experimental se realiza determinada cantidad de experimentos⁶, donde intervienen distintos tipos de variables.

2.10.1. DEFINICIONES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

2.10.1.1. VARIABLES DE RESPUESTA

Estas variables ayudan a conocer el efecto o los efectos de cada prueba experimental, son dependientes de los factores estudiados. El objetivo de los experimentos es mejorar la o las variables de respuesta.

⁶ Es un cambio en las condiciones de operación de una sistema o proceso, que se realiza con el objetivo de medir el efecto del cambio en una o varias propiedades del producto o resultado

2.10.1.2. FACTORES ESTUDIADOS

Son las variables que se estudian en el experimento, para conocer como influyen en las variables de respuesta. Estos pueden ser factores controlables⁷ o factores no controlables⁸. En principio, cualquier factor, sea controlable o no, puede tener alguna influencia en la variable de respuesta. Para fines de diseño de experimentos deben seleccionarse los factores que se consideren, por conocimiento del objeto de estudio, que pueden tener efecto sobre la respuesta de interés.

2.10.1.3. NIVELES Y TRATAMIENTOS

Los niveles son los diferentes valores que se asignan a cada factor estudiado en el diseño experimental. Una combinación de niveles de todos los factores estudiados se llaman tratamiento o punto de diseño.

Tabla 6 Puntos de diseño del diseño factorial

Tratamiento	Nivel A	Nivel B	Notación Yates (y)
Trat 1	A1	B1	(1)
Trat 2	A2	B1	a
Trat 3	A1	B2	b
Trat 4	A2	B2	ab

Fuente: (Gutiérrez Pulido & De La Vara Salazar, 2008)

2.10.1.4. ERROR ALEATORIO Y ERROR EXPERIMENTAL

Durante el desarrollo del diseño experimental, una parte de la variabilidad que se observa en la respuesta no puede ser explicada por los factores que están siendo estudiados. Esta variabilidad, que se origina por causas comunes, se conoce como error aleatorio. Dicho error puede atribuirse a factores no considerados en el estudio, así como a la variabilidad en las mediciones realizadas bajo las mismas condiciones. El error experimental, por otro lado, refleja las imprecisiones en la

⁷ Son aquellas que se pueden fijar en un nivel dado

⁸ Son aquellas que no se pueden controlar durante el experimento o la operación del proceso

planificación y ejecución del experimento por parte del investigador.

Al llevar a cabo un diseño experimental, es fundamental que la variabilidad observada en la respuesta provenga principalmente de los factores bajo estudio y en menor medida de los factores aleatorios.

2.10.2. ETAPAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

El arreglo formado por los diferentes tratamientos que serán corridos, incluyendo las repeticiones, recibe el nombre de: diseño.

2.10.2.1. PLANEACIÓN Y REALIZACIÓN

Inicialmente se debe entender y delimitar el objeto de estudio, esto se realiza con pruebas preliminares que ayuden a estudiar y comprender el problema, posteriormente se seleccionan las variables de respuesta considerando que deben ser las que mejor reflejen o caractericen el objeto de estudio, entonces se seleccionan los factores a estudiar empleando toda la información disponible para comprender aquellos que tienen un mayor efecto, una vez determinados los factores se definen niveles de los mismos, esto implica determinar el número de repeticiones para cada tratamiento tomando en cuenta el costo, el tiempo y la precisión. En base al diseño seleccionado, se organiza, planea y ejecuta el diseño experimental. (Badii, Castillo, Rodriguez, Wong, & Villalpando, 2007)

2.10.2.2. ANÁLISIS

Los resultados experimentales con observaciones muestrales, no poblacionales, por ello, se recurre a métodos estadísticos inferenciales. El análisis de varianza ANOVA⁹ se convierte en la técnica estadística principal para analizar los experimentos.

2.10.2.3. INTERPRETACIÓN

Se examinan minuciosamente los resultados del experimento, siendo necesario comparar los criterios con los valores obtenidos, observar los conocimientos, comprobar los supuestos y

⁹ ANOVA, acrónimo en inglés *Analysis of Variance* (Análisis de varianza)

seleccionar el tratamiento efectivo; todo ello respaldado por pruebas estadísticas.

2.10.3. DISEÑO FACTORIAL 2^n

Suele emplearse para estudiar el efecto de varios factores sobre una o más variables de respuesta o para diseños de optimización de procesos. Son útiles principalmente cuando el número de factores esta entre 2 y 5.

2.10.3.1. DISEÑO FACTORIAL 2^2

En este diseño factorial se estudia el efecto de dos factores considerando dos niveles en cada uno, cada replica consiste en 4 combinaciones o tratamientos.

Para el cálculo de los efectos principales y el efecto de interacción, se emplean las siguientes ecuaciones, donde n representa el número de corridas completas.

$$Efecto A = \frac{(a + ab)}{2n} - \frac{(b + (1))}{2n}$$

$$Efecto B = \frac{(b + ab)}{2n} - \frac{(a + (1))}{2n}$$

$$Efecto AB = \frac{(ab - b)}{2n} - \frac{(a - (1))}{2n}$$

Para el análisis de varianza, se emplea la suma de cuadrados de los efectos calculados a partir de los contrastes:

$$SC_A = \frac{(a + ab - b - (1))^2}{n2^2}$$

$$SC_B = \frac{(b + ab - a - (1))^2}{n2^2}$$

$$SC_{AB} = \frac{(ab + (1) - a - b)^2}{n2^2}$$

La suma de cuadrados se calcula con la expresión:

$$SC_t = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{l=1}^n Y_{ijl}^2 - \frac{Y_{\dots}^2}{n2^2}$$

Tiene $n2^2 - 1$ grados de libertad. La suma de cuadrados del error se calcula por la diferencia: $SC_t - SC_A - SC_B - SC_{AB}$ y tiene $4(n - 1)$ grados de libertad.

Es importante recordar que si el *valor - p* es menor que el nivel de significancia prefijado α se concluye que el efecto correspondiente es estadísticamente distinto a cero, es decir, tal efecto influye de manera significativa sobre la respuesta, además mientras más pequeño este valor, es más importante. Cabe resaltar que el número mínimo de replicas es este tipo de diseño experimental es de dos, ya que con una sola réplica se tendría cero grados de libertad y por ende no habría matriz ANOVA.

Para la interpretación de los efectos significativos y con los resultados obtenidos de análisis de varianza, se realiza la siguiente tabla para saber cuál de los tres efectos A, B o AB actúan sobre las variables de respuesta.

Tabla 7 ANOVA para el diseño factorial 2^n

FV	SC	GL	CM	Fo	Valor-p
A	SC_A	1	CM_A	CM_A/CM_E	$P(F > F_0)$
B	SC_B	1	CM_B	CM_B/CM_E	$P(F > F_0)$
AB	SC_{AB}	1	CM_{AB}	CM_{AB}/CM_E	$P(F > F_0)$
Error	SC_E	$4(n-1)$	CM_E		
Total	SC_T	$n2^2 - 1$			

Fuente: (Gutiérrez Pulido & De La Vara Salazar, 2008)



CAPÍTULO III
DESARROLLO
EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se desarrollarán los pasos que fueron necesarios para la ejecución de este proyecto, como: la determinación de los niveles más adecuados de las variables del diseño experimental planteado, la comparación de la reducción de la relación Mg/Li y concentración de iones litio de la salmuera sintética y la salmuera sintetizada con sales naturales provenientes del Salar de Uyuni, además del planteamiento de un estudio de costos.

Figura 14 Diagrama de flujo del proceso ED



Fuente: Elaboración propia

3.1. REACTIVOS Y MATERIA PRIMA

3.1.1. REACTIVOS

Tabla 8 Reactivos utilizados para la sinterización de la salmuera

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza (%)
Cloruro de litio	LiCl	76,81
Cloruro de sodio	NaCl	99,5
Cloruro de potasio	KCl	99
Cloruro de calcio	CaCl ₂	99,1
Cloruro de magnesio hexahidratado	MgCl ₂ * 6H ₂ O	99,9
Sulfato de magnesio heptahidratado	MgSO ₄ * 7H ₂ O	99,75
Ácido clorhídrico	HCl	37

Fuente: Elaboración propia

3.1.2. MATERIA PRIMA

La materia prima empleada para la ejecución de este proyecto fue salmuera sintética de silvinita, cuya composición química se describe a continuación:

Tabla 9 Composición química de la salmuera de silvinita

	Salmuera de silvinita							R (Mg/Li)
	Li ⁺	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺²	SO ₄ ⁺²	Cl ⁻	
g/L	0,490	7,029	0,397	0,344	0,005	3,467	20,908	14,36
mol/l	0,071	0,289	0,010	0,015	0,000	0,036	0,590	4,10
ppm	489,65	7029,49	396,64	343,76	4,77	3466,84	20907,57	14,36

Fuente: GNRE (2012)

Esta solución fue diluida, debido a la capacidad de intercambio total de las membranas del sistema ED. Se añadieron 4.28 litros de agua destilada por cada litro de salmuera, con el

objetivo de alcanzar la concentración permitida por las membranas de intercambio iónico. Los cálculos de la capacidad de intercambio y la composición de la salmuera diluida se detallan en el Anexo 10.D.

3.2. EQUIPOS Y MATERIALES

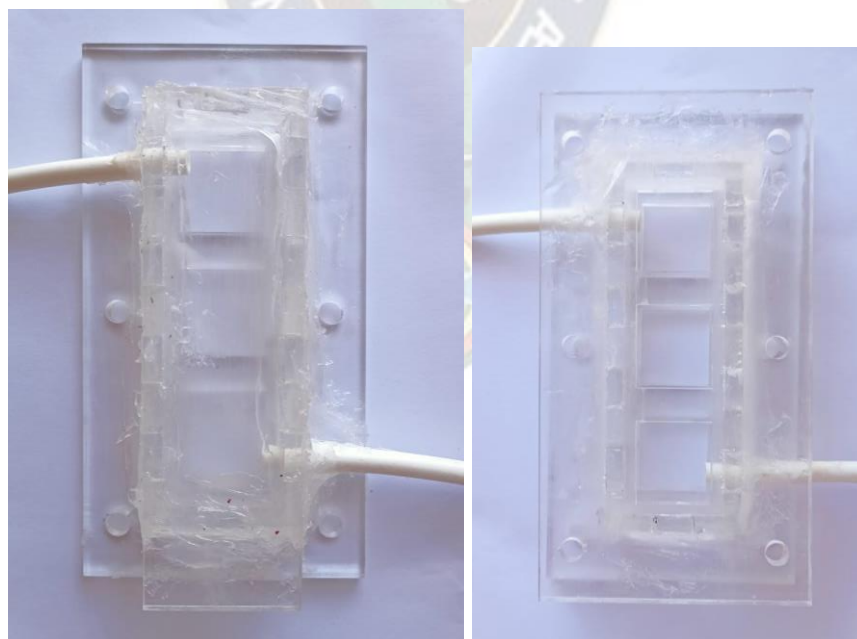
3.2.1. CELDA DE ELECTRODIÁLISIS

La celda ED consta de las piezas laterales y centrales, membranas de intercambio iónico (aniónico y catiónico) que se colocan intercaladas, mangueras de silicona, electrodos de titanio y separadores de material polimérico.

3.2.1.1. PIEZAS DE LA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS

La celda ED fue construida con un material acrílico de 5 mm de espesor, adherido con silicona dieléctrica. Los tubos laterales sirven para la conexión de mangueras que permiten el flujo en el sistema. Los orificios laterales sirven para asegurar el sistema con ayuda tornillos de rosca y tuercas. Las medidas se describen en el Anexo 1.A y Anexo 2.A.

Figura 15 Piezas laterales y centrales del sistema ED

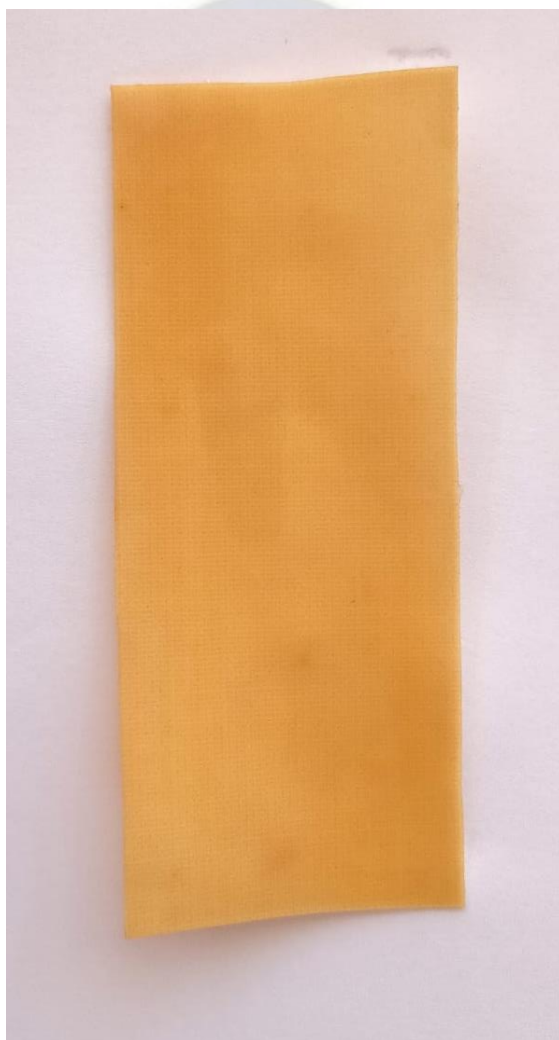


Fuente: Elaboración propia

3.2.1.2. MEMBRANA DE INTERCAMBIO CATIONICO

La membrana de intercambio catiónico utilizada corresponde a la MIC 7000, que tienen una estructura polimérica con grupos de intercambio iónico negativo que permite el paso de cationes. Las dimensiones de las membranas empleadas corresponden a 115 mm de alto, 45 mm de ancho y 2 mm de espesor.

Figura 16 Membrana de Intercambio Cationico MIC 7000



Fuente: Elaboración propia

3.2.1.3. MEMBRANA DE INTERCAMBIO ANIÓNICO

La membrana de intercambio aniónico utilizada corresponde a la MIA 7001, que corresponde

a una estructura polimérica con grupos de intercambio iónico positivo que permite el paso de aniones. Las dimensiones de las membranas empleadas corresponden a 115 mm de alto, 45 mm de ancho y 2 mm de espesor.

Figura 17 Membrana de Intercambio Aniónico MIA 7001



Fuente: Elaboración propia

3.2.1.4. ELECTRODOS

Los electrodos que se emplearon para las pruebas son de titanio de medidas: 100 mm de alto, 10 mm de ancho y 2 mm de espesor. Cuentan con una sección adicional de 45 mm de alto que sirven para la conexión con la fuente. Los resultados del análisis XRD que muestran su composición química se describen en el Anexo 5.A.

Figura 18 Electrodo de titanio



Fuente: Elaboración propia

3.2.1.5. SEPARADORES

Los separadores usados fueron de material polimérico, posicionados entre las membranas (en el espacio de la pieza central), estos fueron colocados en los compartimentos de concentrado y diluido, pero no en los compartimentos laterales que tuvieron contacto con los electrodos.

Figura 19 Espaciadores



Fuente: Elaboración propia

3.2.1.6. FUENTE DE CORRIENTE CONTINUA

La fuente de CC usada en el desarrollo del proyecto es de origen chino, de la marca UNI-T

UTP 1305, con un rango de voltaje de 0 a 32 V y de intensidad de corriente de 0 a 5 A.

Figura 20 Fuente de CC



Fuente: Elaboración propia

3.2.1.7. BOMBAS PERISTÁLTICAS

Se emplearon dos bombas peristálticas de la marca MASTERFLEX US, con mangueras de 5 mm de diámetro, la manguera de la izquierda corresponde a la entrada y la de la derecha a la salida, cuenta con 9 niveles de velocidad.

Figura 21 Bomba peristáltica



Fuente: Elaboración propia

3.2.2. MATERIALES DE LABORATORIOS

- Balanza “Exacta” capacidad 300 g., precisión 0.001 g
- Probeta graduada de 100 ml y de 1000 ml
- Vasos de precipitado de 600 ml y de 500 ml.
- Matraz aforado de 25 ml
- Pipeta de 5 ml
- Propipeta
- Vidrio de reloj
- Varilla de vidrio
- Espátula
- Embudos de filtración
- Papel filtro
- Piseta
- Cepillo para tubos
- pH metro “METER “portable” “pH, mV, temperatura, conductivity, TDS and salt measurment” ISOLAB

- Tubos de ensayo con tapa de goma
- Envases de vidrio de 3 litros
- Picnómetro

3.3. PREPARACIÓN DE SALMUERA SINTÉTICA

Para la preparación de la salmuera sintética se realizó un estudio teórico de la posible presencia de los compuestos químicos que se disocian en los iones presentes en la salmuera, posteriormente se realizó un balance iónico para buscar el valor óptimo de requerimiento de cationes y aniones de los reactivos para finalmente considerar la pureza y disponibilidad de los compuestos químicos disponibles. Los cálculos se detallan en el Anexo 10.D.

Tabla 10 Determinación de cantidad de reactivos para la salmuera sintética

V sol (l)	mol/l		reactivo disponible	PM (g/mol)	pureza (%)	Cantidad requerida (g)	
	+	-					
1	LiCl	0,0705	0,0705	LiCl	42,39	76,81	3,893
	NaCl	0,0150	0,0150	NaCl	58,44	99,5	0,878
	KCl	0,0101	0,0101	KCl	74,56	99	0,764
	CaCl ₂	0,0001	0,0001	CaCl ₂	110,98	99,1	0,013
	MgCl ₂	0,2532	0,4941	MgCl ₂ *6H ₂ O	203,3	99,9	51,527
	MgSO ₄	0,0360	0,0420	MgSO ₄ *7H ₂ O	246,48	99,75	8,887

Fuente: Elaboración propia

Posteriormente se diluyó la solución hasta la capacidad de intercambio de membranas del sistema ED, finalmente la solución fue filtrada para eliminar cualquier posible impureza física.

3.4. ACONDICIONAMIENTO DE MEMBRANAS ED

Las membranas de intercambio iónico fueron hidratadas, siguiendo las indicaciones de sus especificaciones técnicas, fueron sumergidas en una solución de cloruro de sodio al 5% por un periodo de 12 horas (Anexo 3.A y Anexo 4.A). Adicionalmente fueron pesadas antes y

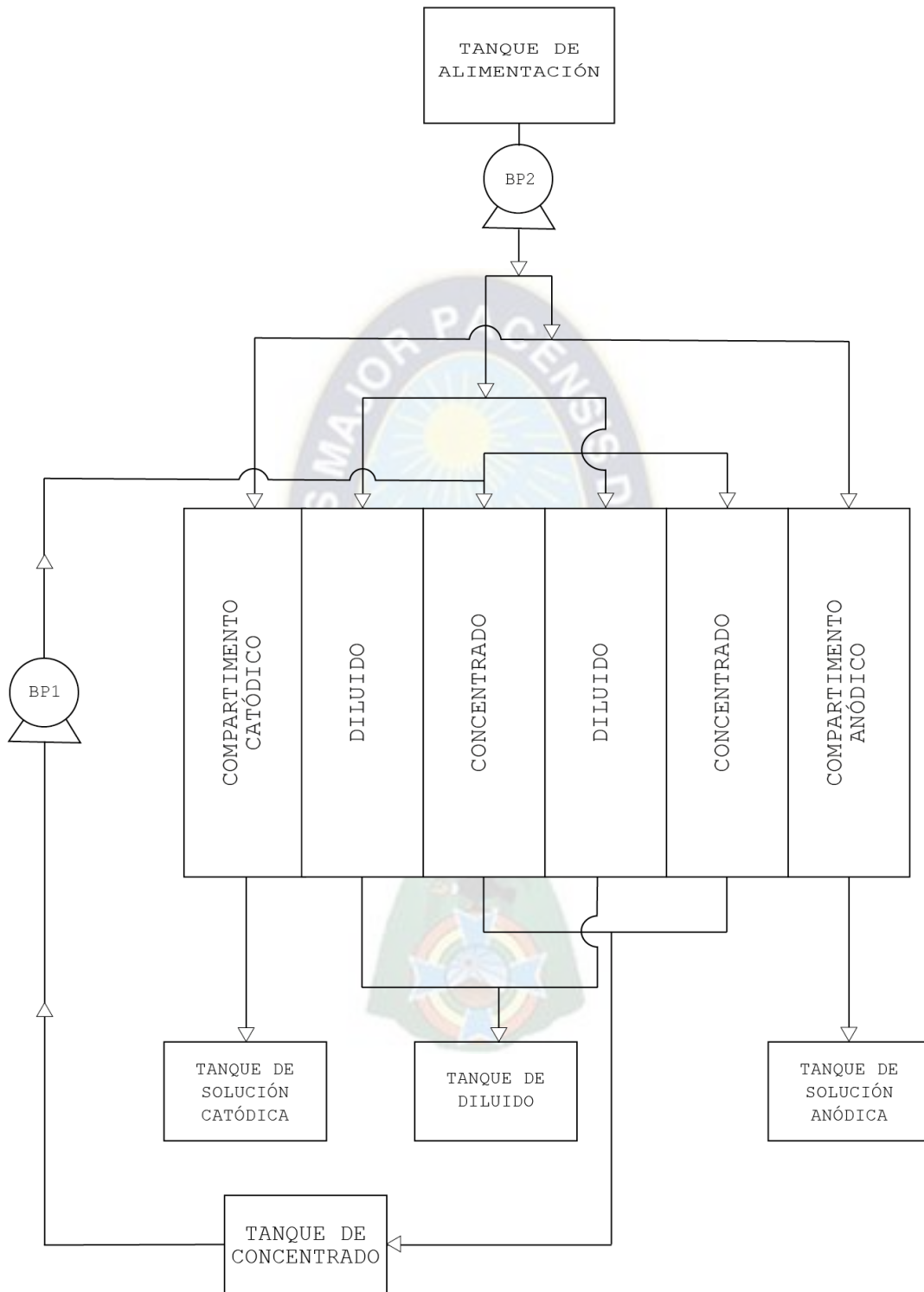
después de la hidratación.

3.5. PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS PARA SALMUERA SINTÉTICA SIGUIENDO EL DISEÑO EXPERIMENTAL

Inicialmente se realizó el montaje de la celda ED, verificando que el sistema no presente fugas, por lo que, éstas se sellaron con silicona líquida y se emplearon gomas flexibles entre las membranas y las piezas acrílicas. Posteriormente se conectaron los compartimentos para la recirculación de concentrado y salida selectiva de flujo del diluido, solución anódica y solución catódica. Antes de conectar los electrodos a la fuente de CC, se encendieron las bombas peristálticas por un periodo de 6 minutos para alcanzar el volumen de control y un estado estacionario en el sistema ED.

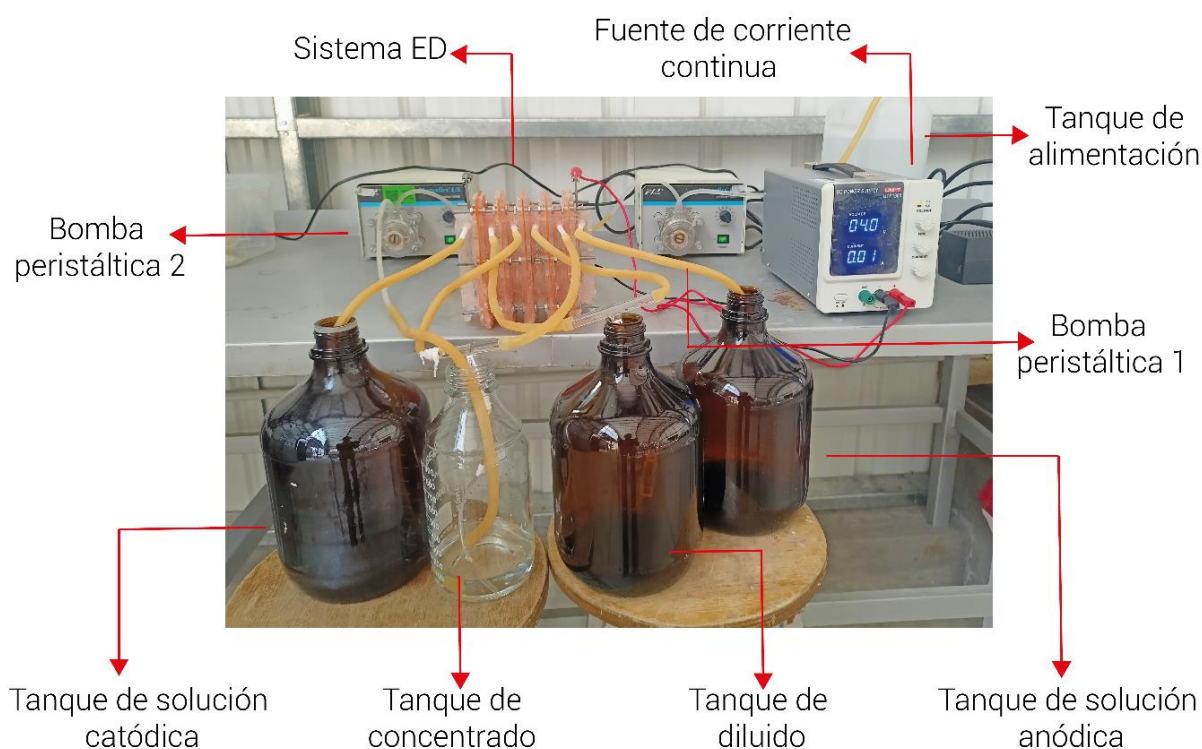
El planteamiento del diseño experimental se detalla en el Anexo C, este plantea que el proceso de electrodiálisis modifica las variables independientes (caudal y voltaje) con el objetivo de reducir la relación Mg/Li e incrementar la concentración de litio en los compartimentos de concentrado. Las pruebas se realizaron por un periodo de 2 horas y se controló el pH de las soluciones anódica y catódica para que el valor no exceda los límites permitidos por las membranas. (Anexo 3.A y Anexo 4.A). Cuando el valor estuvo cerca del límite superior se realizó la dosificación por goteo de 1 ml de ácido clorhídrico 0.1 M cada 15 minutos cuando el flujo fue de $2.01 \frac{cm^3}{s}$ y cada 10 minutos cuando el flujo fue de $0.57 \frac{cm^3}{s}$. Es importante mencionar que entre cada prueba se realizó una limpieza de electrodos, mangueras y membranas.

Figura 22 Descripción general de flujo del sistema ED



Fuente: Elaboración propia

Figura 23 Sistema ED en funcionamiento



Fuente: Elaboración propia

La figura muestra el sistema de electrodiálisis en funcionamiento, donde se observa que la bomba peristáltica 1 se empleó para la entrada de salmuera de alimentación para los compartimentos de diluido, solución anódica y solución catódica, mientras que la bomba peristáltica 2 fue empleada para la recirculación de concentrado. Además, se observa la fuente de corriente continua que se conecta al sistema mediante cables conductores.

3.6. CARACTERIZACIÓN DE QUÍMICA DE LA SOLUCIÓN CONCENTRADA

La solución concentrada proveniente de las pruebas del proceso de ED se caracterizó químicamente mediante espectrometría de absorción atómica, para la determinación de concentración de iones Li y Mg, dichos análisis se realizaron en el Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA). Los resultados se encuentran en el Anexo E.

3.7. COMPARACIÓN DE PRUEBAS DE TIEMPO DE OPERACIÓN DE SALMUERA SINTÉTICA Y SALMUERA SINTETIZADA CON SALES PROVENIENTES DE SALAR DE UYUNI

Empleando los niveles más adecuados de las variables independientes, se realizó el proceso ED con la salmuera sintética y la salmuera sintetizada con sales provenientes del salar de Uyuni, para poder contrastar el comportamiento resultados obtenidos, Estas pruebas se hacen con los mejores valores de las variables estudiadas en el diseño experimental.





CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE DATOS Y

RESULTADOS

CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE DATOS Y RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA

La caracterización de la composición química de la salmuera sintética diluida se realizó mediante espectrometría de absorción atómica. Los resultados de los análisis se pueden encontrar en el Anexo 11.E.

Tabla 11 Resultados de composición química de la salmuera sintética diluida

Ion	Unidad	Valor	Método de ensayo
Li	ppm	103,55	Espectrometría de absorción atómica
Mg	ppm	1536,2	Espectrometría de absorción atómica
Na	ppm	145,64	Espectrometría de absorción atómica
K	ppm	118,72	Espectrometría de absorción atómica
R (Mg/Li)	14.84		

Fuente: Elaboración propia

A continuación, se muestran características fisicoquímicas adicionales que fueron medidas en la solución salina:

Tabla 12 Características fisicoquímicas de la salmuera sintética diluida

Característica	Unidad	Valor¹⁰	Instrumento
pH	[]	6.38	pH metro ISOLAB
Densidad	[g/cc]	1.12	Picnómetro
T	°C	20.15	pH metro ISOLAB

Fuente: Elaboración propia

¹⁰ Se muestran los valores promedio de las diferentes características fisicoquímicas de la salmuera sintética de alimentación del proceso ED de cada prueba

4.2. ACONDICIONAMIENTO DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Después del periodo de hidratación de las membranas los datos obtenidos del peso inicial y peso hidratado se reflejan en la siguiente tabla. Los anexos 3.A y 4.A muestran las características de hidratación de las membranas.

Tabla 13 Peso de membranas secas e hidratadas

	MIC 1	MIC 2	MIC 3	AMI 1	AMI 2
Membrana seca [g]	2,923	2,924	3,031	3,452	3,471
	2,925	2,924	3,029	3,438	3,471
Membrana seca promedio [g]	2,924	2,924	3,03	3,445	3,471
Membrana hidratada [g]	3,477	3,862	3,775	4,029	4,209
	3,473	3,826	3,779	4,005	4,187
Membrana hidratada promedio [g]	3,475	3,844	3,777	4,017	4,198

Fuente: Elaboración propia

4.3. RESULTADOS DE LA ELECTRODIÁLISIS SIGUIENDO EL DISEÑO EXPERIMENTAL

A continuación, se detallan los valores aplicados en las pruebas realizadas:

Tabla 14 Variables independientes de las pruebas realizadas

	prueba 1	prueba 2	prueba 3	prueba 4	prueba 5	unidades
I_{lim}	4	4	4	4	4	[A]
I	0,02	0,07	0,02	0,07	0,05	[A]
V	4	7	4	7	5.5	[V]
Q_{alim}	0,57	0,57	2,01	2,01	1.29	$[\frac{cm^3}{s}]$
Q_{conc}	0,14	0,14	0.50	0.50	0,32	$[\frac{cm^3}{s}]$

Fuente: Elaboración propia

Para la ejecución de las pruebas planteadas por el diseño experimental, se realizaron 2 corridas completas, es decir, dos replicas considerando además puntos centrales. Los resultados de los

análisis se muestran en el Anexo 13.E

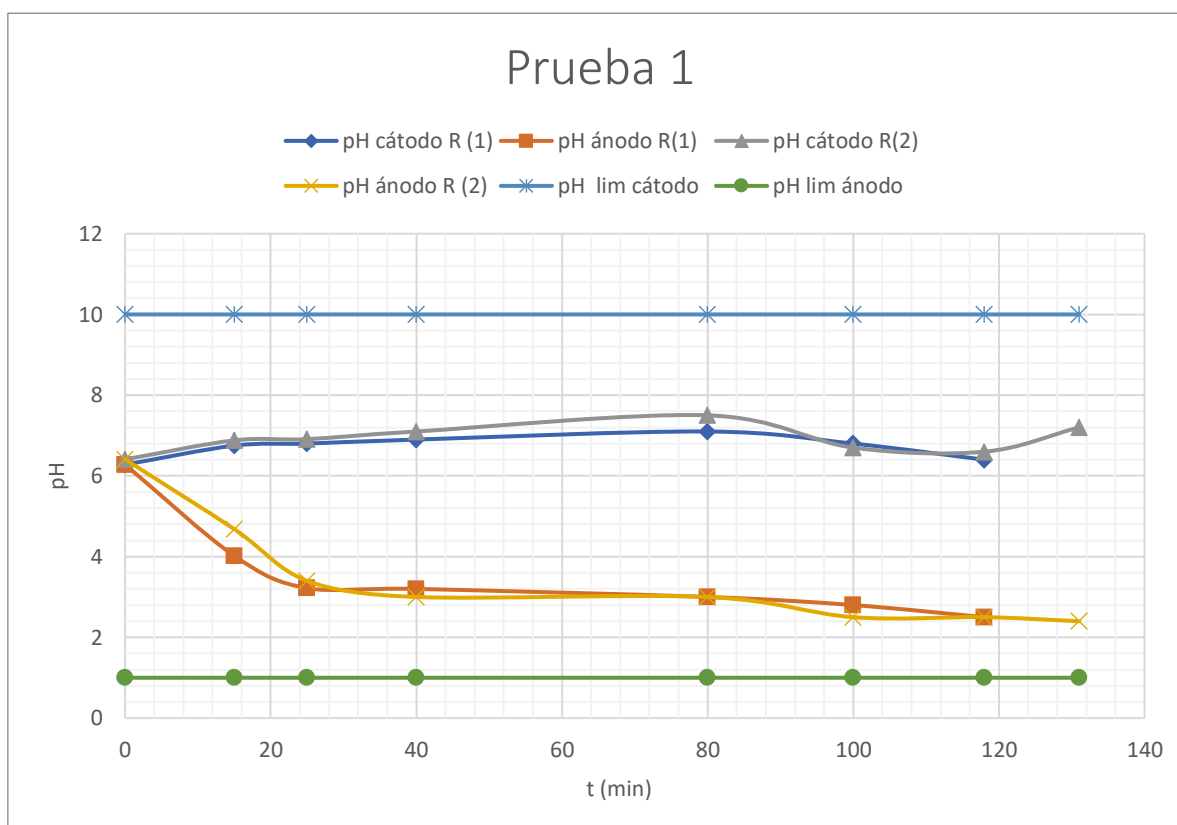
Tabla 15 Resultados de las pruebas de ED

	Replica 1 R (1)			Replica 2 R (2)		
	Mg [ppm]	Li [ppm]	R (Mg/Li)	Mg [ppm]	Li [ppm]	R (Mg/Li)
Inicial	1536,20	103,55	14,84	1536,20	103,55	14,84
Prueba 1	1547,11	144,81	10,68	1551,22	152,40	10,18
Prueba 2	1555,25	196,86	7,90	1589,48	202,11	7,86
Prueba 3	1552,31	146,28	10,61	1598,27	152,09	10,51
Prueba 4	1558,02	156,31	9,97	1601,31	166,21	9,63
Prueba 5	1564,28	140,93	11,10	1584,56	147,23	10,76

Fuente: Elaboración propia

Los siguientes gráficos muestran la variación de pH durante el proceso de electrodiálisis, donde se refleja que la adición de ácido clorhídrico previene que el rango de pH permitido por la membrana no sea superado.

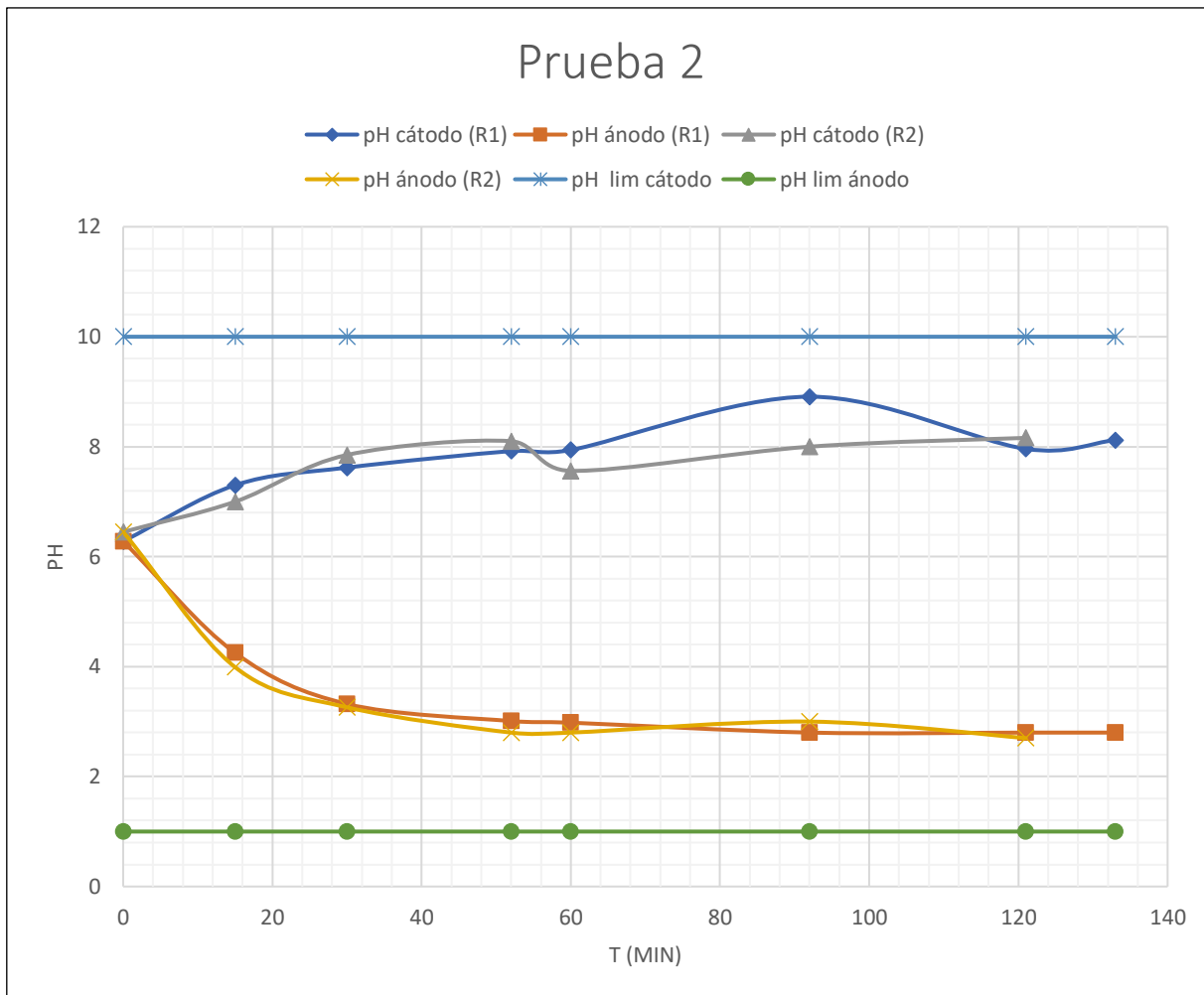
Gráfico 1 Comportamiento pH vs tiempo Prueba 1 de la R (1) y R (2)



Fuente: Elaboración propia

Interpretación: Se muestra el comportamiento de pH de cátodo y en el ánodo en ambas replicas R(1) y R(2) para la prueba 1, donde se puede verificar que los rangos permitidos por las membranas no son superados, además se observa que la adición de ácido clorhídrico reduce el valor del pH de la solución catódica.

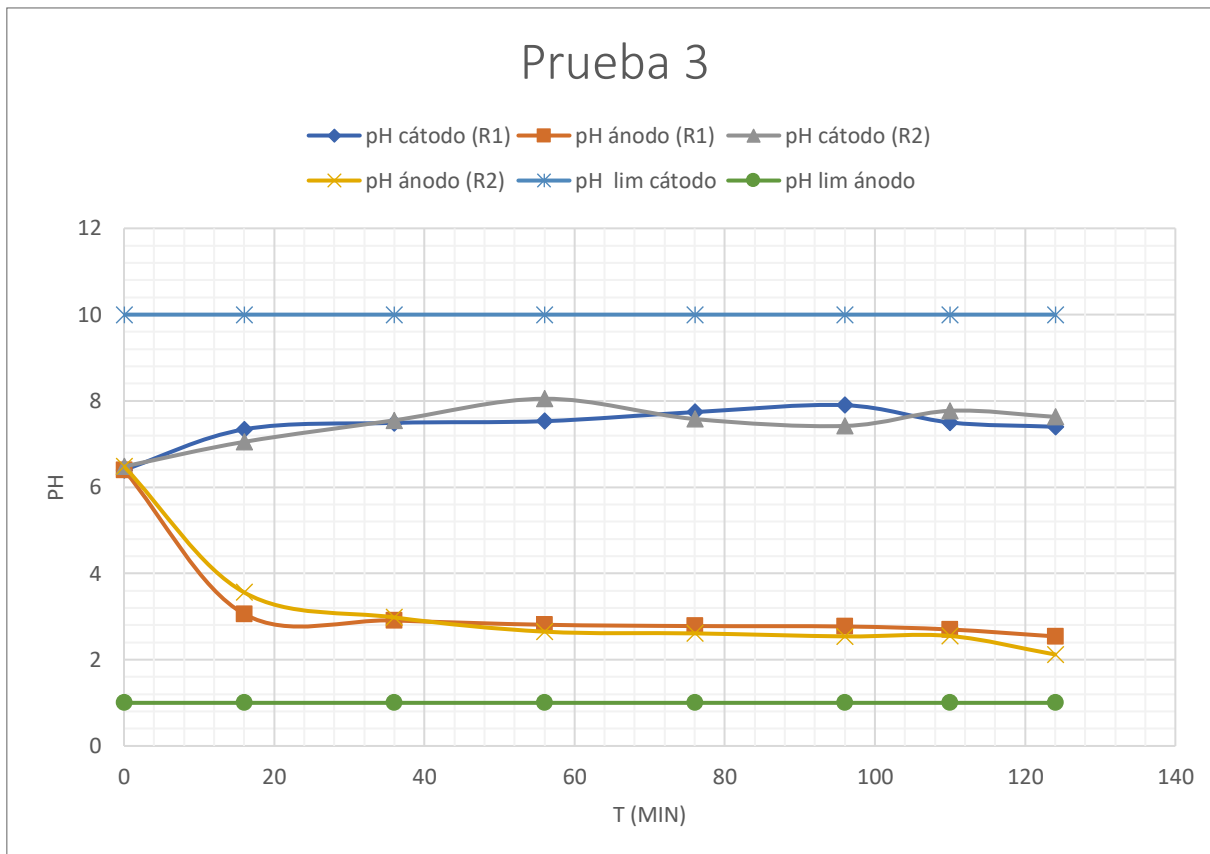
Gráfico 2 Comportamiento pH vs tiempo Prueba 2 de la R (1) y R (2)



Fuente: Elaboración propia

Interpretación: Se muestra el comportamiento de pH de cátodo y en el ánodo en ambas replicas R(1) y R(2) para la prueba 2, donde se puede verificar que los rangos permitidos por las membranas no son superados, para estos parámetros el valor del pH en el compartimento catódico es superior.

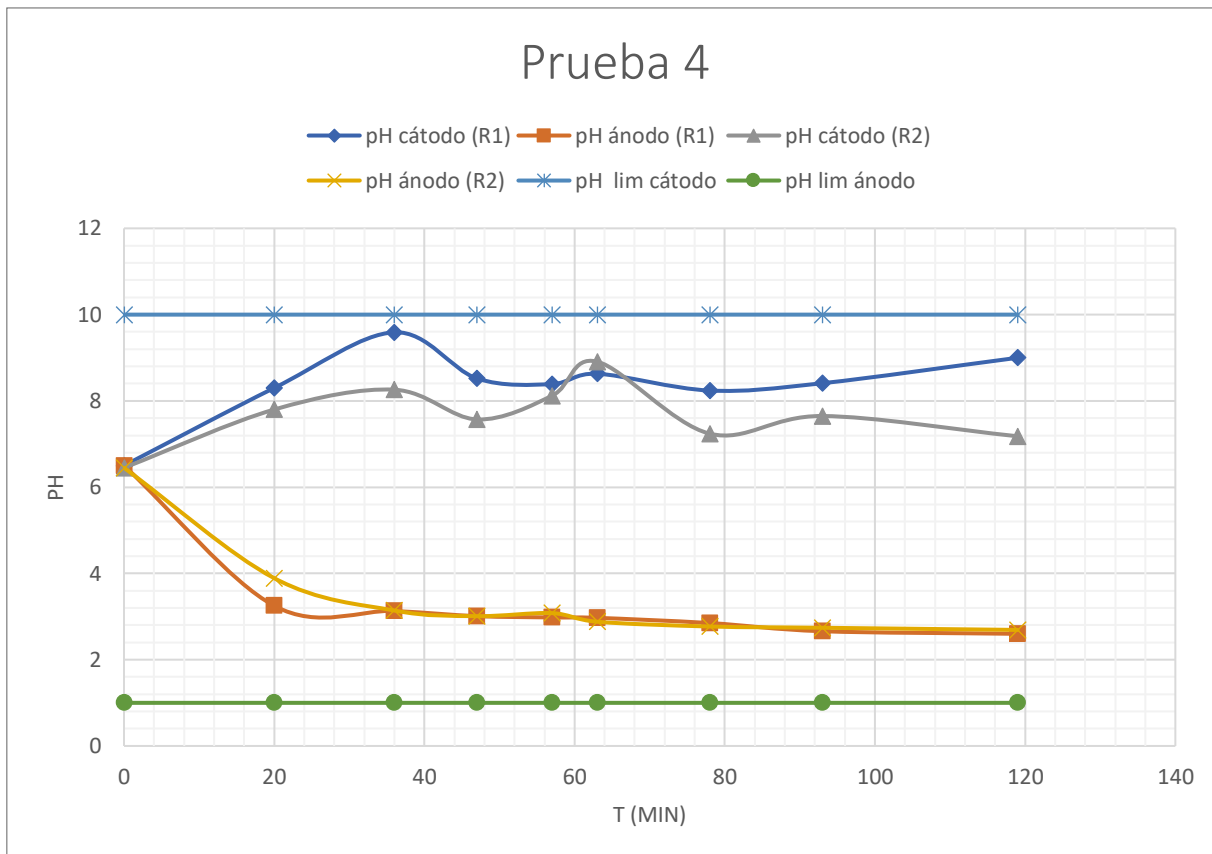
Gráfico 3 Comportamiento pH vs tiempo Prueba 3 de la R (1) y R (2)



Fuente: Elaboración propia

Interpretación: Se muestra el comportamiento de pH de cátodo y en el ánodo en ambas replicas R(1) y R(2) para la prueba 3, donde se puede verificar que los rangos permitidos por las membranas no son superados, además son relativamente estables tanto en el compartimento catódico como en el anódico.

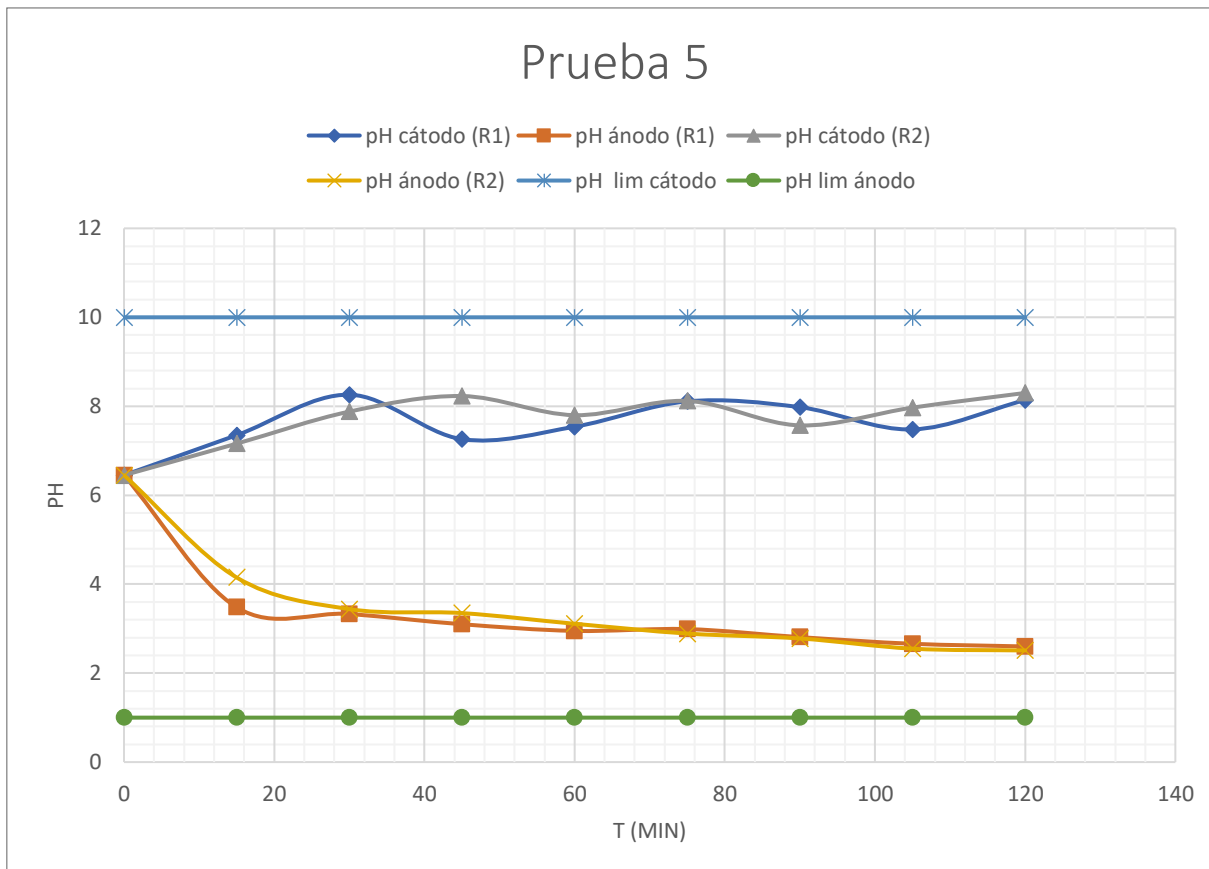
Gráfico 4 Comportamiento pH vs tiempo Prueba 4 de la R (1) y R (2)



Fuente: Elaboración propia

Interpretación: Se muestra el comportamiento de pH de cátodo y en el ánodo en ambas replicas R(1) y R(2) para la prueba 4, donde se puede verificar que los rangos permitidos por las membranas no son superados, además se observa que la adición de ácido clorhídrico reduce el valor del pH de la solución catódica.

Gráfico 5 Comportamiento pH vs tiempo Prueba 5 de la R (1) y R (2)



Fuente: Elaboración propia

Interpretación: Se muestra el comportamiento de pH de cátodo y en el ánodo en ambas replicas R(1) y R(2) para la prueba 5, donde se puede verificar que los rangos permitidos por las membranas no son superados, además se observa que la adición de ácido clorhídrico modifica el valor del pH de la solución catódica.

Finalizando cada prueba se puede observar la formación de material precipitado en la superficie de electrodo catódico debido al incremento de pH, gracias a esto existe formación de hidróxido de magnesio.

Figura 24 Electrodo catódicos con material precipitado



Fuente: Elaboración propia

Este material precipitado fue disuelto en agua y se midió el pH de la solución, el resultado obtenido corresponde a 11.2 y un análisis de espectrometría de absorción atómica evidenció la presencia de magnesio.

Figura 25 Resultados de pH medido en la solución del material precipitado



Fuente: Elaboración propia

Los diagramas Eh-pH, realizados en el software HSC 6.0, muestra las áreas de estabilidad termodinámica de las diferentes especies en la solución salina. El módulo Eh-pH se basa en STABCAL (Cálculos de estabilidad para sistemas acuosos).

Los parámetros empleados en la construcción de los diagramas se realizan con los siguientes datos:

Tabla 16 Características de la salmuera sintética diluida

ρ (g/cc)	1.3
T [°C]	20.15
P [bar]	0.66

Fuente: Elaboración propia

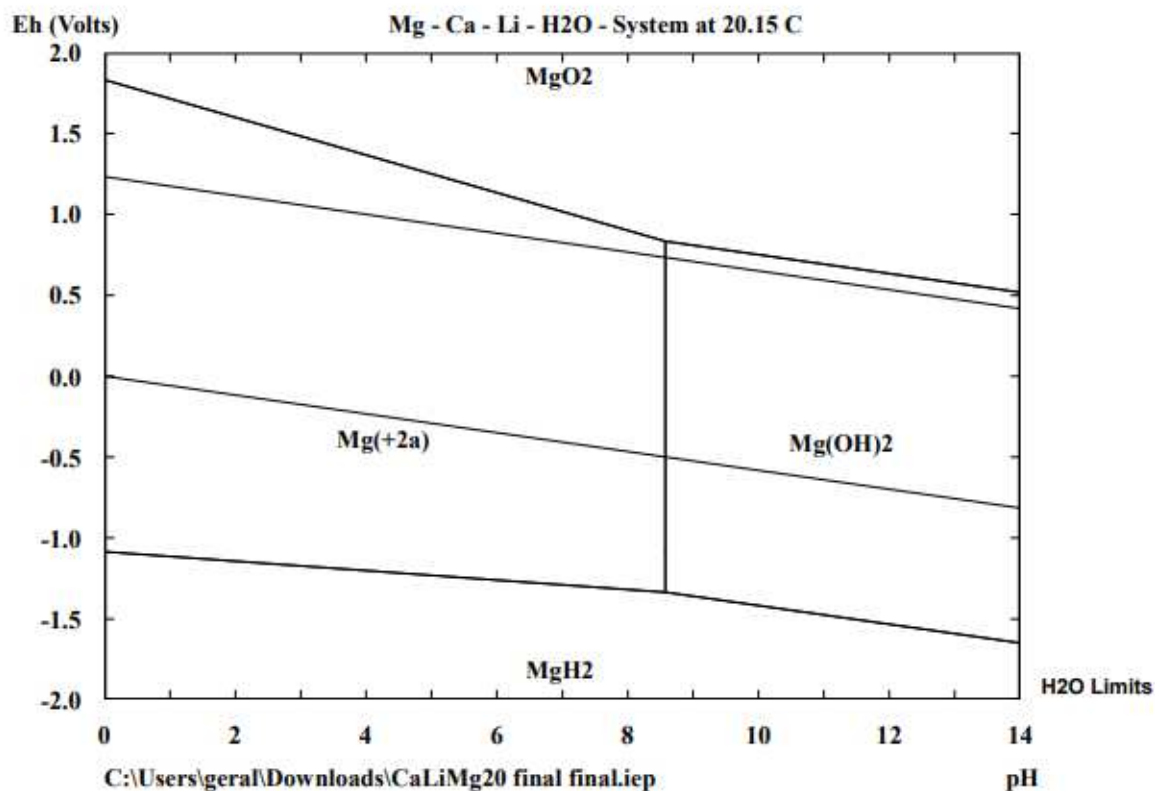
Además, la composición química de la salmuera sintética diluida de entrada debe estar en términos de molalidad.

Tabla 17 Composición química de la salmuera sintética diluida en términos de molalidad

Salmuera sintética de silvinita diluida								
	Li^+	Mg^{+2}	K^+	Na^+	Ca^{+2}	SO_4^{-2}	Cl^-	R (Mg/Li)
ppm	92.64	1329.98	75.05	65.04	0.90	655.93	3955.72	14.36
Molalidad (mol/kg)	0.01019	0.04177	0.00147	0.00216	0.00002	0.00521	0.08517	

Fuente: Elaboración propia

Figura 26 Diagrama Eh-pH para el magnesio

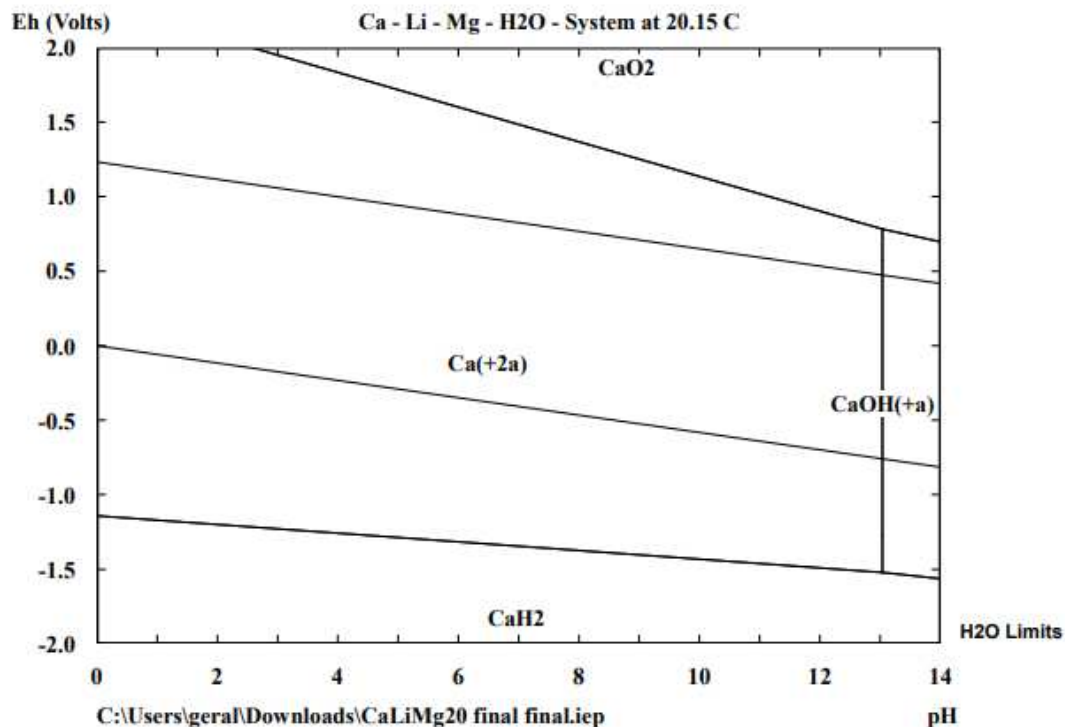


ELEMENTS	Molality	Pressure
Ca	2.000E-05	6.600E-01
Li	1.019E-02	6.600E-01
Mg	1.000E+00	6.600E-01

Fuente: Elaboración propia

Interpretación: El diagrama muestra la el punto de equilibrio de Mg^{2+} y el $Mg(OH)_2$ cuando el pH es 9. $Eh > 0$ refleja el comportamiento en condiciones anódicas, mientras que $Eh < 0$ muestra las condiciones catódicas, ambas en condiciones básicas.

Figura 27 Diagrama Eh-pH para el calcio

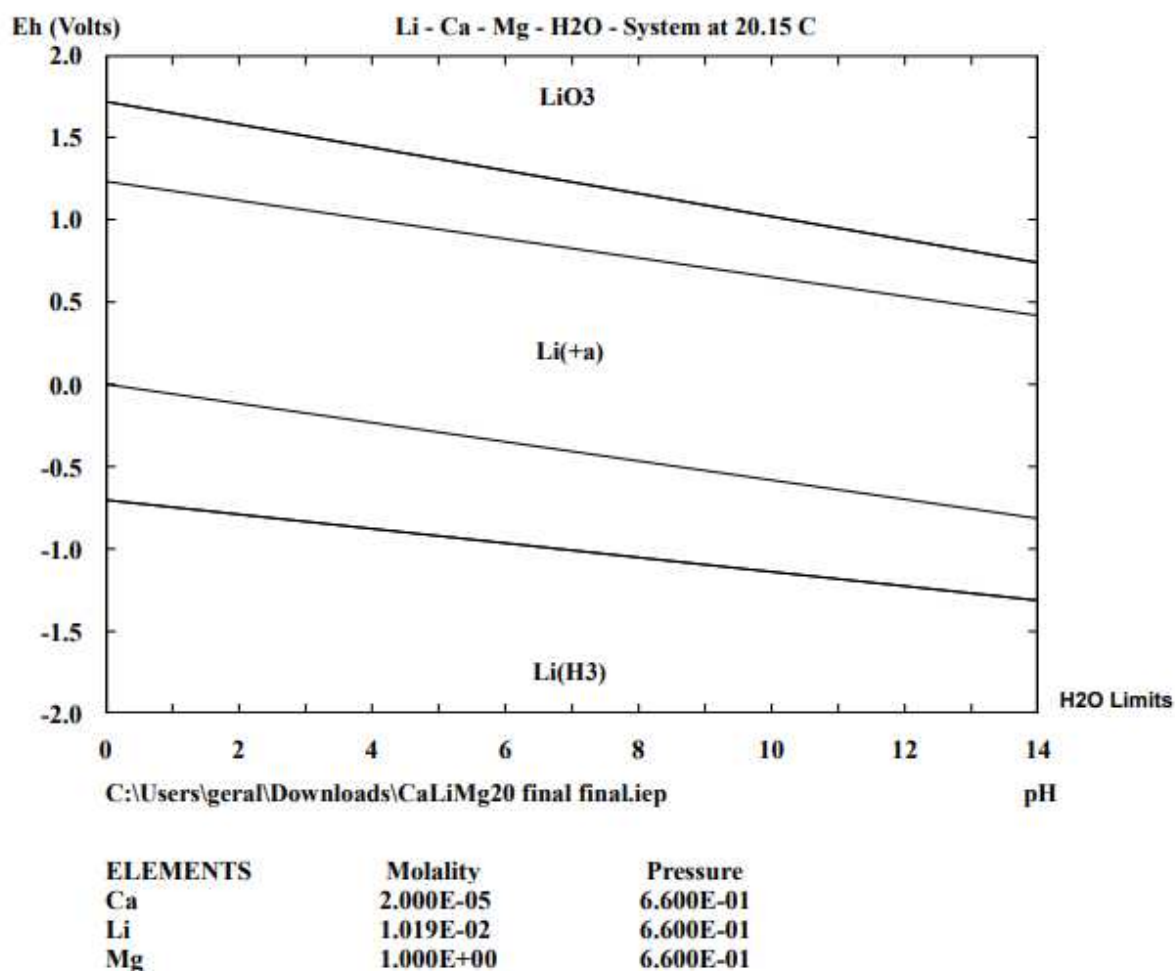


ELEMENTS	Molality	Pressure
Ca	2.000E-05	6.600E-01
Li	1.019E-02	6.600E-01
Mg	1.000E+00	6.600E-01

Fuente: Elaboración propia

Interpretación: El diagrama muestra el punto de equilibrio de Ca^{2+} y $CaOH (+a)$ cuando el pH es superior a 13, En ninguna prueba se alcanza este pH por lo el sistema se presenta el ion calcio en medio acuoso durante todo el proceso.

Figura 28 Diagrama Eh-pH para el litio



Fuente: Elaboración propia

Interpretación: El diagrama muestra la el punto de equilibrio de $Li (+a)$ y el $LiOH (+a)$ cuando el pH es cercano a 14, En ninguna prueba se alcanza este pH por lo el sistema se presenta el ion litio en medio acuoso durante todo el proceso.

4.3.1. ANÁLISIS DE VARIANZA DEL DISEÑO FACTORIAL

Con los resultados obtenidos de las pruebas realizadas, se ingresaron los siguientes valores al software “Design Expert”, mismo que proporciona el diseño de experimentos ideales en un proceso que combina factores y componentes, además de plantear un modelo que optimiza las

variables sometidas a estudio.

La matriz del diseño experimental muestra los factores de estudio y las variables de respuesta planteadas, se muestra a continuación:

Tabla 18 Datos ingresados al programa Design Expert

Std	Run	Factor 1 A:Voltaje V	Factor 2 B:Caudal cm ³ /s	Response 1 R1	Response 2 R2
9	1	5.5	1.29	11.1	140.93
8	2	7	2.01	9.97	156.31
7	3	7	2.01	9.63	166.21
10	4	5.5	1.29	10.76	147.23
5	5	4	2.01	10.61	146.28
1	6	4	0.57	10.68	152.4
2	7	4	0.57	10.18	144.81
6	8	4	2.01	10.51	152.09
4	9	7	0.57	7.9	196.86
3	10	7	0.57	7.86	202.11

Fuente: Elaboración propia

4.3.1.1. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA R (Mg/Li)

La matriz de análisis de varianza del diseño factorial muestra los resultados para ambas variables de respuesta.

Tabla 19 Análisis de varianza ANOVA para la R (Mg/Li)

ANOVA for selected factorial model

Response 1: R (Mg/Li)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	9.18	3	3.06	62.10	0.0002	significant
A-Voltaje	5.48	1	5.48	111.16	0.0001	
B-Caudal	2.10	1	2.10	42.64	0.0013	
AB	1.60	1	1.60	32.51	0.0023	
Curvature	2.55	1	2.55	51.75	0.0008	
Pure Error	0.2464	5	0.0493			
Cor Total	11.98	9				

Fuente: Elaboración propio

Interpretación: El valor F del modelo de 62,10 implica que el modelo es significativo. Sólo hay un 0,02 % de posibilidades de que se produzca un valor F tan grande debido al ruido. Los valores de p inferiores a 0,0500 indican que los términos del modelo son significativos. En este caso A, B, AB son términos modelo significativos. Los valores superiores a 0,1000 indican que los términos del modelo no son significativos. Si hay muchos términos de modelo insignificantes (sin contar los necesarios para respaldar la jerarquía), la reducción del modelo puede mejorar su modelo.

La tabla ANOVA para la respuesta 1 que corresponde a la R (Mg/Li), refleja que el modelo es significativo, siendo el voltaje el factor más influyente, seguido del caudal y finalmente la interacción del voltaje y el caudal.

Tabla 20 Análisis de desviaciones para R (Mg/Li)

Std. Dev.	0.2220		R²	0.9739
Mean	9.92		Adjusted R²	0.9582
C.V. %	2.24		Predicted R²	0.8955
			Adeq Precision	19.4303

Fuente: Elaboración propia

Interpretación: El R² previsto de 0,8955 concuerda razonablemente con el R² ajustado de 0,9582; es decir, la diferencia es inferior a 0,2. Adeq Precision mide la relación señal-ruido. Es

deseable una proporción mayor que 4. Su ratio de 19.430 indica una señal adecuada. Este modelo se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño.

Tabla 21 Coeficientes de la ecuación del comportamiento R (Mg/Li)

R1	=	
+9.67		
-0.8275	* A	
+0.5125	* B	
+0.4475	* AB	

Fuente: Elaboración propia

Interpretación: Se muestran los valores de los coeficientes de la ecuación correspondiente a la respuesta 1:

$$R \left(\frac{Mg}{Li} \right) = 9.67 - 0.8275 * V + 0.5125 * Q + 0.4475 * V * Q$$

4.3.1.2. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA CONCENTRACIÓN DE LITIO

Tabla 22 Análisis de varianza ANOVA para la C (Li)

ANOVA for selected factorial model

Response 2: C (Li)

	Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
	Model	3443.15	3	1147.72	44.72	0.0005	significant
	A-Voltaje	1981.67	1	1981.67	77.22	0.0003	
	B-Caudal	708.57	1	708.57	27.61	0.0033	
	AB	752.91	1	752.91	29.34	0.0029	
	Curvature	675.93	1	675.93	26.34	0.0037	
	Pure Error	128.31	5	25.66			
	Cor Total	4247.40	9				

Fuente: Elaboración propia

Interpretación: El valor F del modelo de 44,72 implica que el modelo es significativo. Sólo hay un 0,05 % de posibilidades de que se produzca un valor F tan grande debido al ruido.

Los valores de p inferiores a 0,0500 indican que los términos del modelo son significativos.

En este caso A, B, AB son términos modelo significativos. Los valores superiores a 0,1000

indican que los términos del modelo no son significativos.

Tabla 23 Análisis de desviaciones para la C (Li)

Std. Dev.	5.07		R²	0.9641
Mean	160.52		Adjusted R²	0.9425
C.V. %	3.16		Predicted R²	0.8563
			Adeq Precision	15.4672

Fuente: Elaboración propia

Interpretación: El R² previsto de 0,8563 concuerda razonablemente con el R² ajustado de 0,9425; es decir, la diferencia es inferior a 0,2. Adeq Precision mide la relación señal-ruido. Es deseable una proporción mayor que 4. Su ratio de 15,467 indica una señal adecuada. Este modelo se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño.

Tabla 24 Coeficientes de la ecuación del comportamiento de C (Li)

R2	=	
+164.63		
+15.74	* A	
-9.41	* B	
-9.70	* AB	

Fuente: Elaboración propia

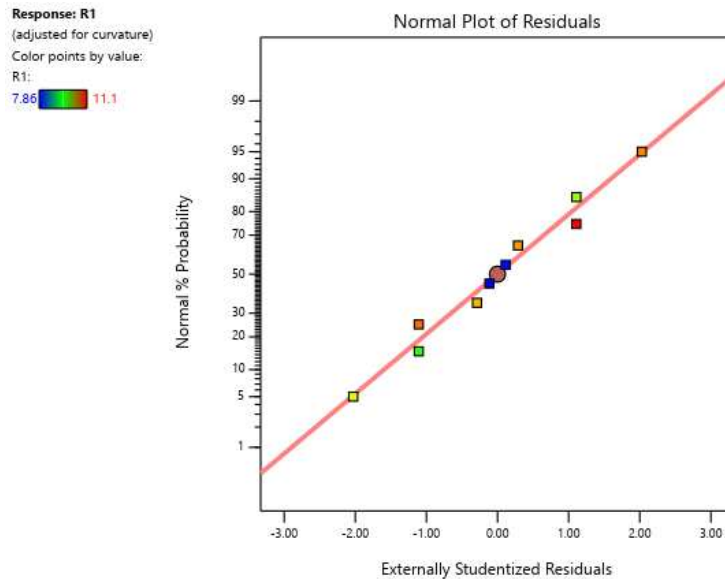
Interpretación: Se muestran los valores de los coeficientes de la ecuación correspondiente a la respuesta 2:

$$C_{Li} = 164.6 + 15.74 * V - 9.41 * Q - 9.70 * V * Q$$

4.3.2. GRAFICAS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

4.3.2.1. GRÁFICAS PARA R (Mg/Li)

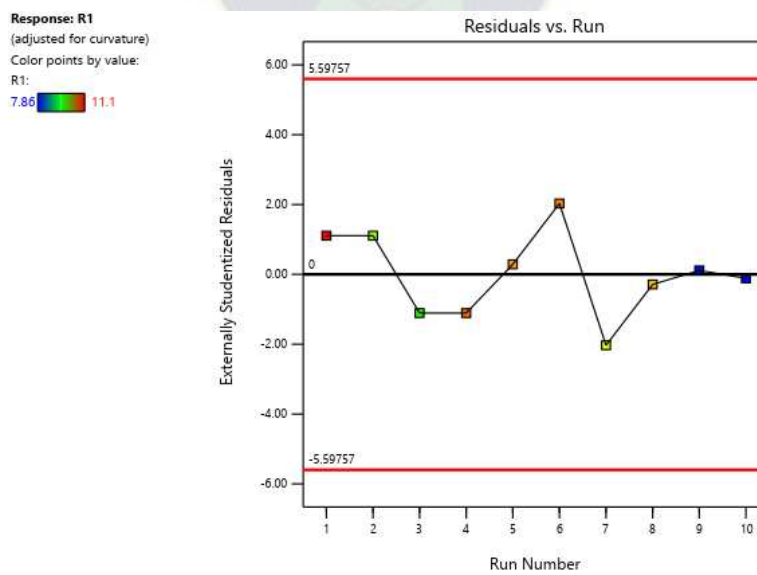
Figura 29 Resupesta Normal de residuo para la R (Mg/Li)



Fuente: Elaboración propia

Interpretación: Muestra la distribución de los residuos para todas las observaciones, se evidencia que los puntos son cernos a la recta, es decir, no se presentan datos anómalos.

Figura 30 Residuos vs orden para la R (Mg/Li)



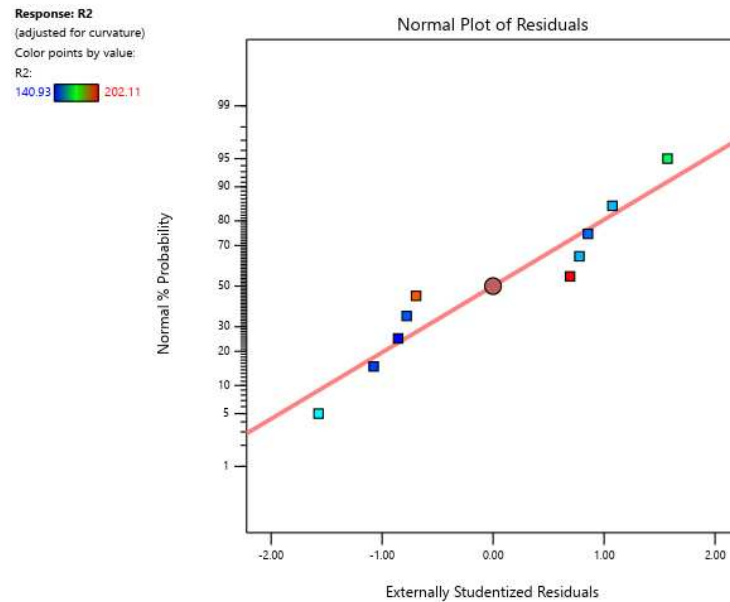
Fuente: Elaboración propia

Interpretación: Muestra que los datos con independientes entre si ya que no se observan

tendencias o patrones, además de que se encuentran dentro de los límites permitidos.

4.3.2.2. GRÁFICAS PARA C (Li)

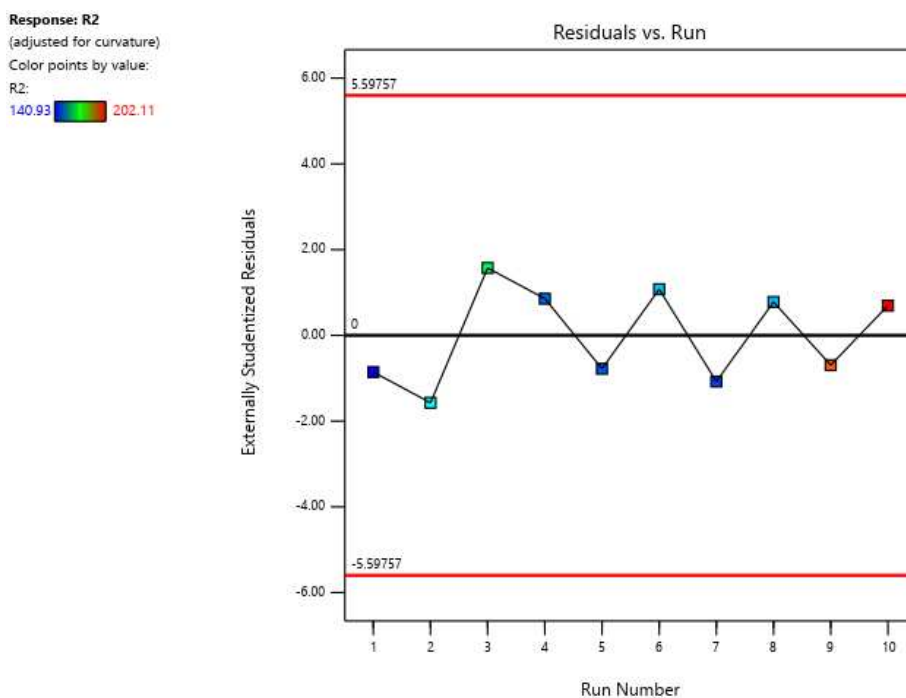
Figura 31 Resupesta Normal de residuo para la C (Li)



Fuente: Elaboración propia

Interpretación: Muestra la distribución de los residuos para todas las observaciones, se evidencia que los puntos son cernos a la recta, es decir, no se presentan datos anómalos

Figura 32 Residuos vs orden para la C (Li)



Fuente: Elaboración propia

Interpretación: Muestra que los datos con independientes entre si ya que no se observan tendencias o patrones, además de que se encuentran dentro de los límites permitidos.

4.3.3. MEJORES NIVELES DE LAS VARIABLES SEGÚN EL DISEÑO EXPERIMENTAL

Los valores de las variables se evalúan en el mismo software, minimizando la R (Mg/Li) y maximizando la concentración de litio.

Tabla 25 Condiciones óptimas del proceso ED

	Number	Voltaje	Caudal	R1	R2	Desirability	
	1	7.000	0.570	7.880	199.485	0.975	Selected
	2	6.923	0.570	7.945	198.183	0.955	
	3	7.000	0.714	8.071	195.673	0.915	

Fuente: Elaboración propia

Interpretación: El valor de voltaje seleccionado es de 7 V y el de caudal es de 0,57 (cm³/s), con estos valores se tiene la mayor concentración de iones litio y la menor R (Mg/Li).

4.4. RESULTADOS DE COMPARACIÓN DE SALMUERA SINTÉTICA Y SALMUERA SINTETIZADA CON SALES NATURALES PROVENIENTES DEL SALAR DE UYUNI

Una vez obtenidos los valores de los mejores niveles de las variables independientes (Voltaje = 7 V, caudal = 0.57 cm³/s) se tomaron estos valores para una prueba de comparación de reducción de R (Mg/Li) e incremento de concentración de litio, con la salmuera sintética con componentes puros y una salmuera sintetizada con sales provenientes del Salar de Uyuni, Se pudo observar que la reducción de la R (Mg/Li) de la salmuera sintética fue de 14.84 a 7.86, mientras que la salmuera sinterizada con sales naturales presentó una reducción de 14.91 a 7.97 esto puede ser debido a la presencia de contaminantes químicos y/o iónicos.

Tabla 26 Porcentaje de reducción de la R (Mg/Li)

	R (Mg/Li) _o	R (Mg/Li) _f	% reducción
Salmuera sintética	14.84	7.86	46.99
Salmuera sintetizada con sales provenientes del Salara de Uyuni	14.91	7.97	45.38

Fuente: Elaboración propia

Interpretación: Este porcentaje muestra la capacidad de reducción de la R (Mg/Li) que tiene el proceso ED, bajo la condiciones de trabajo. Se compara la capacidad de reducción de la salmuera sintética y la salmuera sintetizada con sales provenientes del Salar de Uyuni, la

primera tiene un leve porcentaje de optimización mayor, esto debido a los contaminantes de la segunda salmuera.

Además, se pudo observar que la cantidad de precipitado en el electrodo catódico de la salmuera sintetizada con sales naturales es superior comparado con las pruebas de salmuera sintetizada con reactivos químicos.

Figura 33 Comparación de precipitado de en las pruebas de comparación de tiempo



Fuente: Elaboración propia

En el lado izquierdo se puede observar que el precipitado en el electrodo catódico y anódico correspondiente a las pruebas del diseño experimental, mientras que a la derecha se muestran los electrodos correspondientes a la prueba realizada con la salmuera sintetizada con componentes naturales.



CAPÍTULO V
ESTUDIO DE COSTOS

CAPÍTULO V: ESTUDIO DE COSTOS

5.1. BALANCE DE MASA Y ENERGÍA

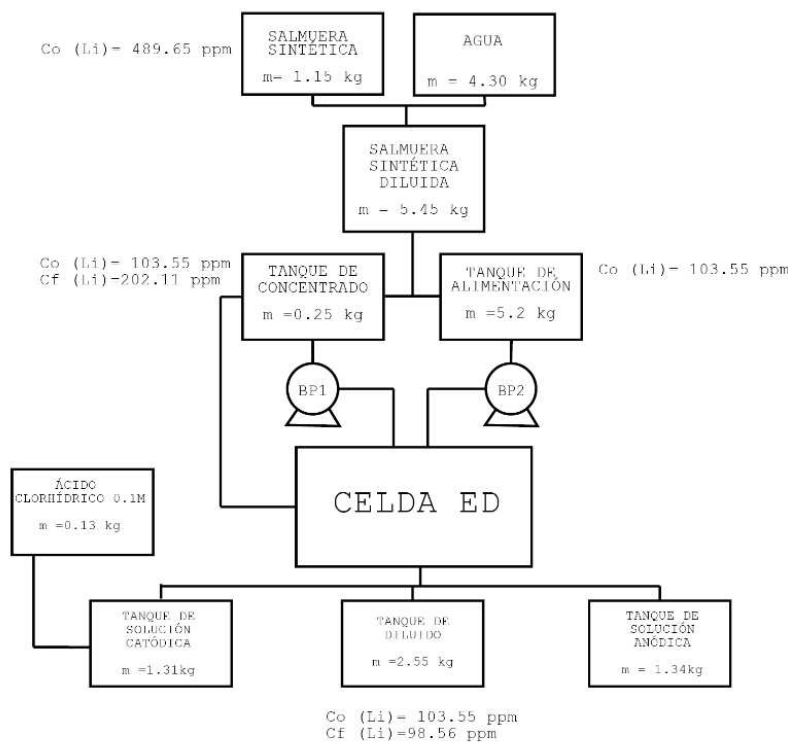
El balance masico y de energía es estimado para la prueba realizada con la salmuera sintética considerando los niveles más adecuados de las variables estudiadas en el diseño factorial.

5.1.1. BALANCE DE MASA

Los flujos de entrada y salida se definen en la siguiente gráfica, donde existe recirculación en el flujo de concentrado, mientras que el flujo de alimentación se distribuye al compartimento anódico, compartimento catódico y compartimentos de diluido.

Es importante resaltar que, por cada litro de salmuera, se agregan 4.28 litros de agua, por lo que el volumen total fue de 5.28 litros.

Figura 34 Balance de masa del proceso ED



Fuente: Elaboración propia

5.1.2. RENDIMIENTO DEL SISTEMA ED

El rendimiento del sistema es de calculado mediante un una estimación de rendimiento metalúrgico que refleja en rendimiento de transferencia de iones del sistema ED:

$$C_{alimentación}(Li) = C_{entrada}(Li) * V_{entrada}$$

$$C_{concentrado}(Li) = N_{concentrado} * C_{c\ final}(Li) * V_{concentrado}$$

$$n = \frac{C_{concentrado}(Li)}{C_{alimentación}(Li)} * 100 \%$$

Donde:

$C_{alimentación}(Li)$ = Concentración total de iones Li de la solución de alimentación

$C_{entrada}(Li)$ = Concentración de la solución de alimentación (ppm)

$V_{entrada}$ = volumen total de solución de alimentación (l)

$C_{concentrado}(Li)$ = Concentración total de iones Li en la solución de alimentación

$N_{concentrado}$ = Numero de compartimentos de solución de concentrado []

$C_{c\ inicial}(Li)$ = Concentración de la solución de concentrado (ppm)

$V_{concentrado}$ = Volumen total de solución de concentrado (l)

n = Rendimiento de transferencia de iones Li

$$C_{alimentación}(Li) = 103.55 * 5.03$$

$$C_{concentrado}(Li) = 2 * 202.11 * 0.25$$

$$n = 77.61 \% \text{ (balance de litio)}$$

Interpretación: Este porcentaje representa la capacidad de transferencia del ion litio durante el proceso ED, indica que existe una transferencia de 77.61 gramos de litio a los compartimentos de concentrado por cada 100 gramos de litio de alimentación.

5.1.3. BALANCE DE CONSUMO ELÉCTRICO

Para el cálculo del consumo eléctrico de los componentes electrónicos se toma como referencia el rendimiento de la fuente de CC y las bombas peristálticas.

$$\text{Consumo eléctrico} = P * t$$

$P = \text{Potencia [kW]}$

$t = \text{tiempo [h]}$

Tabla 27 Balance de consumo eléctrico

	Cantidad	Potencia (kW)	t [h]	Consumo eléctrico	Tarifa ¹¹ [Bs/kWh]	Costo [Bs]
Bomba peristáltica	2	0.037	2.10	0.161	0.58	0.093
Fuente de CC	1	0.3	2	0.6	0.58	0.348
TOTAL				0.761		0.441

Fuente: Elaboración propia

5.2. ESTIMACIÓN DE COSTOS DE PRODUCCIÓN

La estimación de costos se realiza para la salmuera concentrada (250 ml con 201.11 ppm de Li) obtenida a partir de salmuera sintética considerando los valores óptimos de los parámetros estudiados en el diseño experimental, es decir: (Voltaje = 7 V, caudal = 0.57 cm³/s), por un periodo de 2 horas de operación. A continuación, se detallan los elementos necesarios para llevar a cabo la ED.

5.2.1. COSTOS DE MATERIA PRIMA E INSUMOS

¹¹ La tarifa de consumo eléctrico considerada es la que corresponde a industrias e instituciones, este valor corresponde a la información disponible en ABI (2023)

Tabla 28 Costos de materia prima e insumos

	Cantidad	Unidad	Precio		Total (Bs)
Salmuera de silvinita de alimentación					44.19
Cloruro de litio	0.003893	kg	4900	Bs/kg	19.08
Cloruro de sodio	0.000878	kg	252	Bs/kg	0.22
Cloruro de potasio	0.000764	kg	546	Bs/kg	0.42
Cloruro de calcio	0.000013	kg	413	Bs/kg	0.01
Cloruro de magnesio hexahidratado	0.051527	kg	406	Bs/kg	20.92
Sulfato de magnesio heptahidratado	0.008887	kg	392	Bs/kg	3.48
Agua	4.28	litro	0.02	Bs/l	0.07
Ácido clorhídrico 0.1 M					0.26
Ácido clorhídrico 0.1 M	0.1200	litro			0.13
Ácido clorhídrico p.a. 37%	0.0004	litro	350.00	Bs/l	0.13
Agua	0.1196	litro	0.02	Bs/l	0.00
Energía eléctrica	0.761	kW-h	0.58	Bs/kW-h	0.441
Costo total de materia e insumos					44.89

Fuente: Elaboración propia

5.2.2. COSTOS DE EQUIPOS

A continuación, se detallan los equipos y materiales empleados en el proceso ED, así como los costos de los mismos:

Tabla 29 Costos de equipos y materiales

Equipos/materiales	Cantidad	Unidad	costo (Bs)		Costo (Bs)
Celda ED	1	unidad	800		800
Electrodos de titanio	2	unidad	1233		1233
Membranas MIC 7000	155.25	cm2	2.6	Bs/cm2	402.3
Membranas AMI 7001	103.5	cm2	2.6	Bs/cm2	268.2
Mangueras + gomas de silicona	3	metros	10		30
Conexiones de vidrio en T	3	unidad	15		45
Fuente de CC (+ cables con pinzas cocodrilo)	1	unidad	850		850
Bomba peristáltica	2	unidad	1148		2296
Costo total de equipos/materiales					5924.5

Fuente: Elaboración propia

Estos costos reflejan la adquisición de los equipos y maquinarias, sin embargo, estos sufren una depreciación.

Aunque el proveedor de las membranas de intercambio iónico no especifica su tiempo de vida útil, (Madrid Blogs, 2016) indica que el desgaste de una membrana depende de diversos factores, pero el valor oscila entre 5 y 10 años. Para los cálculos se consideran 48 semanas laborales con 5 días hábiles y con 8 horas diarias, con lo que se tienen 9600 horas laborales al año.

Tabla 30 Depreciación de equipos y materiales

Equipos/materiales	Costo (Bs)	Tiempo de vida útil (año)	Depreciación anual (Bs)	Depreciación por prueba (Bs)
Celda ED	800	4	200	0.04
Electrodos de titanio	1233	2	616.5	0.13
Membranas MIC 7000	402.3	5	80.46	0.02
Membranas AMI 7001	268.2	5	53.64	0.01
Mangueras + gomas de silicona	30	0.5	60	0.01
Conexiones de vidrio en T	45	0.42	107.14	0.02
Fuente de CC (+ cables con pinzas cocodrilo)	850	5	170	0.04
Bomba peristáltica	2296	8	287	0.06
Costo total de equipos/materiales	5924.5		1574.74	0.33

Fuente: Elaboración propia

Tabla 31 Costo total del proceso ED

	(Bs)
Depreciación por prueba (2h)	0.33
Costo total de materia prima e insumos	44.89
COSTO TOTAL DEL PROCESO ED	45.22

Fuente: Elaboración propia

La suma de costos de materia prima e insumos y equipos y materiales muestra el costo total de producción de 0.25 kg de salmuera concentrada (201.11 ppm de Li), en un periodo de 2 horas a escala laboratorio. Con lo que concluimos que el costo corresponde a 180.88 Bs/kg. Sin embargo, se debe considerar el rendimiento del proceso ED, que corresponde a 46.99 %, con

lo que se tiene que el costo es de 265.87 Bs/ kg de salmuera concentrada (201.11 ppm de Li). Si adicionalmente consideramos el cambio del dólar en Bolivia actualmente, que corresponde a 1\$/6.96 Bs, el costo en dólares es de 38.77 \$// kg de salmuera concentrada (201.11 ppm de Li).





CAPÍTULO VI
CONCLUSIONES Y
RECOMENDACIONES

CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

Del análisis realizado a los resultados de la evaluación del proceso de electrodiálisis para la reducción de la R (Mg/Li) y concentración de litio aplicado a salmuera sintética y salmuera sinterizada con sales provenientes del Salar de Uyuni, se concluye:

La caracterización química de la salmuera de silvinita corresponde a valores obtenidos bibliográficamente, debido a que no se cuenta con la solución salina disponible, estos datos fueron obtenidos del estudio de caracterización química de salmueras de la planta piloto de producción de carbonato de litio fue realizado por la Gerencia Nacional de Recursos Evaporativos el año 2012. (Anexo B).

- La sinterización de la salmuera de silvinita se realizó con reactivos p.a. y q.p., mediante los cálculos realizados por un análisis de hipótesis para buscar el valor óptimo de requerimiento de cationes y aniones. Posteriormente la salmuera sintética fue diluida para alcanzar los niveles de concentración de litio permitidos por las membranas llegando a las siguientes concertaciones.

	Li	Mg	R Mg/LI
Salmuera silvinita (ppm)	489,65	7029,49	14,36
Salmuera sintética diluida (ppm)	103.55	1536,20	14,84

Adicionalmente se midió el pH, la densidad y la temperatura de la solución, siendo 6.38 [], 1.12 [g/cc] y 20.15 [°C] respectivamente.

- El estudio termodinámico, físico y químico efectuado teóricamente mediante revisión bibliográfica y aplicación de cálculos termodinámicos permitieron determinar los parámetros operativos del proceso ED, como:

	Estado	Valor/ Rango
Temperatura	Parámetro definido	20.15 [°C]
Concentración inicial	Parámetro definido	C (Li) = 98.64 [ppm]

		C (Mg) =1329.98[ppm]
pH	Parámetro de control	1 – 10
Caudal	Variable	0.57 – 2.01 [$\frac{cm^3}{s}$]
Voltaje	Variable	4 – 7 [V]

Concluyendo que las variables de estudio fueron el voltaje y el caudal.

- El planteamiento del diseño experimental y el desarrollo de las pruebas experimentales permitieron determinar los niveles más adecuados de las variables aplicando un diseño experimental 2² con puntos medios y pruebas en duplicado, cuyos datos fueron procesados en el software Design Expert, como:
 - ✓ Las variables de respuesta fueron al R (Mg/Li) y la C (Li) y las variables independientes identificadas fueron el caudal y el voltaje, donde los rangos se establecieron mediante parámetros de las membranas, el sistema ED y datos bibliográficos, por lo que los rangos de caudal estudiados fueron de 0.57 y 2.01 [$\frac{cm^3}{s}$]: mientras que los rangos de voltaje fueron de 7 y 4 [V].
 - ✓ El análisis de varianza concluyó que el modelo planteado es significativo para ambas variables de respuesta donde el voltaje es el parámetro más significativo. La graficas mostraron que las pruebas no presentaron datos anómalos y que fueron independientes entre sí.
 - ✓ La optimización del proceso se realizó buscando minimizar la R (Mg/Li) e incrementar la C (Li), la solución encontrada concluyó que para un voltaje de 7 [V] y un caudal de 0.57 [$\frac{cm^3}{s}$] se obtuvo la mejor deseabilidad correspondiente a 0.975.
- La caracterización química de la salmuera concentrada obtenida del proceso ED realizada mediante espectrometría de absorción atómica, determinó la reducción de la R (Mg/Li) como 46.99% (mostrando una reducción de 14.84 a 7.86), mientras que la concentración de litio tuvo un incremento del 94.22% (mostrando un incremento de 103.55 ppm a 201.11 ppm).
- Aplicando el proceso ED a una salmuera sintetizada con sales provenientes del salar de Uyuni con los niveles de las variables más adecuadas para el proceso, 7 [V] y 0.57

$[\frac{cm^3}{s}]$, muestra que el rendimiento del proceso es levemente inferior para la salmuera sintetizada con sales provenientes del Salar de Uyuni, obteniendo los parámetros siguientes:

	R (Mg/Li)_o	R (Mg/Li)_f	% reducción
Salmuera sintética	14.84	7.86	46.99
Salmuera sintetizada con sales provenientes del Salara de Uyuni	14.91	7.97	45.38

- Mediante el balance de masa, energía y aplicación de costos de orden de magnitud se determinó el costo de producir salmuera concentrada en litio (201.11 ppm Li) a partir de salmuera sintética de silvinita (103.55 ppm Li) como 45.22 \$/kg, a escala laboratorio.

6.2. RECOMENDACIONES

- Desarrollar ensayos que permitan caracterizar la salmuera de silvinita con mayor precisión, en menor tiempo, a menor costo y con equipos que permitan obtener valores metrológicamente aceptables.
- Modificar las características físicas del diseño de la celda ED, como: reducir la distancia entre membranas e implementar una mayor cantidad de pares de membrana y/o implementar membranas más específicas.
- Realizar pruebas de comparación de membranas específicas con las membranas empleadas (MIC 7000 y AMI 7001), para reducir la R (Mg/Li) e incrementar la concentración de litio.
- Aplicar el proceso ED a diferentes salmueras (salmuera de pozo y salmuera residual) para poder comparar el rendimiento del proceso y los costos de producción.
- Realizar un estudio de factibilidad del proceso ED para obtener salmuera concentrada en litio a partir de salmuera de silvinita, de pozo y/o residual.

BIBLIOGRAFÍA

- AACE Association for the advancement of cost engineering. (2005). Sistemas de clasificación para costos estimados - Como aplicarlo en ingeniería, contratación y construcción para los procesos industriales . 3-5.
- Agencia Boliviana de Información. (17 de junio de 2022). Analista; El litio será la energía fundamental en el mundo y Bolivia tiene las reservas más importantes. *Agencia Boliviana de Información*, pág. 1. Obtenido de <https://abi.bo/index.php/component/content/article/36-notas/noticias/economia/23500-analista-el-litio-sera-la-energia-fundamental-en-el-mundo-y-bolivia-tiene-las-reservas-mas-importantes?Itemid=101>
- American Water Works Association. (1995). *Electrodialysis and Electrodialysis Reversal*.
- Badii, M., Castillo, J., Rodriguez, M., Wong, A., & Villalpando, P. (2007). Diseños experimentales e investigación cinética (Experimental designs and scientific research). 283-230.
- Balderrama, F. (2012). El salar de Uyuni. *Revista metalúrgica. Carrera de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales. UTO*, 6.
- Bonet Rimbau, N. (2010). *Modelización de la concentración de salmueras de desalinización mediante procesos de electrodiálisis*.
- COMIBOL. (2010). *Industrialización de los recursos evaporíticos. Informe Fase 1-Fase 3*.
- Escalera, S. (2010). *PROYECTO LITIO DE UYUNI: Análisis de los avances 1-7*.
- Fuentes Claros, E. N. (2020). *La industrialización de litio del Salar de Uyuni en Bolivia: Entre el desarrollo y la seguridad hídrica*. Monterrey, México.
- Gerencia de Recursos evaporíticos. (2011). Memoria Institucional. 15-17.
- Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos. (2017). Memoria institucional. 28 - 31.
- Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos . (2010). Memoria institucional. 34-35.
- Gutiérrez Pulido, H., & De La Vara Salazar, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. Mexico D.F.: McGraw-Hill.
- La Razón. (9 de abril de 2023). *La Razón*. Obtenido de <https://www.la-razon.com/economia/2023/04/09/industria-del-litio-bolivia-proyecta-emplazar-4-plantas-con-tecnologia-edl/>
- Lázaro, L. (2016). *La metamorfosis del Salar de Uyuni*. La Paz, Bolivia.
- Lee Yin, M. (2020). *Tecnologías de concentración de litio alternativas a las pozas de evaporación*. Santiago de Chile.
- Madrid Blogs. (2016). Reciclaje y utilización de membranas desechadas para eliminación de fármacos

de aguas hospitalarias.

- Marti Moscoso, J. (2019). *Estudio comparativo de yacimientos de litio de Chile, Bolivia, Argentina y Perú*. Santiago, Chile.
- Ministerio de hidrocarburos y energías . (21 de junio de 2023). Obtenido de <https://www.mhe.gob.bo/2023/06/21/gobierno-anuncia-nuevos-convenios-para-incrementar-produccion-industrial-del-litio-con-edl/>
- Moura Bernardes, A., Siqueira Rodrigues, M., & Zoppas Ferreira, J. (2014). *Electrodialysis and Water Reuse*. Springer.
- Opinión. (23 de marzo de 2023). *Opinión. Diario de Circulación Nacional*, pág. 1. Obtenido de <https://www.opinion.com.bo/articulo/pais/ylb-afirma-que-empresas-quieren-industrializar-litio-tecnologia-punta/20230322232729901161.html>
- Peng-Yuan, J., Zhi-Yong, J., Qing-Bai, C., Jie, L., Ying-Ying, Z., Shi-Zhao, W., . . . Jun-Sheng, Y. (2018). Effect of coexisting ion on recovering lithium from high Mg/Li ratio brines by selective-electrodialysis. *EL SEVIER*.
- Ramirez, A. (2009). *Tratamiento de efluentes utilizando la técnica de electrodiálisis*. Mérida.
- Risacher, F. (1989). *Estudio económico del Salar de Uyuni*.
- Servicio Geológico de Estados Unidos. (2020). Reporte anula U.S. Geological Survey.
- Towler, G., & Sinnott, R. (2008). *Chemical engineering design - Principles, practice and economics of plants and process design*. ELSERVIER.
- Tugce Zeynep, K., Ezgi, C., Yakubu Abdullahi, J., Deniz, I., Muserref, A., & Nalan, K. (2022). Effect of Operacional Parameters on Recovery of Lithium from brine with bipolar membrane electro dialysis. *Journal of Membrane Science and research*.
- UCOM-MHE. (2022). *EDL acelerará la industrialización de litio en Bolivia*. Obtenido de <https://www.mhe.gob.bo/2022/01/05/edl-acelerara-la-industrializacion-de-litio-en-bolivia/>
- Universidad De Valencia, Departamente de química . (2020). *Química Física II, Fenomenos de transporte y conductividad electrolitica* .
- Valenzuela Vergara, C. (2019). *Aumento de tasa de evaporación en pozas de salmueras de litio*. Santiago, Chile. Obtenido de <https://repositorio.udla.cl/xmlui/bitstream/handle/udla/263/a41718.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Vásquez Caldera, P. R. (2013). *una evaluación crítica de la política "diplomacia de los recursos" de la república de Corea, caso de estado: La explotación del litio, en el salar de Uyuni; Estado Plurinacional de Bolivia*. Venezuela .
- Xiao-Chai, Z., Jing, W., Zhi-Yong, J., Peng-Yuan, J., Jie, L., Ying-ying, Z., . . . Jun-Sheng, Y. (2021). Preparation og Li₂CO₃ from high Mg/Li brine based on selective-electrodialysis with feed and bleed mode. *El Sevier*.

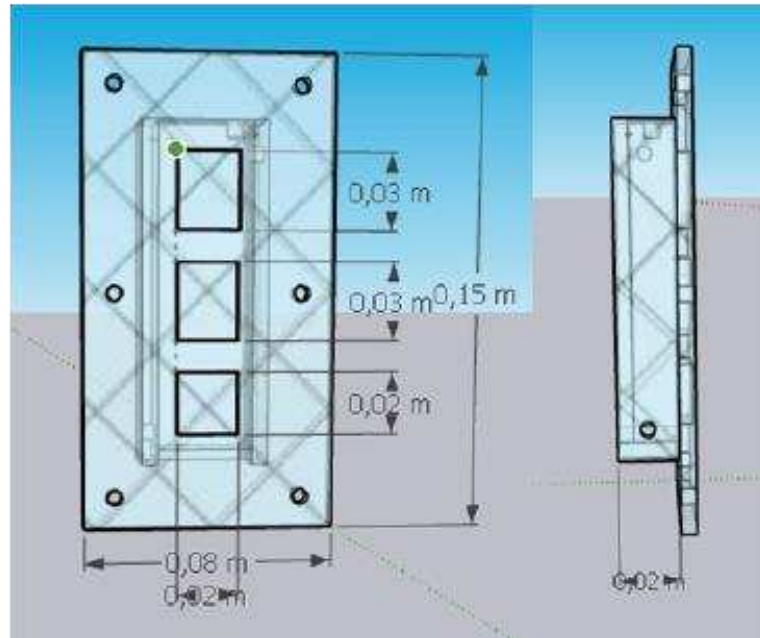
- Xiao-Yao, N., Shu-Ying, S., Xingfu Song, & Jian-guo, Y. (2017). Further Investigation into lithium recovery from salt lake brines with different feed characteristics by electrodialysis. *Journal of membrane science*.
- Xiao-Yao, N., Shu-Ying, S., Ze, S., Xingfu, S., & Jian-Guo, Y. (2016). Ion-fractionation of lithium ions from magnesium ions by electrodialysis using monovalent selective ion-exchange membranes. *ELSEVIER*.
- Ying, J., Luo, M., Jin, Y., & Yu, J. (2020). Selective separation of lithium from high Mg/Li ratio brine using single-stage and multi-stage selective electrodialysis processes. *ELSEVIER*.
- Ying, J., Luo, M., Jin, Y., & Yu, J. (2020). Selective separation of lithium from high Mg/Li ratio brine using single-stage and multi-stage selective electrodialysis processes. *El Sevier*.
- Yong, X., Qingbai, C., Yang, G., Jianyou, W., Huiging, F., & Fei, Z. (2023). Performance comparison of lithium fractionation from magnesium via continuous selective nanofiltration/electrodialysis. *EL SEVIER*, 42-50.
- Youjing, Z., Huaiyou, W., Yan, L., Min, W., & Xu, X. (2020). An integrated membrane process for preparation of lithium hydroxide from high Mg/Li ratio salt lake brine. *EL SEVIER*.
- Zhi-yong, J., Qing-bai, C., Jun-sheng, Y., Ying-ying, Z., & Wen xian, F. (2016). Preliminary study on recovering lithium from high Mg/Li ratio brines by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*.
- Zuta, L., & Pilco, A. (2018). Determinación de las propiedades de transporte de iones cobre y níquel en una membrana de intercambio catiónico. *Sociedad Científica de Perú*, 3.

ANEXOS

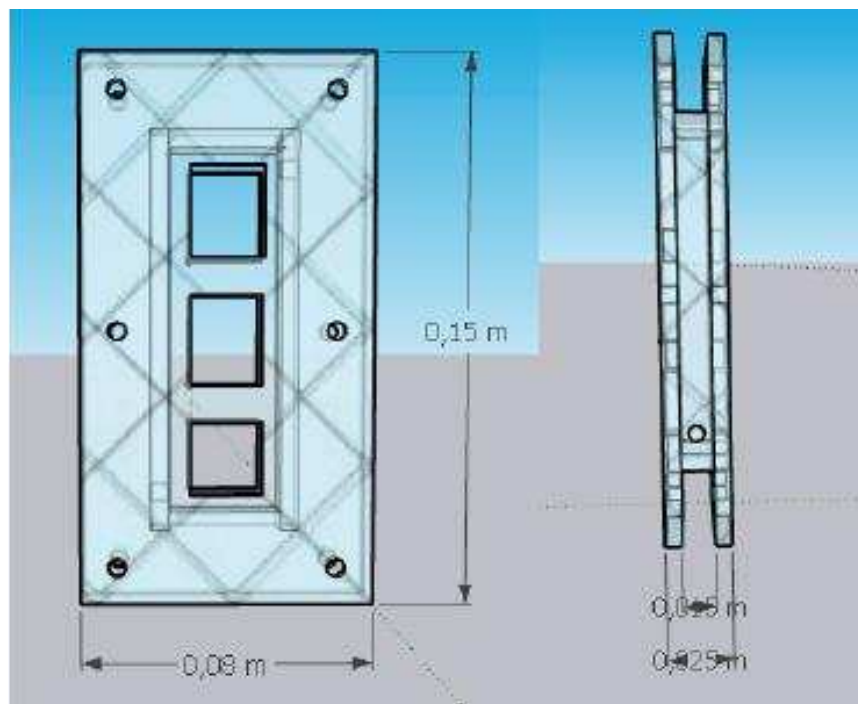
ANEXOS

ANEXO A: CARACTERISTICAS DE SISTEMA ED

Anexo 1.A: Diseño 3D de la celda de electrodiálisis piezas laterales



Anexo 2.A: Diseño 3D de la celda de electrodiálisis centrales



Anexo 3.A: Especificaciones técnicas membrana de intercambio catiónico MIC 7000

CMI-7000 Cation Exchange Membranes | Technical Specifications

[Request a quotation](#) [View MSDS](#)

Technical Specification	CMI-7000S Single Sheet
Functionality	Strong Acid Cation Exchange Membrane
Polymer Structure	Gel polystyrene cross linked with divinylbenzene
Functional Group	Sulphonic Acid
Ionic Form as Shipped	Sodium
Color	Beige/Brown
Standard Size US Metric	48in x 120in 1.22m x 3.05m
Standard Thickness (mils) (mm)	18±1 0.45±0.025
Electrical Resistance (Ohm.cm²) 0.5 mol/L NaCl	<30
Maximum Current Density (Ampere/m²)	<500
Permselectivity (%) 0.1 mol KCl/kg / 0.5 mol KCl/kg	94
Total Exchange Capacity (meq/g)	1.6±0.1
Water Permeability (ml/hr/ft ²) @5psi	<3
Mullen Burst Test strength (psi)	>80
Thermal Stability (°C)	90
Chemical Stability Range (pH)	1-10
Preconditioning Procedure	Immerse the membrane in either the application solution or a 5% NaCl solution for 12 hours to allow for membrane hydration and expansion.

Anexo 4.A: Especificaciones técnicas membrana de intercambio aniónico MIA 7001

Technical Specification		AMI-7001S Single Sheet	AMI-7001CRX Continuous Roll
Functionality		Strong Base Anion Exchange Membrane	
Polymer Structure		Gel polystyrene cross linked with divinylbenzene	
Functional Group		Quaternary Ammonium	
Ionic Form as Shipped		Chloride	
Color		Off-White/Beige	
Standard Size	US Metric	48in x 120in 1.22m x 3.05m	48in x 120ft 1.22m x 36.58m
Standard Thickness	(mils) (mm)	18±1 0.45±0.025	24±1 0.60±0.025
Electrical Resistance (Ohm.cm ²) 0.5 mol/L NaCl		<40	<40
Maximum Current Density (Ampere/m ²)		<500	<500
Permselectivity (%) 0.1 mol KCl/kg / 0.5 mol KCl/kg		90	90
Total Exchange Capacity (meq/g)		1.3±0.1	1.3±0.1
Water Permeability (ml/hr/ft ²) @5psi		<3	<25
Mullen Burst Test strength (psi)		>80	>80
Thermal Stability (°C)		90	90
Chemical Stability Range (pH)		1-10	1-10
Preconditioning Procedure		Immerse the membrane in either the application solution or a 5% NaCl solution for 12 hours to allow for membrane hydration and expansion.	
Storage		Store at room temperature and low humidity in sealed air tight container. Storage period not to exceed one year.	

*Anexo 5.A: Resultados análisis XRD – electrodos de titanio***INFORME LABORATORIO DE RAYOS X
DRX - FRX**

Solicitante:	Cristian Limachi
Tipo de Análisis:	DRX
Número de muestras:	una
Tipo de muestra:	Muestra de artefacto metálico
Operador:	Ariana Zeballos Espinoza
Fecha:	La Paz, mayo de 2023
Orden:	26

ooooooOoooooo

DESCRIPCION MACROSCOPICA DE LA MUESTRA.

La muestra ha sido identificada con el nombre de "M-1 Metal" perteneciente a una muestra de un artefacto metálico de color plateado.

PREPARACION DE LA MUESTRA.

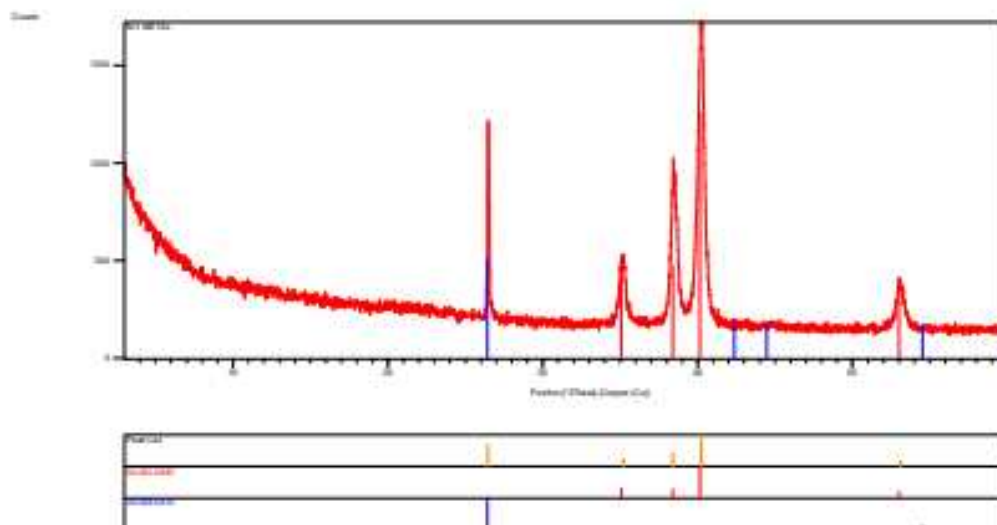
Se tomó una parte de la muestra, misma que fue pulverizadas en mortero de ágata.

CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE DRX

El análisis mineralógico de fases sólidas cristalinas se realizó en un equipo de Difracción (DRX) PanAnalytical Expert Plus con tubo generador de Rayos X de Cu (cobre) y filtro de Ni, dando radiación K alfa del Cu con longitud de onda de 1.54178 Å, bajo las condiciones de operación: Radiación a 40 Kv. y 40mA., rango de registro de 3º a 60º, detección con XCELERATOR de 125 canales y escala de detección automática.

Ing. Ariana Zeballos Espinoza PhD
DOCENTE INVESTIGADOR - IGEMA

MUESTRA "M-1 Metal"
(DIFRACCIÓN DE RAYOS X)



IDENTIFICACIÓN DE FASES CRISTALINAS

A. COMPONENTES MAYORITARIOS:

1	Titano	Ti
---	--------	----

B. COMPONENTES MINORITARIOS:

1	Grafito	C
---	---------	---

ANEXO B: ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN DE SALMUERAS A ESCALA PILOTO GNRE

Anexo 6.B Estudio de caracterización de salmueras a escala piloto GNRE

El estudio de caracterización química de salmueras de la planta piloto de producción de carbonato de litio fue realizado por la Gerencia Nacional de Recursos Evaporativos el año 2012.

g/L	Li⁺	Mg⁺²	K⁺	Na⁺	Ca⁺²	SO₄⁻²	Cl⁻	Densidad	pH
POZO 2	0.14	2.27	1.62	5.33	0.03	1.71	15.93	1.24	6.59
POZO 1	0.13	2.15	1.71	5.49	0.05	1.60	16.00	1.24	6.72
HALITA	0.23	3.84	2.37	2.73	0.01	3.18	16.55	1.26	6.00
SILVINITA1	0.34	5.29	1.79	1.21	0.01	3.30	18.23	1.29	5.44
SILVINITA2	0.43	5.87	1.21	0.75	0.01	3.24	19.18	1.29	5.17
SILVINITA3	0.49	7.03	0.40	0.34	0.00	3.47	20.91	1.31	4.65
SEDIMENTACION 3	0.51	6.36	0.73	0.50	0.00	3.05	20.27	1.31	4.92
CARNALITA 1	0.27	3.56	2.62	2.82	0.08	0.82	18.17	1.24	7.87
CARNALITA 2	0.32	4.09	2.21	2.14	0.08	0.73	18.54	1.25	7.87
CARNALITA 3	0.37	5.86	1.33	0.96	0.05	1.05	20.91	1.28	6.85
C SINTETICA 7	0.44	7.95	0.08	0.19	0.01	2.01	23.66	1.35	4.27
C SINTETICA 8	0.51	6.66	0.30	0.40	0.01	2.72	20.71	1.31	4.78
C SINTETICA 9	0.57	7.73	0.07	0.15	0.01	2.36	23.93	1.35	4.18
SALMUERA TRATADA	0.13	1.82	1.55	5.02	0.20	0.50	15.15	1.21	9.06

ANEXO C: PLANTEAMIENTO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

Anexo 7.C: Selección de variables de respuesta

Las variables de respuesta corresponden a parámetros cuantificables que permiten conocer el grado de eficiencia del proceso de electrodiálisis

- Relación Mg/Li (relación másica)

$$R \frac{Mg}{Li}$$

- Concentración del ion litio (Compartimento del concentrado)

$$C_{Li \text{ final}}$$

Anexo 8.C. Selección de factores estudiados

- *Temperatura*

Se considera a la temperatura como un parámetro definido y fijo, este valor corresponde a 20,15 °C, que es la temperatura ambiente promedio del laboratorio donde se realizarán las pruebas. Este valor es favorable debido a que el incremento de temperatura reduce el radio del ion hidratado y promueve el hinchamiento de las cadenas de los polímeros en la membranas de intercambio iónico, es decir, incrementa el radio de los poros, estos dos aspectos facilitan el proceso de difusión, en consecuencia, reducen la eficiencia de la ED. (Ying J. , Luo, Jin, & Yu, 2020)

- *Concentración inicial*

Inicialmente se debe considerar que se parte de una salmuera sintética con la composición química correspondiente a la salmuera de silvinita, los detalles se describen en la tabla 6.

Tabla 32 Composición química de la salmuera sintética

Salmuera de silvinita sintética							R Mg/LI	
	Li	Mg	K	Na	Ca	SO4	Cl	
g/L	0,490	7,029	0,397	0,344	0,005	3,467	20,908	14,36
mol/l	0,071	0,289	0,010	0,015	0,000	0,036	0,590	4,10
ppm	489,65	7029,49	396,64	343,76	4,77	3466,84	20907,57	14,36

Fuente: Elaboración propia

Sin embargo, la salmuera de entrada al sistema ED tiene una composición química diferente a la de silvinita, debido a que la capacidad total de intercambio nominal de las membranas está definida en sus especificaciones técnicas (Anexo 3.A y Anexo 4.A). Para el cálculo de la capacidad de intercambio se debe conocer el peso de las membranas hidratadas y el número de membranas empleadas en el sistema.

$$Cap\ de\ inter = Cap\ de\ Inter\ (nominal) * m\ (memb\ hidratada) = [meq]$$

Tabla 33 Capacidad de intercambio MIA y MIC

Capacidad total de intercambio MIC (nominal)	1,6 meq/g
Capacidad total de intercambio MIA (nominal)	1,3 meq/g
m MIC hidratada	3,777 g
m MIA hidratada	4,018 g
Capacidad de intercambio MIC	18,130 meq
Capacidad de intercambio MIA	10,447 meq
# de membranas MIC	3
# de membranas MIA	2

Fuente: Elaboración propia

Debido a que el proceso ED tiene el objetivo de concentrar litio, se considera la capacidad de intercambio MIC como el valor determinante para el cálculo de la composición inicial de la

salmuera de entrada.

$$cap\ int = (cap\ int\ nom) * (m\ hidratada)$$

Se considera como base de cálculo la capacidad de intercambio de la MIC, ya que lo que se pretende es que ésta permita el paso de los iones monovalentes, principalmente litio. Para la determinación de la composición inicial de salmuera sintética diluida de silvinita se consideran los cationes monovalentes presentes en dicha solución, con el objetivo de determinar sus mili-equivalentes.

Tabla 34 Sumatoria de meq de salmuera de silvinita

	<i>Li⁺</i>	<i>Na⁺</i>	<i>K⁺</i>	
Peso Molecular	6,941	22,990	39,098	
mg	489,650	343,759	396,643	Silvinita
meq	70,545	14,953	10,145	
Sum meq		95,642		/

Fuente: Elaboración propia

La capacidad de intercambio de la MIC en mili-equivalentes corresponde a 18.130, por lo que los meq de los cationes deben ser divididos entre 5.3 para que la sumatoria sea similar a la capacidad de intercambio.

Tabla 35 Sumatoria meq salmuera de silvinita diluida

silvinita diluida			
	<i>Li⁺</i>	<i>Na⁺</i>	<i>K⁺</i>
ppm	92,387	64,860	74,838
meq/L	13,310	2,821	1,914
Sum meq/L		18,046	

Fuente: Elaboración propia

Por tanto, la concentración inicial de la salmuera sintética diluida es de 92.387 ppm, con este dato se puede conocer la composición química inicial del resto de los iones presentes en la

salmuera sintética diluida.

Tabla 36 Composición química de la salmuera sintética diluida de entrada al proceso ED

	Li^+	Mg^{+2}	K^+	Na^+	Ca^{+2}	SO_4^{+2}	Cl^-	R (Mg/Li)
ppm	92,642	1329,983	75,045	65,039	0,903	655,928	3955,721	14,356

Fuente: Elaboración propia

- *pH*

El pH es un parámetro de control que debe mantenerse entre de 1 a 10 (Anexo 3.A y Anexo 4.A), debido a que es el rango de estabilidad química, para regular este parámetro. (Xiao-Yao, Shu-Ying, Xingfu Song, & Jian-guo, 2017) sugiere que para regular el pH del compartimento catódico se emplee HCl, mientras que la regulación del pH en el compartimento anódico se realice con Na₂SO₃ al 3%.

- *Caudal*

Se considera al caudal como una variable para el diseño experimental. Autores como (Xiao-Yao, Shu-Ying, Xingfu Song, & Jian-guo, 2017) y (Zhi-yong, Qing-bai, Jun-sheng, Ying-ying, & Wen xian, 2016) demostraron que velocidades lineales de 7.6 y 8.5 (cm/s) son ideales para la recuperación de litio, sin embargo, (Xiao-Chai, y otros, 2021) sugiere velocidades menores como 4.76 (cm/s).

- *Voltaje*

El voltaje de Stack es considerado una variable, debido a que depende de las características de la membrana como intensidad de corriente límite y resistencia eléctrica de las mismas, también se ve influenciado por la resistencia de la salmuera empleada para el proceso ED, adicionalmente las dimensiones de sistema ED tales como la separación entre membranas afectan indirectamente la resistencia total.

La intensidad de corriente límite es definida por las especificaciones técnicas de las membranas, en ambos casos dicho valor corresponde a 500 A/m², por lo que es necesario conocer el área efectiva de las membranas que puede ser calculado con las dimensiones de la

celda electroquímica.

Tabla 37 Determinación de intensidad de corriente límite

Densidad de corriente límite	500	[A/m²]
Superficie de membrana	0,001606	[m ²]
Número de membranas	5	
Intensidad de corriente límite	4,015	[A]

Fuente: Elaboración propia

Una vez determinado el valor de corriente límite se debe calcular la resistencia total del sistema.

$$R = R_d + R_c + R_{MIA} + R_{MIC}$$

Considerando:

- Resistencia de membranas

$$R_{MIA} = \frac{R_{nom\ MIA}(A * cm)}{S (cm)}$$

$$R_{MIC} = \frac{R_{nom\ MIC}(A * cm)}{S (cm)}$$

Tabla 38 Determinación de resistencia de membranas

R nominal MIA	40	[Ohm*cm²]
R nominal MIC	30	[Ohm*cm ²]
Superficie de membrana	16,06	[cm ²]
R MIA	2,49	[Ohm]
R MIC	1,87	[Ohm]

Fuente: Elaboración propia

- Resistencia de la salmuera

$$V = N * I * R$$

El cálculo de la resistencia de la solución de diluido y concentrado se realiza mediante la resistividad, la distancia entre membranas y el área efectiva de intercambio de las mismas.

$$R_d = \frac{L [cm]}{\kappa_d [S/cm] * S [cm^2]}$$

$$R_c = \frac{L [cm]}{\kappa_c [S/cm] * S [cm^2]}$$

Tabla 39 Cálculo de resistencia de soluciones

$\kappa_d [S/cm]$	0,04
$\kappa_c [S/cm]$	0,15
S [cm²]	16,06
L [cm]	1
Rd [Ω]	1,557
Rc [Ω]	0,415

Fuente: Elaboración propia

La resistencia total se calcula en base a los resultados de resistencia de membranas y de las soluciones, para finalmente calcular el voltaje total.

Tabla 40 Cálculo de voltaje de stack

R MIA	2,491
R MIC	1,868
R dil	1,557
R con	0,415
R tot	6,330
I stack	0,803
V stack	10,17
V stack al 70%	7,12

Fuente: Elaboración propia

Anexo 9.C: Matriz de diseño factorial

El diseño experimental seleccionado es un modelo factorial 2^2 con punto al centro, con dos replicas completas. Por lo tanto, se realizaron 10 pruebas.

Las variables independientes son voltaje (A) y caudal (B). Las variables de respuesta son la relación magnesio-litio y la concentración de litio:

Tabla 41 Matriz de diseño factorial

	Prueba	Voltaje [V]	Caudal cm³/s]	R (Mg/Li)	C Li
R (1)	Prueba 1	4	0.57		
	Prueba 2	7	0.57		
	Prueba 3	4	2.01		
	Prueba 4	7	2.01		
	Prueba 5	5.5	0.32		
R (1)	Prueba 1	4	0.57		
	Prueba 2	7	0.57		
	Prueba 3	4	2.01		
	Prueba 4	7	2.01		
	Prueba 5	5.5	0.32		

Fuente: Elaboración propia

ANEXO D: PREPARACIÓN DE SALMUERA SINTÉTICA

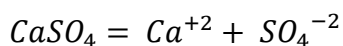
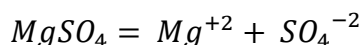
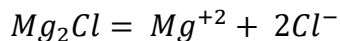
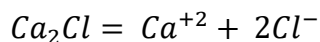
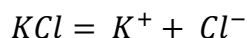
Anexo 10.D: Cálculo de requerimiento de reactivos químicos para la salmuera sintética

Para el cálculo del requerimiento de reactivos químicos para la preparación de la salmuera sintética se empleó el programa Excel Microsoft Office Profesional Plus 2019.

En base a la composición química de la salmuera de silvinita:

Salmuera de silvinita								R
	Li	Mg	K	Na	Ca	SO4	Cl	Mg/LI
g/L	0,490	7,029	0,397	0,344	0,005	3,467	20,908	14,36
mol/l	0,071	0,289	0,010	0,015	1.19 $\times 10^{-4}$	0,036	0,590	4,10
ppm	489,65	7029,49	396,64	343,76	4,77	3466,84	20907,57	14,36

Se realizó la formulación de la salmuera sintética de silvinita, en base a cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de litio y cloruro de magnesio, sulfato de calcio y sulfato de magnesio (Xiao-Yao, Shu-Ying, Ze, Xingfu, & Jian-Guo, 2016) con adición de agua destilada. Se consideró la descomposición iónica de las sales al diluirse en agua:



Para poder realizar un balance de moles de cationes y aniones, mediante un balance masico y la opción “solver” definir la sumatoria de cationes y aniones como cero:

LiCl	0,071	0,071
NaCl	0,015	0,015

KCl	0,010	0,010
CaCl2	Ca (1)	Cl (1)
MgCl2	Mg (1)	Cl (2)
MgSO4	Mg (2)	SO4 (1)
CaSO4	Ca (2)	SO4(2)

$$Cl^- = 0.071 + 0.015 + 0.01 + Cl(1) + Cl(2) = 0.59$$

$$SO_4^{-2} = SO_4(1) + SO_4(1) = 0.036$$

$$Mg^{-2} = Mg(1) + Mg(2) = 0.289$$

$$Ca^{-2} = Ca(1) + Ca(2) = 0.289$$

$$Mg(1) + Mg(2) + Ca(1) + Ca(2) = SO_4(1) + SO_4(1) + Cl(1) + Cl(2) \cong 0$$

para iterar los iones cuyo valor no es conocido, además se debe considerar la pureza de los reactivos, con lo que se obtiene que la composición química requerida es:

V sol (l)	mol/l		reactivo disponible	PM (g/mol)	pureza (%)	Cantidad requerida (g)	
	+	-					
1	LiCl	0,0705	0,0705	LiCl	42,39	76,81	3,893
	NaCl	0,0150	0,0150	NaCl	58,44	99,5	0,878
	KCl	0,0101	0,0101	KCl	74,56	99	0,764
	CaCl2	0,0001	0,0001	CaCl2	110,98	99,1	0,013
	MgCl2	0,2532	0,4941	MgCl2*6H2O	203,3	99,9	51,527
	MgSO4	0,0360	0,0420	MgSO4*7H2O	246,48	99,75	8,887

Anexo 11.D Cálculos para la preparación de la salmuera sintética diluida

La dilución de la salmuera sintética de silvinita se realiza debido a la capacidad de intercambio del sistema ED, los cálculos señalan que la composición química de la salmuera diluida corresponde a:

	Li	Mg	K	Na	Ca	SO4	Cl	R Mg/LI
Salmuera sintética (ppm)	489,65	7029,49	396,64	343,76	4,77	3466,84	20907,57	14,36
Salmuera sintética diluida (ppm)	92,642	1329,983	75,045	65,039	0,903	655,928	3955,721	14,356

Por lo que, para conocer la dilución, se emplea:

$$C_o * V_o = C_f * V_f$$

$$489.65[ppm] * 1[l] = 92.642[ppm] * V_f$$

$$V_f = 5.28 [l]$$

ANEXO E: RESULTADOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS

Anexo 12.E: Informe de ensayo salmuera sintética diluida



UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES GEOLÓGICAS Y DEL MEDIO AMBIENTE
SERVICIOS LABORATORIOS
La Paz - Bolivia



Laboratorio Químico del IGEMA

INFORME DE ENSAYO

Form N° 6

Solicitante: *Geraldine Villa Canaviri*

NIT:

Muestra (s): Desconocida

Tratamiento de la muestra:

Parámetros a analizar: *K, Li, Mg, Na*

Dirección

Telf/Cel.:

Cantidad: 1

Lugar:

Fecha: 16/03/2023

N°	Código Lab.	Código Cliente	K mg/L	Li mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	Observaciones
1	74OTM3	M-1	118,72	103,55	1536,5	145,64	

COMENTARIOS: Las muestras fueron colectadas por el cliente.

El Laboratorio Químico del IGEMA, solo se responsabiliza de los resultados y no del muestreo.

Queda prohibida la reproducción parcial del presente informe, sin la autorización escrita del LQ-IGEMA-UMSA.

Esta autorizada la reproducción TOTAL y COMPLETA del presente informe


Pablo Morales Pérez
Resp. Laboratorio



Anexo 13.E: Informe de ensayo de salmueras de pruebas del diseño experimental

	UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS INSTITUTO DE INVESTIGACIONES GEOLÓGICAS Y DEL MEDIO AMBIENTE SERVICIOS LABORATORIOS La Paz - Bolivia				
Laboratorio Químico del IGEMA INFORME DE ENSAYO					
Form N° 6-B					
Solicitante : Geraldine Villa C. Muestra (s) : Desconocida Tratamiento de la muestra : Parámetros a analizar : Li, Mg		Telf/Cel.: Cantidad: 2 Fecha: 04-04-2023			
N°	Código Lab.	Código Cliente	Li mg/L	Mg m/L	Observaciones
1	88 OTM3	C	144,81	1547,11	
2	88 OTM3	D	152,40	1551,22	
<small>COMENTARIOS: Las muestras fueron colectadas por el cliente. El Laboratorio Químico del IGEMA, solo se responsabiliza de los resultados y no del muestreo realizado Queda prohibida la reproducción parcial del presente informe, sin la autorización escrita del IQ-IGEMA-UMSA</small>					
 Pablo Morales Lab. Instrumental					
Telf: 2793392 • Fax: 2793124 • E-mail: igemaumsa@gmail.com • Casilla 35140 • Calle 27, Pabellón 3, Campus Universitario, Cota Cota • La Paz - Bolivia					



Laboratorio Químico del IGEMA

INFORME DE ENSAYO

Form N° 6-E

Solicitante : Geraldine Villa C.

Muestra (s) : Desconocida

Tratamiento de la muestra :

Parámetros a analizar : Li, Mg

Tel/Cel. :

Cantidad: 5

Fecha: 24-05-2023

N°	Código Lab.	Código Cliente	Li mg/L	Mg mg/L	Observaciones
1	97 OTM3	A-1	196,86	1555,25	
2	98 OTM3	A-2	202,11	1551,22	
3	99 OTM3	M1C	146,28	1552,31	
4	100 OTM3	M2C	152,09	1598,27	
5	101 OTM3	M3C	158,88	1679,74	

COMENTARIOS: Las muestras fueron colectadas por el cliente.

El Laboratorio Químico del IGEMA, solo se responsabiliza de los resultados y no del muestreo realizado.
 Queda prohibida la reproducción parcial del presente informe, sin la autorización escrita del IQ-IGEMA-U.M.S.A.


 Pablo Morales
 Lab. Instrumental





Laboratorio Químico del IGEMA

INFORME DE ENSAYO

Form N° 6-G

Solicitante : Geraldine Villa C.

Muestra (s) : Desconocida

Tratamiento de la muestra :

Parámetros a analizar : Li, Mg

Tel/Cel.:


Cantidad: 5

Fecha: 20-06-2023

Nº	Código Lab.	Código Cliente	Li mg/L	Mg mg/L	Observaciones
1	125 OTM3	MB1C	156,31	1558,02	
2	126 OTM3	MB2C	166,21	1601,31	
3	127 OTM3	MB3C	140,93	1564,28	
4	128 OTM3	MB4C	147,23	1584,56	
5	129 OTM3	MBA	321,15	1874,11	

COMENTARIOS: Las muestras fueron colectadas por el cliente.

El Laboratorio Químico del IGEMA, solo se responsabiliza de los resultados y no del muestreo realizado.
 Queda prohibida la reproducción parcial del presente informe, sin la autorización escrita del LQ-IGEMA-UMSA


 Pablo Morales
 Lab. Instrumental



ESTADO PLURINACIONAL DE
BOLIVIAMINISTERIO DE DESARROLLO
PRODUCTIVO Y ECONOMÍA PLURAL

2023-11E5-1562-0-1

**DIRECCIÓN DE DERECHO DE AUTOR
Y DERECHOS CONEXOS**
RESOLUCIÓN ADMINISTRATIVA NRO. 1-3517/2023
La Paz, 9 de Noviembre del 2023

VISTOS:

La solicitud de Inscripción de Derecho de Autor presentada en fecha **1 de Noviembre del 2023**, por **GERALDINE ALEXANDRA VILLA CANAVIRI** con C.I. N° **12509658 LP**, con número de trámite **DA 1944/2023**, señala la pretensión de inscripción del Proyecto de Grado titulado: **"OBTENCIÓN DE SALMUERA CONCENTRADA EN LITIO MEDIANTE ELECTRODIÁLISIS A PARTIR DE SALMUERAS DE SILVINITA PROVENIENTES DEL SALAR DE UYUNI"**, cuyos datos y antecedentes se encuentran adjuntos y expresados en el Formulario de Declaración Jurada.

CONSIDERANDO

Que, en observación al Artículo 4º del Decreto Supremo N° 27938 modificado parcialmente por el Decreto Supremo N° 28152 el *"Servicio Nacional de Propiedad Intelectual SENAPI, administra en forma descentralizada e integral el régimen de la Propiedad Intelectual en todos sus componentes, mediante una estricta observancia de los regímenes legales de la Propiedad Intelectual, de la vigilancia de su cumplimiento y de una efectiva protección de los derechos de exclusiva referidos a la propiedad industrial, al derecho de autor y derechos conexos; constituyéndose en la oficina nacional competente respecto de los tratados internacionales y acuerdos regionales suscritos y adheridos por el país, así como de las normas y regímenes comunes que en materia de Propiedad Intelectual se han adoptado en el marco del proceso andino de integración"*.

Que, el Artículo 16º del Decreto Supremo N° 27938 establece *"Como núcleo técnico y operativo del SENAPI funcionan las Direcciones Técnicas que son las encargadas de la evaluación y procesamiento de las solicitudes de derechos de propiedad intelectual, de conformidad a los distintos regímenes legales aplicables a cada área de gestión"*. En ese marco, la Dirección de Derecho de Autor y Derechos Conexos otorga registros con carácter declarativo sobre las obras del ingenio cualquiera que sea el género o forma de expresión, sin importar el mérito literario o artístico a través de la inscripción y la difusión, en cumplimiento a la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina, Ley de Derecho de Autor N° 1322, Decreto Reglamentario N° 23907 y demás normativa vigente sobre la materia.

Que, la solicitud presentada cumple con: el Artículo 6º de la Ley N° 1322 de Derecho de Autor, el Artículo 26º inciso a) del Decreto Supremo N° 23907 Reglamento de la Ley de Derecho de Autor, y con el Artículo 4º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina.

Que, de conformidad al Artículo 18º de la Ley N° 1322 de Derecho de Autor en concordancia con el Artículo 18º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina, referentes a la duración de los Derechos Patrimoniales, los mismos establecen que: *"la duración de la protección concedida por la presente ley será para toda la vida del autor y por 50 años después de su muerte, a favor de sus herederos, legatarios y cesionarios"*.

"2023 AÑO DE LA JUVENTUD HACIA EL BICENTENARIO"

Oficina Central - La Paz
Av. Montes, N° 515,
entre Esq. Uruguaay y
C. Batallón Illimani.
Telf.: 2197900
2197276 - 2197951

Oficina - Santa Cruz
Av. Uruguaay, Calle
prolongación Gujarró,
N° 29, Edif. Bicentenario.
Telf.: 3121751 - 77042936

Oficina - Cochabamba
Calle Bolívar, N° 131,
entre 16 de Julio y Antezana.
Telf.: 4144403 - 77042957

Oficina - El Alto
Av. Juan Pablo II, N° 2560
Edif. Multicentro El Ceibo
Tda. Piso 2, Of. 5B,
Zona 16 de Julio.
Telf.: 2141001 - 77043059

Oficina - Chuquiaca
Calle Kilómetro 7, N° 366
casí esq. Uruvalagollo,
Zona Parque Bolívar.
Telf.: 72005873

Oficina - Tarija
Av. La Paz, entre
Calles Oro Trigo y Avaroa
Edif. Santa Clara, N° 243.
Telf.: 72015386

Oficina - Oruro
Calle 6 de Octubre N° 5837
entre Ayacucho y Junín,
Galería Central, Of. 14.
Telf.: 67202888

Oficina - Potosí
Av. Villazón entre calles
Wenceslao Alba y San Alberto,
Edif. AM. Salinas N° 262,
Primer Piso, Of. 17.
Telf.: 72028760

www.senapi.gob.bo





MINISTERIO DE DESARROLLO
PRODUCTIVO Y ECONOMÍA PLURAL

Que, se deja establecido en conformidad al Artículo 4º de la Ley Nº 1322 de Derecho de Autor, y Artículo 7º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina que: "...No son objeto de protección las ideas contenidas en las obras literarias, artísticas, o el contenido ideológico o técnico de las obras científicas ni su aprovechamiento industrial o comercial".

Que, el artículo 4, inciso e) de la ley 2341 de Procedimiento Administrativo, instituye que: "... en la relación de los particulares con la Administración Pública, se presume el principio de buena fe. La confianza, la cooperación y la lealtad en la actuación de los servidores públicos y de los ciudadanos ...", por lo que se presume la buena fe de los administrados respecto a las solicitudes de registro y la declaración jurada respecto a la originalidad de la obra.

POR TANTO

El Director de Derecho de Autor y Derechos Conexos sin ingresar en mayores consideraciones de orden legal, en ejercicio de las atribuciones conferidas

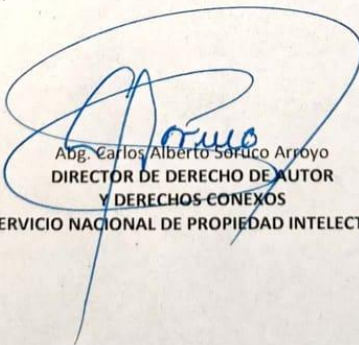
RESUELVE:

INSCRIBIR en el Registro de Tesis, Proyectos de Grado, Monografías y Otras Similares de la Dirección de Derecho de Autor y Derechos Conexos, el Proyecto de Grado titulado: "**OBTENCIÓN DE SALMUERA CONCENTRADA EN LITIO MEDIANTE ELECTRODIÁLISIS A PARTIR DE SALMUERAS DE SILVINITA PROVENIENTES DEL SALAR DE UYUNI**", a favor de la autora y titular: **GERALDINE ALEXANDRA VILLA CANAVIRI** con C.I. Nº **12509658 LP**, quedando amparado su derecho conforme a Ley, salvando el mejor derecho que terceras personas pudieren demostrar.

Regístrese, Comuníquese y Archívese.



CASA/gfc
c.c.Arch.


Abg. Carlos Alberto Soruco Arroyo
**DIRECTOR DE DERECHO DE AUTOR
Y DERECHOS CONEXOS**
SERVICIO NACIONAL DE PROPIEDAD INTELECTUAL



"2023 AÑO DE LA JUVENTUD HACIA EL BICENTENARIO"

Oficina Central - La Paz
Av. Montes, Nº 515,
entre Esq. Uruguay y
C. Batallón Illimani.
Telfs.: 2192100
2192116 - 2192151

Oficina - Santa Cruz
Av. Uruguay, Calle
prolongación Quijano,
Nº 29, Edif. Bicentenario.
Telfs.: 3217152 - 72042936

Oficina - Cochabamba
Calle Bolívar, Nº 237,
entre 15 de Julio y Antezana.
Telfs.: 4141403 - 72042957

Oficina - El Alto
Av. Juan Pablo II, Nº 2560
Edif. Multicentro El Cerbo
Edif. Piso 2, Of. 18,
Zona 16 de Julio.
Telfs.: 2141001 - 72043029

Oficina - Oruro
Calle Kilómetro 7, Nº 366
casi esq. Orizolagolita,
Zona Parque Bolívar.
Telf.: 72059873

Oficina - Tarija
Av. La Paz, entre
Calle 100 Trigo y Avaroa
Edif. Santa Clara, Nº 203.
Telf.: 72015286

Oficina - Sucre
Calle 6 de Octubre Nº 5837
entre Ayacucho y Janin,
Calle 6 Central, Of. 14.
Telf.: 6700188

Oficina - Potosí
Av. Villazón entre calles
Wenceslao Alba y San Alberto,
Edif. J.M. Salinas Nº 202,
Primer Piso, Of. 17.
Telf.: 7201860

www.senapi.gob.bo

Autor: Geraldine Alexandra Villa Canaviri
Gerladine.villa17@gamil.com
+591 60648171