

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



MÉTODO OPTIMIZADO PARA EL ANÁLISIS DE CATIONES
Y ANIONES EN UNA SALMUERA RESIDUAL DE LA
EMPRESA DE YACIMIENTOS DE LITIO BOLIVIANO (YLB)

POR: Univ. JONES MAMANI MORA

TUTOR: Dr. SAÚL CABRERA MEDINA

LA PAZ – BOLIVIA

2020

DEDICATORIA

A mi familia que siempre me apoya, a ellos con mucho cariño y gratitud le dedico este trabajo que es la culminación de un gran esfuerzo y dedicación por convertirme en un profesional.

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada agradezco a Dios Jehová por haberme brindado Salud y por darme la sabiduría suficiente para llevar acabo mis proyectos de vida.

A la grandiosa familia que Dios me dio ya que sin la ayuda moral y económica de ellos nada sería posible. A mi madre, Agripina Mora por ser el corazón de mi familia, a mi padre, Lucio Mamani por brindarme siempre el apoyo que he necesitado. A mi hermano, Luis Alberto Mamani por ser mi mano derecha y por los bellos momentos y recuerdos familiares que vivimos.

A la Dirección del Instituto de Investigación es Químicas (IIQ) de la Carrera de Ciencias Químicas de la Universidad Mayor de San Andrés, en especial al personal del Laboratorio de Análisis Químico del (IIQ) Lic Boris Valdivia y Laboratorios de Hidroquímica por la colaboración en los análisis químicos de las muestras líquidas y sólidas.

A mis Tutores: al Dr. Saúl Cabrera y Lic Cesario Ajpi por brindarme sus conocimientos que fueron de gran ayuda académica.

Al Instituto de Investigaciones y Desarrollo de Procesos Químicos (IIDEPROQ) de la Facultad de Ingeniería al MSc Carlos Díaz Mercado encargado del laboratorio de análisis.

A los Docentes de la Carrera de Ciencias Químicas por brindarme los conocimientos suficiente para poder enfrentar cualquier problema en el área laboral y personal Administrativo por brindarme su cariño y amistad.

A todos mis compañeros de las carrera por brindarme su amistad, cariño y comprensión y los maravillosos momentos que compartimos a lo largo de estos años que jamás olvidare.

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO 1 – INTRODUCCION	1
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes	4
1.3 Problema	7
1.4 Hipótesis	7
1.5 Objetivos	7
1.5.1 Objetivo General	7
1.5.2 Objetivos específicos	8
1.6 Justificación	8
CAPITULO 2 – MARCO TEORICO	9
2.1 Fundamentos para el análisis de cationes por absorción atómica	9
2.1.1 Fundamento básico de la espectroscopia de absorción atómica	9
2.1.2 Origen de los espectros de absorción atómica	10
2.1.2 Etapas del proceso de atomización	12
2.1.3 Tipos de interferencia en absorción atómica	15
2.2 Fundamentos de los métodos para el análisis de aniones por métodos tradicionales	17
2.2.1 Fundamento básico del método argentométrico para determinar Cl^-	17
2.2.2 Fundamento básico del método volumétrico para determinar CO_3^{2-} y HCO_3^-	17
2.2.2 Fundamento básico del método turbidimétrico para determinación de SO_4^{2-}	18
2.2.3 Fundamento básico del método de la curcumina para la determinación de boratos	19
2.3 Cálculo del balance iónico	19
CAPITULO 3 – METODOLOGIA	21
3.1 Características de la salmuera residual	21
3.2 Características de la salmuera sintética	21
3.2.1 Características de las sales precursoras	21
3.3 Metodología para la preparación de las curvas de calibración para cationes	23
3.3.1 Rangos lineales de las curvas de calibración de cationes	23
3.2.2 Condiciones para la preparación de la curva de patrón del litio	23
3.2.3 Condiciones para la preparación de la curva de patrón del sodio	24
3.2.4 Condiciones para la preparación de la curva de patrón del potasio	24
3.2.5 Condiciones para la preparación de la curva de patrón del calcio	24

3.2.6	Condiciones para la preparación de la curva de patrón del magnesio	24
3.4	Metodología para el análisis de aniones	25
3.4.1	Estandarización del método argentométrico para determinación de Cl ⁻	25
3.4.2	Estandarización del método para determinación de CO ₃ ²⁻ y HCO ₃ ⁻ por el método volumétrico.	29
3.4.3	Estandarización del método turbidimétrico para determinación de SO ₃ ²⁻	31
3.4.4	Estandarización del método de la curcumina para determinación de boratos.....	32
3.5	Metodología para el análisis de cationes en salmueras por absorción atómica.....	34
3.3.1	Metodología para el análisis del litio	34
3.3.2	Metodología para el análisis del potasio	35
3.3.3	Metodología para el análisis del sodio	36
3.3.4	Metodología para el análisis del calcio.....	37
3.3.5	Metodología para el análisis del magnesio.....	38
3.6	Metodología para el análisis de aniones en salmueras por métodos tradicionales	40
3.6.1	Método argentométrico para determinación de Cl ⁻ en salmueras	40
3.6.2	Método volumétrico para determinación de CO ₃ ²⁻ y HCO ₃ ⁻ en salmueras	41
3.6.3	Método turbidimétrico para determinación de SO ₃ ²⁻ en salmueras.....	41
3.6.4	Método curcumina para determinación de boratos en salmueras	42
CAPITULO 4 – RESULTADOS Y DISCUSIONES.....		43
4.1	Curvas de calibración de cationes	43
4.1.1	Curva de calibración del Litio	43
4.1.2	Curva de calibración del Sodio	44
4.1.3	Curva de calibración del Potasio	45
4.1.4	Curva de calibración del Calcio.....	45
4.1.5	Curva de calibración del Magnesio	46
4.2	Curvas de calibración de aniones	46
4.2.1	Curva de calibración para sulfatos	47
4.2.2	Curva de calibración para boratos	47
4.3	Resultado del análisis de la salmuera sintética y residual.....	48
4.3.1	Resultado del análisis de la salmuera sintética.....	48
4.3.2	Resultado del análisis de la salmuera residual.	48
4.4	Comparación del balance iónico de los análisis realizados.....	50
4.4.1	Comparación del balance iónico entre el método optimizado (MO-IIQ) con (YLB) como método de control de calidad del análisis en salmueras.....	50

4.4.2 Análisis comparativo método optimizado de análisis para salmueras	51
CAPITULO 5 – CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	53
5.1 Conclusiones.....	53
5.2 Recomendaciones	54
Bibliografía	56
ANEXOS.....	57
ANEXO I	58
ANEXO II.....	63
ANEXO III	74
ANEXO IV.....	76
ANEXO V	81

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Mapa de ubicación de la planta de Llipi en el Salar de Uyuni.....	2
FIGURA 2. Flujo grama de tratamiento para la recuperación de litio y potasio de las salmueras del Salar de Uyuni	4
FIGURA 3. Componentes básicos de espectrómetros de absorción atómica	9
FIGURA 4. Origen del espectro de absorción atómica del sodio	10
FIGURA 5. Diagrama de niveles de energía para el sodio y potasio	11
FIGURA 6. Diagrama de niveles de energía para el Magnesio	11
FIGURA 7. Etapas del proceso de atomización	12
FIGURA 8. Nebulización de la muestra.....	13
FIGURA 9. Curva de titulación de un ácido débil poliprótico con una base fuerte	18
FIGURA 10. Reacción colorimétrica de la curcumina con los boratos en solución.....	19
FIGURA 11. Condición para el análisis del litio.....	34
FIGURA 12. Condición para el análisis del potasio	35
FIGURA 13. Condición para el análisis del sodio	36
FIGURA 14. Condición para el análisis del calcio	37
FIGURA 15. Condición para el análisis del magnesio	38
FIGURA 16. Procesos de atomización de las muestras en absorción atómica.....	39
FIGURA 17. Curva de calibración del Litio	44
FIGURA 18. Curva de calibración del Sodio	44
FIGURA 19. Curva de calibración del Potasio	45
FIGURA 20. Curva de calibración del Calcio.....	45
FIGURA 21. Curva de calibración del Magnesio	46
FIGURA 22. Curva de calibración de Sulfatos.....	47
FIGURA 23. Curva de calibración de Boratos	47

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Etapas para obtener diferentes productos de sales cristalizadas	5
Tabla 2: Componentes de la salmuera residual en g/L	5
Tabla 3: Componentes de la salmuera inicial g/L	5
Tabla 4: Análisis del proyecto salmueras	6
Tabla 5: Componentes de la salmuera residual en g/L	21
Tabla 6: Sales P.A. precursoras utilizadas en la preparación de la salmuera sintética	22
Tabla 7: Concentraciones teóricas presentes en la salmuera sintética.....	22
Tabla 8: Rangos lineales para las curvas de calibración	23
Tabla 9: Preparación de la curva patrón del Litio	23
Tabla 10: Preparación de la curva patrón del sodio	24
Tabla 11: Preparación de la curva patrón del potasio.....	24
Tabla 12: Preparación de la curva patrón del calcio	24
Tabla 13: Preparación de la curva patrón del magnesio.....	25
Tabla 14: Presencia de aniones en las muestras de salmueras	25
Tabla 15: Numero de réplicas para la estandarización del AgNO₃ con NaCl	26
Tabla 16: Volúmenes y concentraciones en las repeticiones.....	27
Tabla 17: Sumatoria de los volúmenes gastados en la estandarización	28
Tabla 18: Resultados de las repeticiones en la estandarización del HCl	30
Tabla 19: Condiciones para la preparación de la curva de calibración de SO₄²⁻	32
Tabla 20: Condiciones para la preparación de la curva de calibración de [BO₂⁻]	33
Tabla 21: Concentración de cationes en las salmueras en g/L	34
Tabla 22: Concentración de aniones en las muestras de salmueras en g/L	40
Tabla 23: Condiciones opimas para curva de calibración de SO₄²⁻	42
Tabla 24: Resultados de los análisis de la salmuera sintética y residual	48
Tabla 25: Resultados de los análisis de la salmuera residual	49
Tabla 26: Calculo de los pesos equivalentes para los componentes de la salmuera residual	50
Tabla 27 Condición más óptima para el análisis de salmueras	52

RESUMEN

El Salar de Uyuni tiene una extensión aproximada de 10 000 km² y su salmuera es rica en litio y Magnesio. La reserva en litio está en el orden de 9 millones de toneladas, y se constituye en la reserva, como recurso evaporítico más grande del mundo. Los procesos desarrollados por Yacimientos de Litio Boliviano (YLB) para la obtención de carbonato de litio a partir de la salmuera madre, genera grandes cantidades de salmuera residual. Esta salmuera según el informe de la YLB presenta como componentes mayoritarios de la salmuera residual son: sodio (Na⁺) 0.53 %, magnesio (Mg⁺²) 23 %, potasio (K⁺) 0.1 %, litio (Li⁺) 1 %, boro (B) 1.22 %, calcio (Ca⁺²) 0.2 %, cloruro (Cl⁻) 66% y sulfato (SO₄⁻²) 7.18 %.

La salmuera residual tiene una matriz compleja por causa de contener elevadas concentraciones de cationes y aniones. Esta complejidad hace que los métodos normalizados para el análisis de catión y aniones en muestras de aguas naturales, aguas residuales o aguas minerales, no sean aplicables de forma adecuada a salmueras residuales, hecho su aplicación directa genera errores importantes en las medidas.

En el presente proyecto se optimizó los métodos de análisis por absorción atómica para cationes (Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca⁺² y Mg⁺²) y por turbidimétrico, volumétricos y fotométrico para aniones (SO₄⁻², Cl⁻ y BO₂⁻), lográndose errores menores al 10%, lo cual caso de la salmuera residual permitió hacer análisis de estos iones con mayor confiabilidad en los resultados en relación a los reportados por la YLB. Estos métodos optimizados permiten proponer un camino analítico generalizado de análisis de salmueras.

Palabras clave: Salmuera, Cationes, Aniones, Absorción atómica, Espectrofotométrico

CAPITULO 1 – INTRODUCCION

1.1 Introducción

Bolivia, en sus 1 098 581 km² de extensión, tiene muchos y variados recursos naturales. Uno de sus recursos naturales más importantes son sus recursos evaporíticos distribuidos en numerosos salares ubicados en la parte sud del altiplano del país. El más importante de ellos por su extensión y riqueza es el Salar de Uyuni. (Flores, 2011)

El Salar de Uyuni tiene una extensión aproximada de 10 000 km² (Figura 1) y su salmuera es rica en litio y potasio. Su reserva de litio es de alrededor de 9 millones de toneladas, y se constituye en la reserva más grande del mundo. Su reserva de potasio es de alrededor de 194 millones de toneladas. Esta costra de sal está formada, básicamente por halita porosa llena de una salmuera intersticial muy rica en litio, potasio, boro y magnesio. El salar proviene de la sequía del extenso Lago Salado Tauca que existió aproximadamente hace 10000 a 13000 años. (Flores, 2011)

El área que hoy ocupa este desierto estaba cubierta hace 40 000 años por el lago Minchin y posteriormente, hace 11.000 años, por el lago Tauca. El salar de Coipasa y los lagos Poopó y Uru Uru también son vestigios de estos grandes lagos prehistóricos. Estos alcanzaban una cota de alrededor de 100 m por encima del nivel actual del Salar, y cubrían los actuales Salares de Uyuni y Coipasa, y los lagos Poopo y Uru Uru. En este período una fase de clima húmedo, con más lluvias que actualmente, elevó el nivel de los protolagos a aproximadamente 100 m más alto que el nivel actual, posteriormente vino un periodo seco y cálido, que produjo una gran reducción de la superficie y volumen de los lagos andinos, originando así los salares y las lagunas actuales. (Wikipedia, 2019)

La zona más concentrada en litio, potasio, magnesio, boro y otros se encuentra al sureste del Salar, cerca de la desembocadura del Río Grande. Esta zona es una anomalía geoquímica producida por los aportes del Río Grande desde hace 10 000 años, donde actualmente se ubica las plantas piloto de Carbonato de litio y Cloruro de potasio, del cual las cuatro etapas que comprende los procesos de evaporación se genera grandes cantidades de salmuera residual el cual ya no se le da utilidad sino más bien se devuelve a salar. (Flores, 2011)

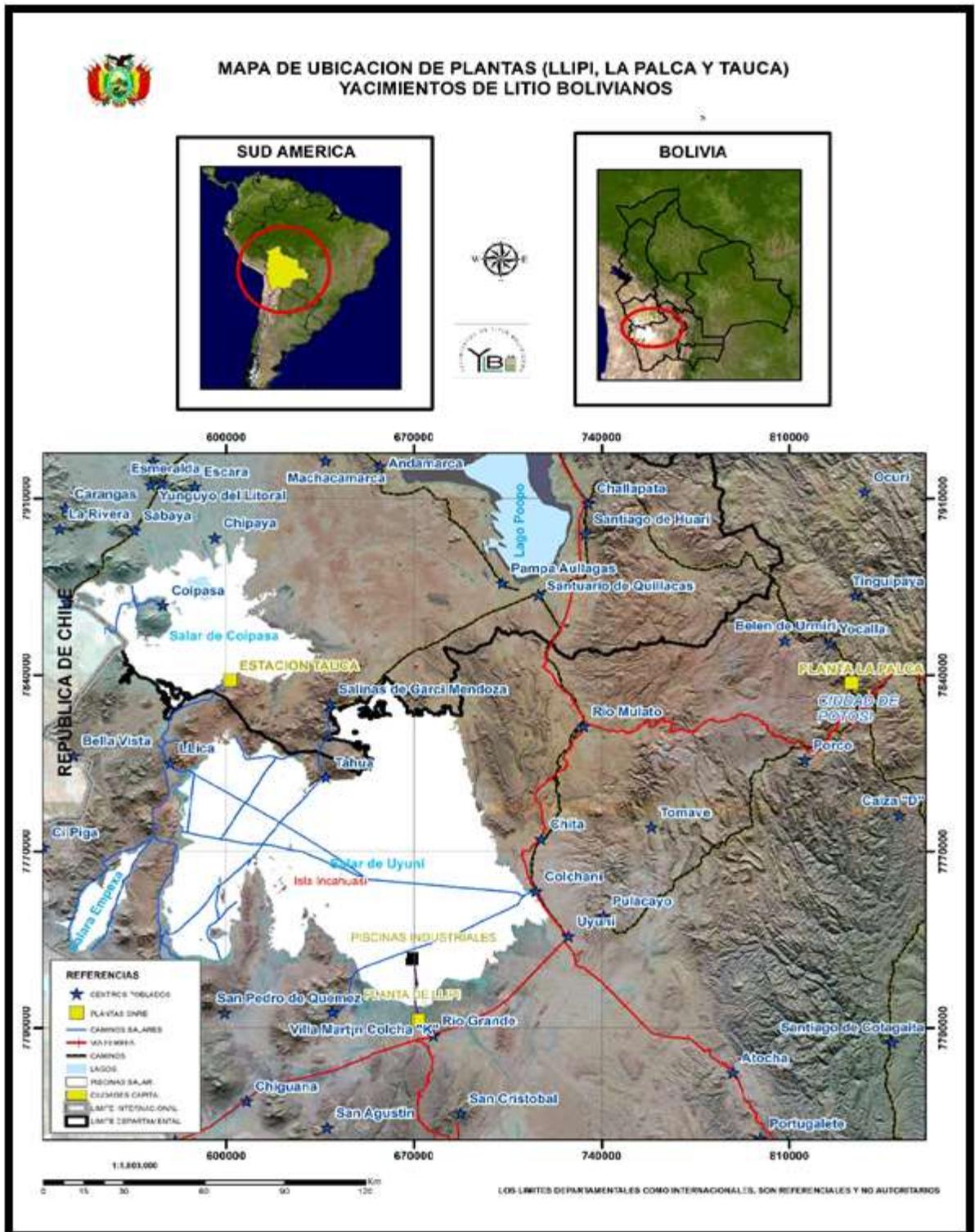


FIGURA 1. Mapa de ubicación de la planta de Llapi en el Salar de Uyuni

Fuente: Pagina web de la YLB

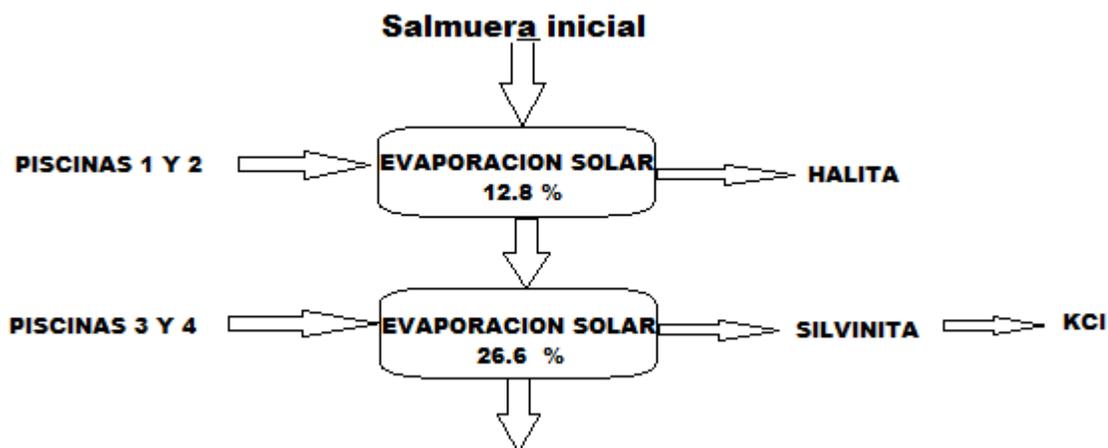
Productos formados en las etapas de evaporación aplicados en la planta de Llipi en el salar de Uyuni (Figura 2)

La **primera etapa** de evaporación, en la que se evapora 12,8% del agua respecto de la salmuera inicial, precipita halita prácticamente pura

La **segunda etapa** de evaporación, en la que se evapora 26,6 % del agua respecto de la salmuera inicial, precipita principalmente silvinita, es decir mezclas de halita y silvita, con un contenido promedio de 17,71 % de K^+ y 22,23 % de Na^+ . A partir de este producto es posible recuperar KCl por flotación.

La **tercera etapa** de evaporación, en la que se evapora 19,9% del agua respecto de la salmuera inicial, precipita mezclas de sales, principalmente halita, kainita, carnalita, y kieserita, a las cuales de manera general se las ha llamado sulfatos. Tienen un contenido promedio de 8,30 % de K^+ , 7,34 % de Mg^{+2} , 4,77% de Na^+ , 31,38 % de Cl^- y 9,38% de SO_4^{-2} , siendo el resto impurezas menores y humedad.

La **cuarta etapa** de evaporación, en la que se evapora 3,29 % del agua respecto de la salmuera inicial, precipita mezclas de sales en las que predomina principalmente el $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ con pequeñas cantidades de halita, carnalita y bischofita, por lo que de manera general se ha llamado a esta etapa sulfato de litio. Estas sales tienen un contenido promedio de 4,01% de Li, 3,83 % de Na^+ , 3,83 % de K^+ , 4,06 % de Mg^{+2} , 22,90 % de Cl^- y 23,96 % de SO_4^{-2} , siendo el resto impurezas menores y humedad. Su razón Mg/Li es de 1/1. (Flores, 2011)



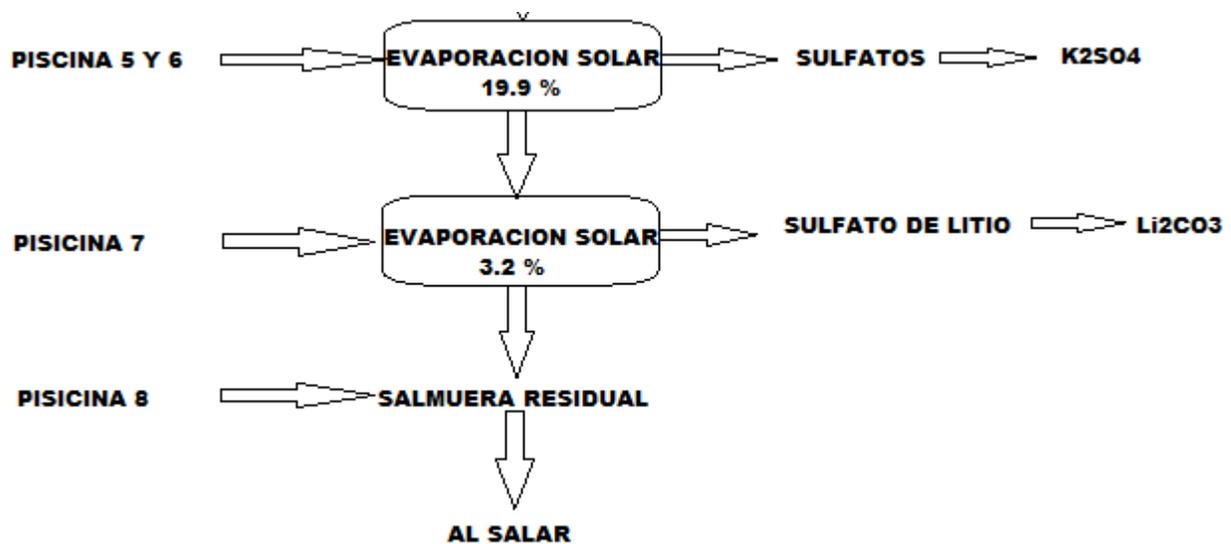


FIGURA 2. Flujo grama de tratamiento para la recuperación de litio y potasio de las salmueras del Salar de Uyuni

Fuente: Tesis (Flores, 2011)

Los componentes mayoritarios de la salmuera residual son: (Na⁺) 0.53 %, (Mg⁺²) 23 %, (K⁺) 0.1 %, (Li⁺) 1 %, (B) 1.22 %, (Ca⁺²) 0.2 %, (Cl⁻) 66% y (SO₄⁻²) 7.18 % disueltos aproximadamente. En la mayor parte del salar, las salmueras son del tipo Na-Cl con altos contenidos de B y Li. En la parte sureste del salar, las salmueras están más concentradas y pertenecen al grupo Mg-Cl. Sus contenidos de boro y litio están entre las más altas del mundo y han sido originados a partir de la alteración de las rocas volcánicas de los alrededores.

1.2 Antecedentes

Existe un seguimiento que se realizó a los procesos que abarca las etapas evaporación solar en el que se muestra que las sales cristalizadas obtenidas pueden ser clasificadas en cuatro grupos, denominadas etapa halita, silvinita, sulfatos y sulfato de litio, el porcentaje de agua evaporada para obtener cada una de estas sales y la composición química promedio de las mismas, se han estimado a partir de un análisis a cada una de estas los datos se presentan en la tabla 1. (Flores, 2011)

Tabla 1: Etapas para obtener diferentes productos de sales cristalizadas

GRUPO	AGUA EVAPORADA		SAL CRISTALIZADA		COMPOSICION (%)							
	(g)	(%)	Etapa	(g)	Li	Na	K	Mg	Ca	B	Cl	SO ₄
A	2262	12,8	Halita	426	0,05	33,48	1,18	1,08	0,01	0,03	56,68	0,89
B	4698	26,6	Silvinita	1980	0,04	22,23	17,72	0,82	0,07	0,03	53,28	0,95
C	3508	19,9	Sulfatos	2916	0,09	4,77	8,30	7,34	0,04	0,08	31,38	9,38
D	562	3,2	Sulfato de Litio	234	4,01	3,83	3,83	4,06	0,03	0,11	22,9	23,96

Después de las cuatro etapas de evaporación solar aplicadas en la planta en Llipi se obtiene una salmuera residual, el cual no tiene ninguna aplicación, en algunos casos son devueltas al salar y otras son almacenadas en piscinas, el Laboratorio Químico de la Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos, actual YLB tomo una muestra y realizó el respectivo análisis para conocer los componentes mayoritarios de dicha muestra expresadas en la tabla 2, en g/L. (Flores, 2011)

Tabla 2: Componentes de la salmuera residual en g/L

Li ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	B	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
5,09	118,3	0,16	2,72	0,74	6,24	339,4	36,63

Fuente: (Flores, 2011)

Relación de molar con respecto al Mg son las siguientes

$$\text{Mg/Li} = 23.3 \quad \text{Mg/Ca} = 739.4 \quad \text{Mg/Na} = 43.5 \quad \text{Mg/K} = 159.9$$

Esta muestra de salmuera residual contiene elevadas concentraciones tanto de cationes y de aniones, concentraciones mucho más elevadas que las que reporta la salmuera inicial extraídas del salar antes de las etapas de evaporación (Tabla 3).

Tabla 3: Componentes de la salmuera inicial g/L

Li ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	B	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
1.95	40.82	0.26	53.21	23.04	1.23	208.88	37.52

Relación de molar con respecto al Mg son las siguientes

$$\text{Mg/Li} = 20.9 \quad \text{Mg/Ca} = 157 \quad \text{Mg/Na} \sim 1 \quad \text{Mg/K} = 1.8$$

Un intento de confirmar los resultados obtenidos por el Laboratorio Químico de la Ex Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos (Actual YLB) de cationes y aniones de la

muestra de salmuera residual de la planta (YLB), fue realizada en los laboratorios del área de inorgánica con el proyecto de salmueras, pertenecientes al Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) de la carrera de Ciencias Químicas de la UMSA (Información del Lic. Cesario Ajpi), para lo cual realizo una optimización preliminar de cationes del análisis a partir de un material de referencia sintético para luego proceder con la muestra real, los resultados se reportan en la tabla 4.

Tabla 4: Análisis del proyecto salmueras

(Referencia: Lic. Cesario Ajpi),

Ion	Salmuera Sintética Teóricos g/L	Salmuera Sintética Resultados g/L	Error %	Salmuera YLB g/L	Salmuera YLB Resultados g/L	Medio	Método
Li ⁺	3,054	3,238	6,02	5,09	5,276	Sol. 0,1% HNO ₃	Emisión Atómica
		3,270	7,07		5,460	Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL EDTA al 0,1%	
		3,260	6,74		5,516	Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL LaCl ₃ al 2%	
Mg ²⁺	58,888	42,500	27,83	118,3	84,50	Sol. 0,1% HNO ₃	Absorción Atómica AAS
		46,000	2,04		81,00	Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL EDTA al 0,1%	
		58,000	1,51		110,50	Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL LaCl ₃ al 2%	
		71,50	21,42		105,00	Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL SrCl ₂ de 5 g/L	
Ca ²⁺	0,184	0,083	54,89	0,16	0,00	Sol. 0,1% HNO ₃	Absorción Atómica AAS
		0,084	54,35		0,00	Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL EDTA al 0,1%	
		0,112	39,13		0,0011	Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL LaCl ₃ al 2%	
		0,062	66,30		0,00	Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL SrCl ₂ de 5 g/L	
Na ⁺	1,661	1,06	36,13	2,72	0,67	Sol. 0,1% HNO ₃	Absorción Atómica AAS
						Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL EDTA al 0,1%	
		0,91	45,21		0,84	Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL LaCl ₃ al 2%	
		1,26	24,14		1,39	Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL LiCl de 5 g/L	
K ⁺	0,685	0,742	16,85	0,74	0,724	Sol. 0,1% HNO ₃	Absorción Atómica AAS
		0,772	21,57		0,742	Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL EDTA al 0,1%	
		0,782	23,15		0,758	Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL LaCl ₃ al 2%	
		1,102	73,54		0,750	Sol. 0,1% HNO ₃ + 1mL LiCl de 5 g/L	
B	2,784			6,24			
Cl ⁻	19,047			339,24	335,00		Cromatografía Iónica
SO ₄ ²⁻	232,743			36,63	35,63		Potenciométrico

En el cual se muestran algunas condiciones de referencia para la optimización del análisis de cationes de la salmuera sintética y residual, pero como se puede observar los porcentajes de los errores relativos son bastante altos en el cual se pretenderá mejora este método de análisis.

1.3 Problema

Como es de conocimiento para los análisis de cationes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) y aniones (Cl^- , CO_3^{2-} y HCO_3^- , SO_4^{2-} y BO_2^-) ya se tienen métodos estandarizados solo para muestras de concentraciones bajas específicamente para los análisis de aguas y no generan grandes complicaciones a momento de los análisis de estos métodos se tiene mucha información bibliográfica para realizar este tipo de análisis.

De ahí el problema al ver que no hay información acerca de los métodos estandarizados para el análisis de muestras con elevada concentración tanto de cationes y aniones como ser muestras de sales y muestras de salmueras que este tipo de muestras contienen concentraciones en unidades de g/L.

Debido a la alta complejidad de esta matriz por contener elevadas concentraciones de iones en solución y la posible presencia de interferencias, esto lleva a que el uso de métodos normalizados para muestras de aguas naturales, aguas residuales o aguas minerales, no es posible la determinación exacta de las concentraciones, debido a que conducen a altos errores porcentuales en específicos para la concentración de cationes mayoritarios que son analizados por el método de Absorción Atómica de Llama.

1.4 Hipótesis

La técnica de absorción atómica para el análisis de cationes, y técnicas complementaria de volumetría, fotométricas y turbidimétricas para el análisis de aniones tradicionales de muestras de agua, pueden ser optimizadas para su aplicación en el análisis de cationes y aniones en salmueras. Esto permitirá la caracterización química de una salmuera residual de la planta de Yacimientos de Litio Boliviano (YLB) de Llipi, del salar de Uyuni.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Optimizar un método de análisis para la cuantificación de los cationes y aniones mayoritarios presentes en la salmuera residual del proceso de producción de carbonato de litio en la planta de Llipi del salar de Uyuni.

1.5.2 Objetivos específicos

1. Establecer el método de análisis de cationes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) por técnica de Absorción Atómica en una salmuera sintética.
2. Establecer el método de análisis de aniones (Cl^- , CO_3^{2-} y HCO_3^- , SO_4^{2-} y BO_2^-) por técnicas tradicionales (Volumétricos y Colorimétricos) en una salmuera sintética.
3. Identificar la composición de cationes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) por aplicación de la técnica de Absorción Atómica en la salmuera residual de la planta de Llupi del Salar de Uyuni.
4. Identificar la composición de aniones (Cl^- , CO_3^{2-} y HCO_3^- , SO_4^{2-} y BO_2^-) por aplicación de las técnicas tradicionales en la salmuera residual de la planta de Llupi del Salar de Uyuni.

1.6 Justificación

La estrategia boliviana de industrialización tiene como una prioridad la transformación de los recursos evaporíticos a productos de alto valor agregado, estos procesos son altamente dependientes de análisis confiables de la materia prima y sus productos intermedios. Es por tanto necesario desarrollar métodos estandarizados óptimos para el análisis de cationes y aniones en salmueras, los cuales podrían ser implementados como un servicio en el Laboratorio de Servicios Analíticos del Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ)

CAPITULO 2 – MARCO TEORICO

2.1 Fundamentos para el análisis de cationes por absorción atómica

2.1.1 Fundamento básico de la espectroscopia de absorción atómica

Las técnicas espectroscópicas atómicas consisten en transformar la muestra en átomos en estado de vapor (atomización) y medir la radiación electromagnética absorbida o emitida por dichos átomos. La mayor parte de la información útil desde el punto de vista analítico se obtiene operando en las regiones ultravioleta, visible y la correspondiente a los rayos X. (OCW Usal)

La absorción atómica es el proceso que ocurre cuando átomos de un elemento en estado fundamental absorben energía radiante a una longitud de onda específica. La cantidad de radiación absorbida aumenta al hacerlo el número de átomos del elemento presentes en el camino óptico, utilizándose esto con fines analíticos cuantitativos. La técnica permite la determinación de, al menos, unos 70 elementos en cantidades tan bajas como 10^{-14} g con razonable selectividad, pequeña manipulación y mínimo tamaño de muestra. Aunque inicialmente se utilizó solo para la determinación de elementos metálicos, se han desarrollado métodos indirectos que permiten la cuantificación de una gran variedad de aniones y de compuestos orgánicos. (OCW Usal)

En la práctica, las muestras se vaporizan y se convierten en átomos libres, proceso denominado atomización. Sobre el vapor atómico originado se hace incidir la radiación electromagnética que será absorbida parcialmente por el analito. En muchas ocasiones el proceso de atomización se consigue mediante una llama, por lo que en la figura 3. Se muestra un esquema típico de un espectrómetro de absorción atómica con llama. (OCW Usal)

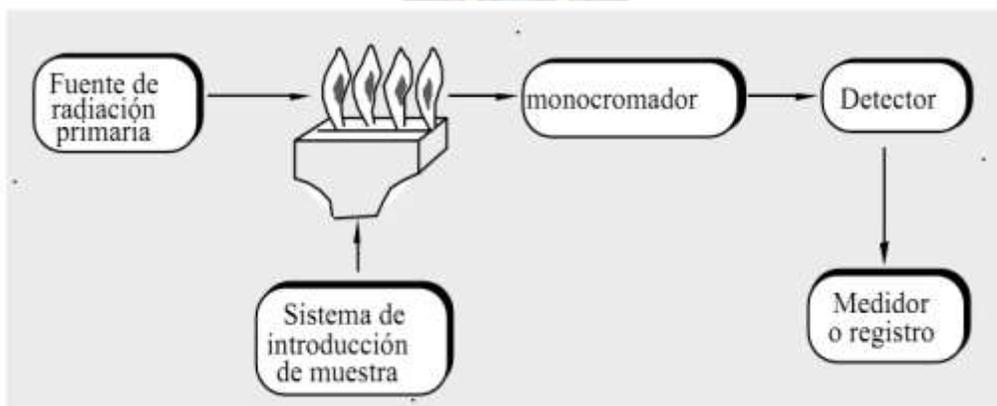


FIGURA 3. Componentes básicos de espectrómetros de absorción atómica

2.1.2 Origen de los espectros de absorción atómica

El espectro de absorción atómica de muchos elementos se origina por transiciones electrónicas desde el estado fundamental a estados excitados. En la figuras 4, 5 y 6. Se muestra un diagrama simplificado de los niveles de energía para el sodio y para el potasio. Los átomos de sodio en estado gaseoso son capaces de absorber radiaciones de longitudes de onda correspondientes a las transiciones desde el estado $3s$ a estados más elevados. Así, se observan experimentalmente picos de absorción muy nítidos a 589.0, 589.6, 330.2 y 330.3 nm. La absorción correspondiente a transiciones desde el nivel $3p$ no se detectan porque el número de átomos de sodio en el estado $3p$ es generalmente muy pequeño a la temperatura de la llama. (Slideplayer, s.f.)

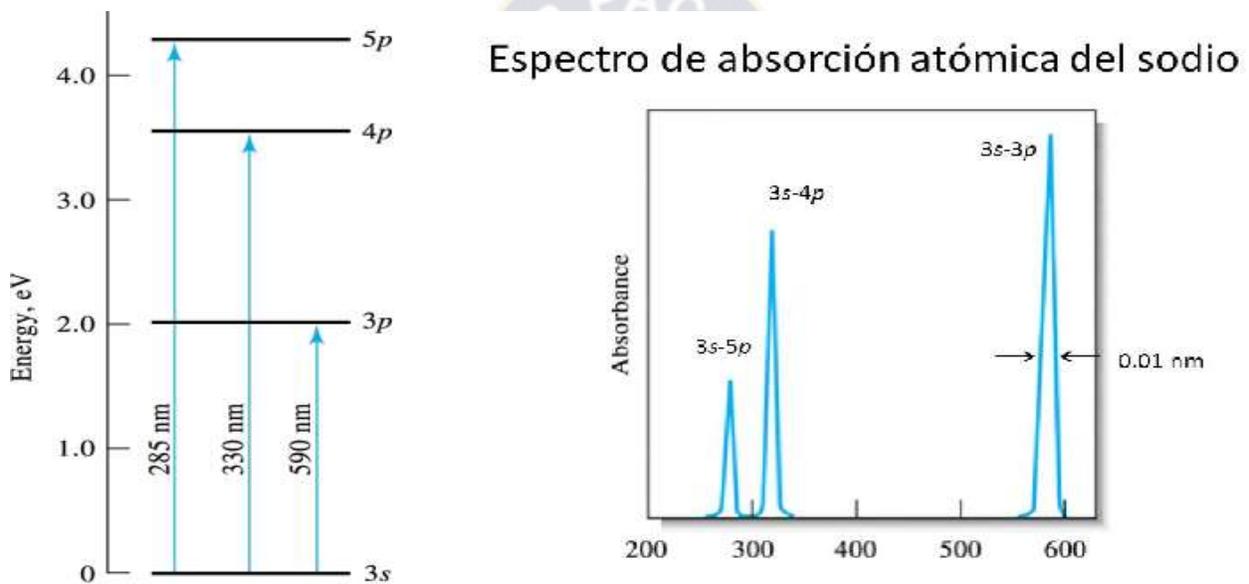


FIGURA 4. Origen del espectro de absorción atómica del sodio

Fuente (Slideplayer, s.f.)

Un espectro de absorción atómica consta preferentemente de líneas de resonancia, que se producen como consecuencia de transiciones del estado fundamental a niveles superiores. En otros elementos por su estructura electrónica más compleja o por otros motivos el número de transiciones permitidas es mucho mayor y con frecuencia un gran número de líneas de resonancia aparecen muy próximas.

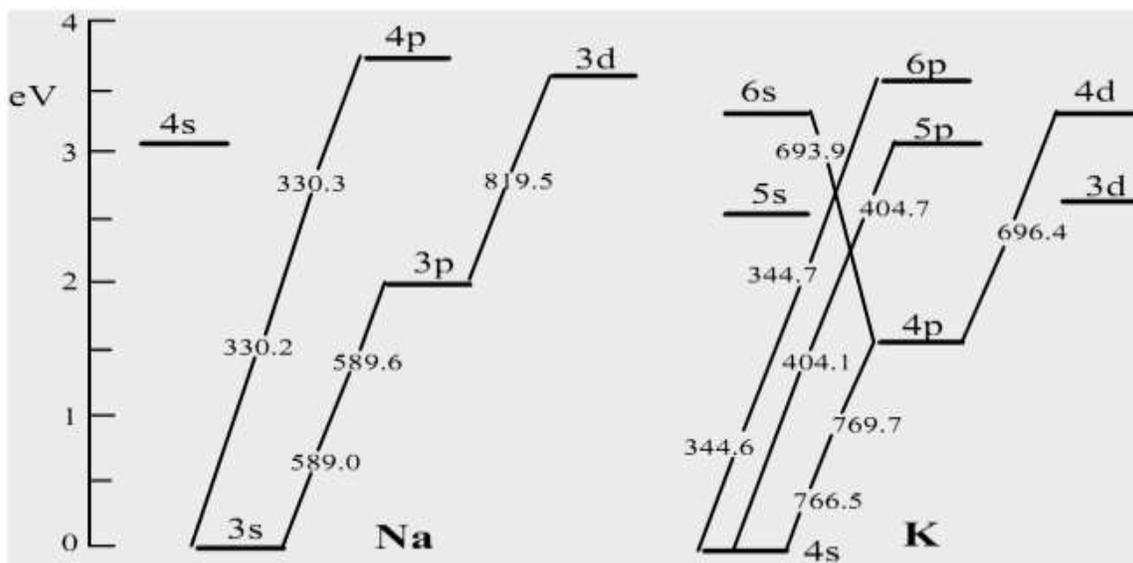


FIGURA 5. Diagrama de niveles de energía para el sodio y potasio

Fuente (OCW Usal)

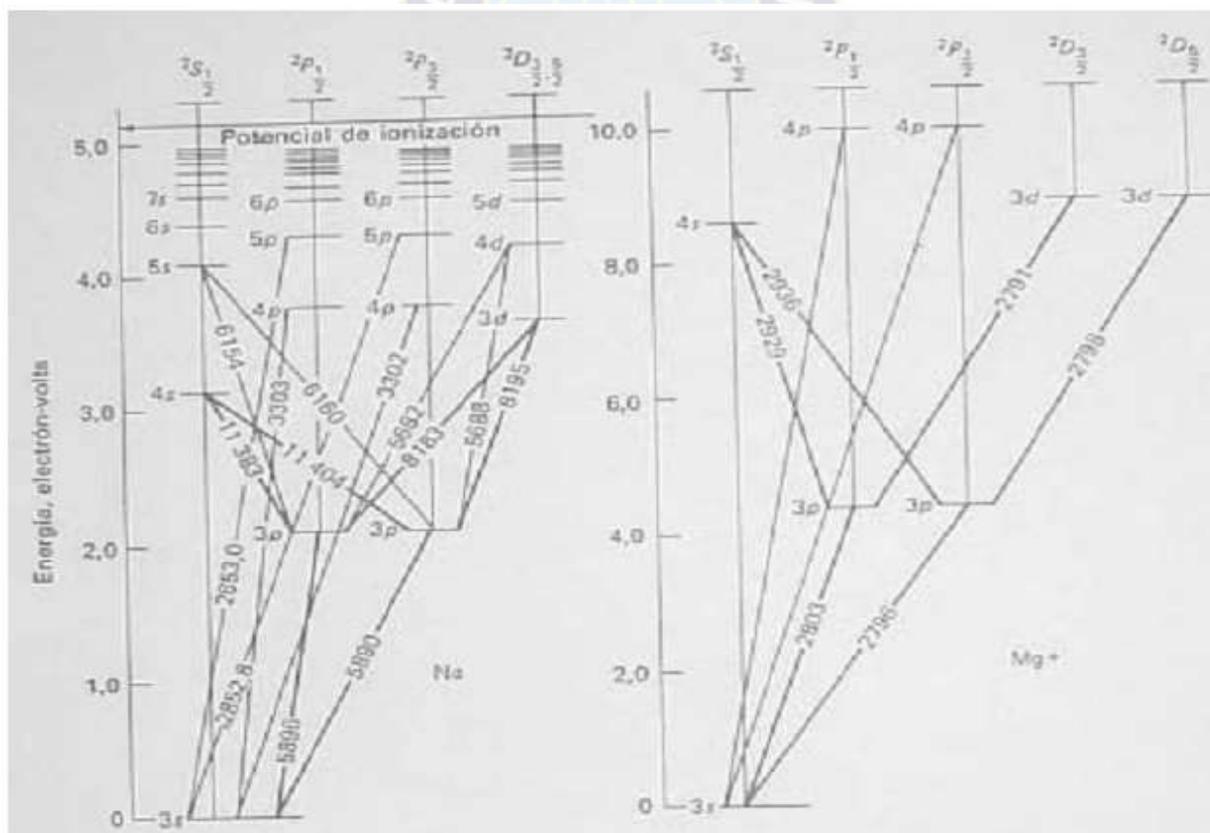


FIGURA 6. Diagrama de niveles de energía para el Magnesio

Fuente (bitstream, s.f.)

2.1.2 Etapas del proceso de atomización

Las etapas que deben seguir los átomos del analito desde la disolución inicial hasta llegar a transformarse en vapor atómico son comunes para todos los métodos que utilizan llama. En la figura 7. Se han representado esquemáticamente los más significativos y que se comentan a continuación. (OCW Usal)

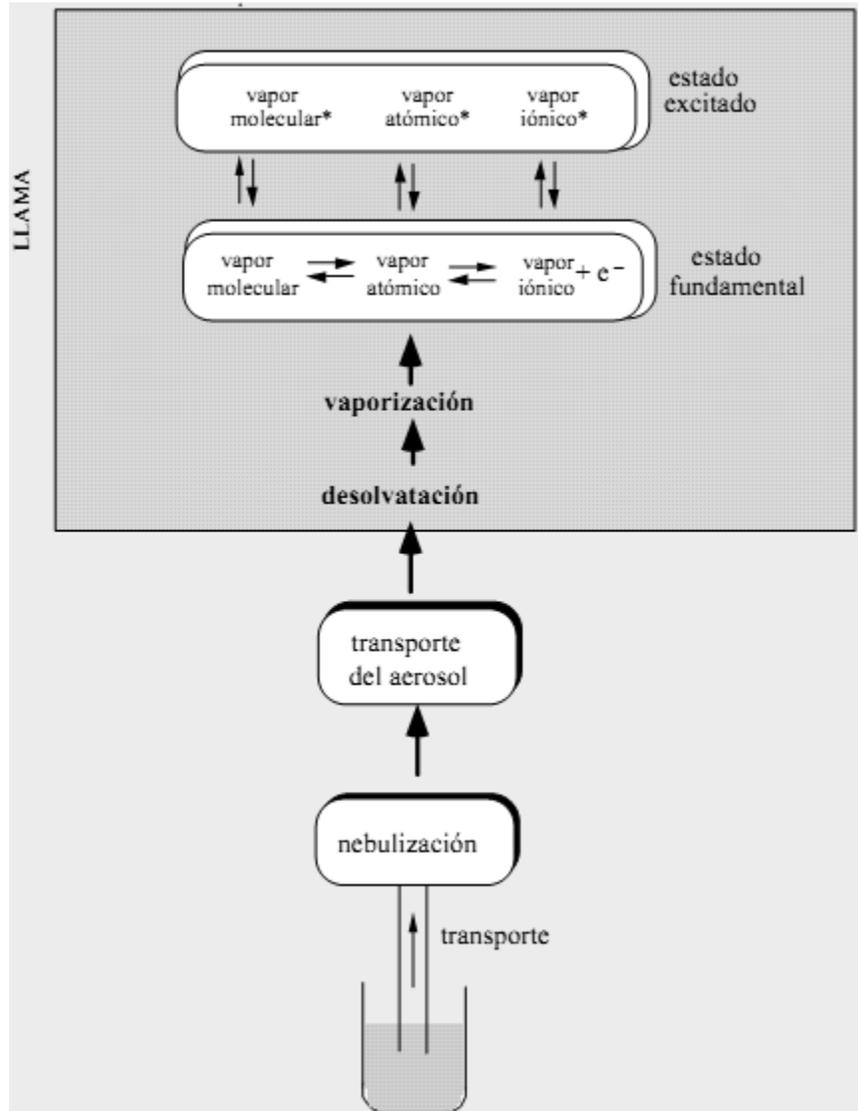


FIGURA 7. Etapas del proceso de atomización

Fuente: (OCW Usal)

2.1.2.1 Transporte de la muestra

El transporte de la muestra, que debe estar en disolución, hasta la cámara de nebulización suele hacerse a través de un pequeño tubo de plástico. El movimiento de la disolución se produce generalmente por aspiración debido al efecto Venturi, si bien, pueden utilizarse bombas peristálticas, o incluso jeringas que inyecten la muestra en el nebulizador. En cualquier caso, es necesario trabajar en condiciones de velocidad idénticas en la muestra y en los patrones. (OCW Usal)

Cuando el transporte se realiza aspirando la muestra, la reproducibilidad se consigue controlando rigurosamente el flujo de oxidante. Asimismo, las características físicas de las muestra y de los patrones, tales como viscosidad, tensión superficial, etc. deben ser idénticas, por lo cual en ambos hay que utilizar el mismo disolvente. Por otra parte, partículas de polvo y disoluciones turbias dificultan la reproducibilidad en el transporte.

2.1.2.2 Nebulización

Consiste en la conversión de la disolución en una niebla muy fina o aerosol. Un tipo muy común de nebulizador se muestra en la figura 8.a., donde la muestra se aspira a través de un tubo capilar por efecto Venturi. Debido a la gran velocidad del gas en el extremo del capilar, el líquido se dispersa en gotitas muy finas. Casi siempre, el gas que se utiliza para este proceso es el oxidante, y a continuación el aerosol formado se mezcla con el combustible.

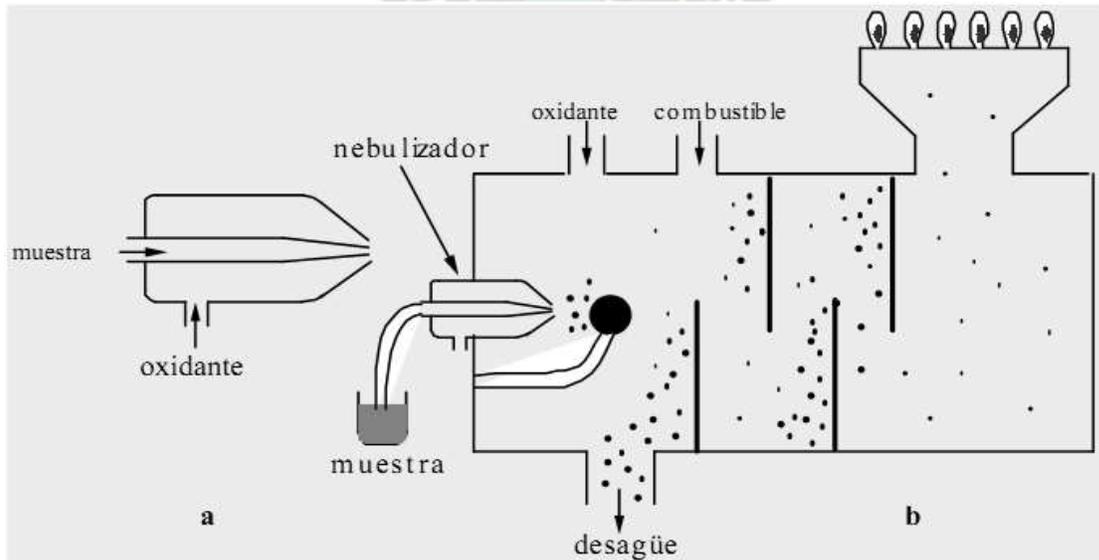


FIGURA 8. Nebulización de la muestra

2.1.2.3 Nebulizador

Transporte del aerosol. Esta etapa tiene como finalidad asegurar que solamente lleguen hasta la llama las gotitas de tamaño adecuado. Esto se consigue mediante bolas de impacto, tabiques deflectores, etc, con los que se pretende eliminar las gotitas de mayor tamaño producidas en la nebulización (figura 8.B.). (OCW Usal)

2.1.2.4 Desolvatación

Lo primero que ocurre cuando el aerosol se pone en contacto con la llama es la desolvatación, esto es, la eliminación del agua y otros disolventes para formar pequeñas partículas de sal seca. La velocidad de evaporación depende de la velocidad de transferencia de calor desde el ambiente de la llama hasta la gotita de aerosol, y, considerando que esta transferencia de calor tiene lugar por conducción. (OCW Usal)

2.1.2.5 Vaporización

Esta etapa consiste en la transformación de partículas de sal sólidas o fundidas en vapor. Es una etapa bastante crítica en los métodos que utilizan llama y depende de la composición química del analito, del tamaño de las partículas y de la temperatura de la llama. Las sales que son sublimables o con bajo punto de ebullición se vaporizan fácilmente, mientras que aquellas que se descomponen en la llama para dar óxidos estables, tales como magnesio, aluminio o calcio, no se vaporizan completamente a las temperaturas de las llamas ordinarias. (OCW Usal)

Por lo que respecta a la temperatura y composición de los gases de la llama, puede indicarse lo siguiente: la formación de óxidos metálicos no volátiles se favorece al trabajar con llamas estequiométricas o cuando se opera con exceso de oxidante. Las llamas reductoras facilitan la reducción de las partículas de óxido hasta átomos libres o especies más volátiles.

La velocidad del proceso de vaporización puede aumentarse por:

- * Disminución de la concentración (del analito o de la matriz).
- * Formación de derivados volátiles del analito.
- * Formación de un aerosol constituido por partículas muy pequeñas.
- * Disminución de la velocidad de aspiración.
- * Empleo de llamas con altas temperaturas.
- * Utilización de llamas reductoras.

2.1.3 Tipos de interferencia en absorción atómica

Se llaman interferencias a la influencia que ejerce uno o más elementos presentes en la muestra sobre el elemento que se pretende analizar. La clasificación de los distintos tipos de interferencias se muestra a continuación: (OCW Usal)

2.1.3.1. Interferencias físicas

Efectos causados por las propiedades físicas de la muestra en disolución. Este tipo de interferencias se debe a cambios en las propiedades físicas, tales como viscosidad, densidad, tensión superficial, etc. en la disolución del analito y en los patrones, los cuales pueden afectar al proceso de nebulización y en consecuencia al número de átomos presentes en la llama.

En ocasiones se utilizan disolventes orgánicos para aumentar la eficacia de la nebulización y también la temperatura de la llama, si bien, la presencia de sustancias orgánicas origina una gran variedad de interferencias, sobre todo al aumentar la emisión de fondo de la llama y provocar fluctuaciones en su temperatura.

2.1.3.2 Interferencias espectrales

Una interferencia espectral tiene lugar cuando se produce absorción o emisión por una especie a la misma longitud de onda que el analito, o a una longitud de onda tan próxima que el monocromador no puede separar ambas señales. En general, en absorción atómica, las interferencias espectrales son poco corrientes, debido a que las líneas de la fuente son extremadamente estrechas y específicas. Sin embargo, no es cierto, como suele decirse, que la técnica está libre de este tipo de interferencias.

Así, por ejemplo tenemos, la presencia de calcio en la llama aire-acetileno origina CaOH, el cual interfiere en la determinación, donde se ha representado la banda de absorción del CaOH y la línea de resonancia del bario.

La interferencia, en este caso particular, se elimina fácilmente utilizando óxido nítrico como oxidante, en lugar de aire, ya que la mayor temperatura alcanzada hace que se descomponga el CaOH, desapareciendo, en consecuencia, su banda de absorción.

2.1.3.3 Interferencias químicas

Las interferencias químicas son aquellas en las cuales algún tipo de compuesto químico está presente, o se forma en la llama, con la consiguiente disminución de la población de

átomos libres. La causa más común de este tipo de interferencia es la formación de óxidos, hidróxidos, carburos o nitruros metálicos térmicamente estables. Estas interferencias se evitan operando con llamas más calientes, ya que el grado de disociación de estos compuestos aumenta con la temperatura.

En otras ocasiones, la interferencia se produce cuando en la muestra existen aniones o elementos que pueden formar aniones, tales como aluminio, boro, etc. Estos aniones pueden formar sales con el analito lo suficientemente estables como para disminuir la población de átomos neutros. Así, la absorbancia atómica del calcio disminuye en presencia de silicato, por formación de un silicato complejo de calcio bastante estable térmicamente (refractario). La interferencia debida a la formación de estas especies puede evitarse aumentando la temperatura, o bien empleando agentes liberadores, que son cationes que reaccionan preferentemente con la interferencia, impidiendo así su interacción con el analito.

De este modo, la interferencia del silicato en la determinación de calcio se reduce añadiendo (a la muestra y a los patrones) un exceso de iones lantano o estroncio. Estas especies hacen que se forme silicato de estroncio o de lantano, en lugar de formarse silicato de calcio.

2.1.3.4 Interferencias por ionización

Cuando la especie de interés pierde algún electrón, formando los iones correspondientes. Se produce en los elementos fácilmente ionizables, como alcalinos y alcalinotérreos. Esta interferencia se evita con la adición de un supresor de ionización, el cual es un elemento que proporciona una concentración de electrones relativamente alta, con lo que inhibe la ionización del elemento de interés.



La presencia del elemento B, fácilmente ionizable, hace que el equilibrio de ionización de M se desplace a la izquierda. A estas especies se las denomina también tampones de ionización.

2.1.3.5 Interferencias por efecto de la matriz

Debidas a la influencia que tiene el entorno que rodea a los átomos en estado fundamental que se pretende analizar.

2.1.3.6 Interferencias por absorción inespecíficas

Se presenta un aumento de la señal originado por la dispersión de las radiaciones de la lámpara.

2.2 Fundamentos de los métodos para el análisis de aniones por métodos tradicionales

Para el análisis de aniones existen métodos volumétricos y espectrofotométricos ya estandarizados el cual permite obtener resultados confiables sin embargo debe conocerse a detalle todo lo que pasa en los procesos de análisis entre estos se tiene los siguientes métodos:

2.2.1 Fundamento básico del método argentométrico para determinar Cl⁻

En una solución neutra o ligeramente alcalina, el cromato potásico puede indicar el punto final de la titulación de cloruros con nitrato de plata. Se precipita cloruro de plata cuantitativamente antes de formarse el cromato de plata rojo ladrillo. (Diaz de Santos. (1992). «Standard Methods) (ANEXO II b)

Reacciones que ocurren en el proceso de titulación de cloruros con nitrato de plata.



Blanco



Rojo ladrillo

Fuente: Diaz de Santos. (1992). «Standard Methods

2.2.2 Fundamento básico del método volumétrico para determinar CO₃²⁻ y HCO₃⁻

Este análisis se realiza por medio de una titulación volumétrica (Figura 9). Se toma una alícuota de la muestra y se agrega unas 10 gotas de fenolftaleína, si no se desarrolla color, la muestra no tiene carbonatos; si se produce una coloración rosada, se titula con ácido clorhídrico hasta la desaparición del color, determinando así la concentración de carbonatos presente en la muestra, luego se adicionan 10 gotas de naranja de metilo y se prosigue con la titulación hasta su cambio de color. (Rincon del vago, s.f.)

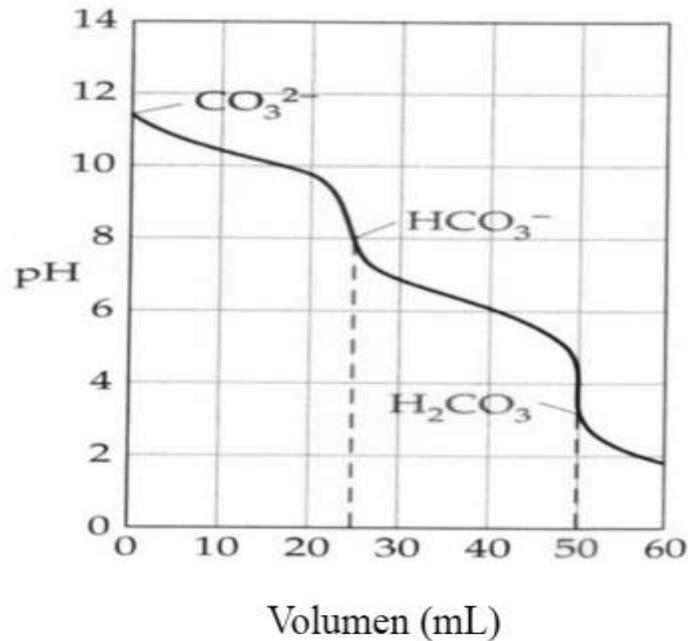


FIGURA 9. Curva de titulación de un ácido débil poliprótico con una base fuerte

Fuente: (Volumetria de neutralizacion de mezclas alcali, s.f.)

2.2.2 Fundamento básico del método turbidimétrico para determinación de SO₄²⁻

El ion sulfato (SO₄²⁻) precipita en un medio de ácido acético con cloruro de bario que forma cristales de sulfato de bario (BaSO₄) de tamaño uniforme. (Diaz de Santos. (1992). «Standard Methods) (ANEXO II c)

Lo más recomendado para medir la turbidez causada por las partículas suspendidas en un líquido es el turbidímetro para determinar la unidades nefelométricas de turbidez (NTU), este método consiste en hacer pasar un rayo de luz a través de la muestra, se mide la luz reflejada por las partículas en un Angulo de 90° con respecto al rayo incidente y se determina la concentración de las muestras por comparación de la lectura con una curva patrón. (QUIMINET, s.f.)



Fuente: Diaz de Santos. (1992). «Standard Methods

2.2.3 Fundamento básico del método de la curcumina para la determinación de boratos

Cuando una muestra que contiene boro se acidifica y evapora en presencia de curcumina, se forma un producto rojo denominado rosocianina. Ésta se diluye en un disolvente adecuado y se compara el color rojo, visual o fotométricamente, con ciertos estándares. (Díaz de Santos. (1992). «Standard Methods) (ANEXO II a)

En la investigación cualitativa de iones borato en la Química Analítica, se tiene un ejemplo, es realizado por el método de la curcumina, esto consiste en el uso de solución alcohólica de curcumina (naranja) y el analito es acidificado con el ácido clorhídrico. La presencia de la intensa coloración roja indica la formación del rosocianina que se define como un compuesto entre el boro y dos equivalentes de curcumina, como mostrado en la figura 10. (Sueth-Santiago, 2015).

La unión de los giros de cargas formados la molécula del rosocianina (Color Rojo) sumamente cromofórica (Figura 10), lo que hace éste sea un método el colorímetro bastante sensible para el descubrimiento de los boratos en la solución. La presencia de los átomos de oxígeno en una distancia apropiada esta configura como un potencial ligante bidentado para otros metales. (Sueth-Santiago, 2015).

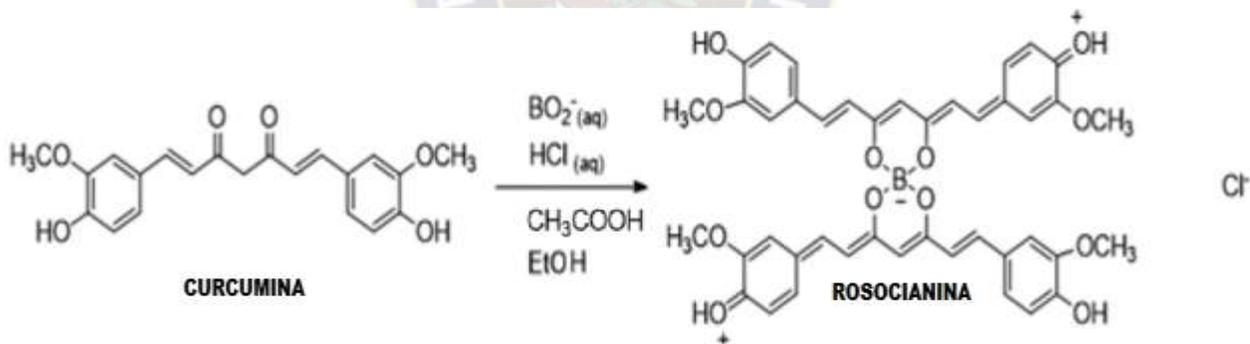


FIGURA 10. Reacción colorimétrica de la curcumina con los boratos en solución

Fuente: (Sueth-Santiago, 2015)

2.3 Cálculo del balance iónico

El balance iónico es el cálculo que sirve para apreciar la validez del análisis; mientras la diferencia entre cationes y aniones sea más cercana a cero, más garantizados los resultados. En una solución en equilibrio el número de equivalentes gramo de cationes es igual al número de equivalentes gramo de aniones. Para realizar el cálculo del balance iónico las concentraciones de los elementos que intervienen se expresan en moles de

elemento respecto a Kg de sal (mol/Kg), estos se multiplican por la carga iónica correspondiente y se realiza la sumatoria.

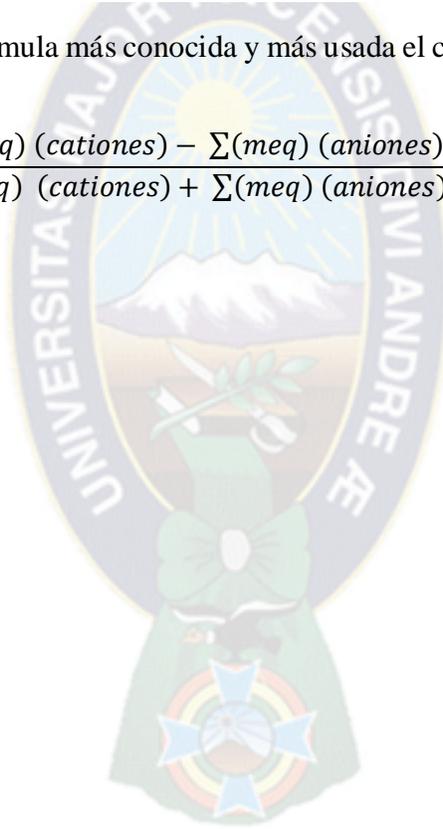
El máximo error admisible considerado es de 10 % en los resultados del balance iónico.

Una desproporción relativamente grande entre cationes y aniones no necesariamente implica un conjunto de resultados de dudosa calidad. En algunos casos el desajuste puede estar indicando la presencia de ion no analizado. Calculando el error del balance iónico en función a (mol/Kg) y carga electrónica de los elementos. (CHUQUIMIA, 2012)

$$BI = \frac{|\sum(\text{mol/Kg}_{\text{sal}}) * \text{carga} (\text{cationes}) - \sum(\text{mol/Kg}_{\text{sal}}) * \text{carga} (\text{aniones})|}{\sum(\text{mol/Kg}_{\text{sal}}) * \text{carga} (\text{cationes}) + \sum(\text{mol/Kg}_{\text{sal}}) * \text{carga} (\text{aniones})}$$

Sin embargo existe otra fórmula más conocida y más usada el cual se escribe de la siguiente forma.

$$BI = \frac{|\sum(\text{meq}) (\text{cationes}) - \sum(\text{meq}) (\text{aniones})|}{\sum(\text{meq}) (\text{cationes}) + \sum(\text{meq}) (\text{aniones})} * 100 = \%$$



CAPITULO 3 – METODOLOGIA

3.1 Características de la salmuera residual

La muestra de salmuera residual viene de las plantas piloto de Carbonato de litio y Cloruro de potasio de Llipi. Cerca de la desembocadura del Río Grande, donde actualmente se ubica. Después de las cuatro etapas que comprende los procesos de evaporación y se generan grandes cantidades de salmuera residual el cual ya no se le da utilidad sino más bien se devuelve a salar y sus concentraciones se muestran en la tabla 5.

Tabla 5: Componentes de la salmuera residual en g/L

Li ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	B	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
5,09	118,3	0,16	2,72	0,74	6,24	339,4	36,63

Fuente: Laboratorio Químico de YLB.

La relación molar con respecto al catión mayoritario (Mg⁺²) de los cationes Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca⁺², tenemos:

$$\text{Mg/Li} = 23,3 \quad \text{Mg/Ca} = 739,4 \quad \text{Mg/Na} = 43,5 \quad \text{Mg/K} = 159,9$$

Como se puede observar en la tabla 5 en la cual se muestra las concentraciones en g/L que fueron determinadas tanto de cationes y aniones que componen la salmuera residual, analizadas en el laboratorio de la YLB con apoyo de Ing. Fausto Balderrama, esta nos da la idea acerca de las posibles concentraciones que existe en la salmuera residual, esto servirá como referencia para el presente trabajo.

3.2 Características de la salmuera sintética

Teniendo en cuenta como referencia de las concentraciones de la tabla 5, son demasiado altas se trata de preparar una muestra de salmuera sintética que pueda aproximarse a las mismas concentraciones expresadas en g/L y también tomando en cuenta la relación molar que existe entre ellos.

3.2.1 Características de las sales precursoras

Se tiene como primer paso la selección de sales precursoras tanto de los 5 cationes y como complemento para aniones, teniendo en cuenta la relación de molar con respecto al catión mayoritario que en este caso es el Mg en la muestra real, entre las sales que se utilizaron se muestran en la tabla 6.

Tabla 6: Sales P.A. precursoras utilizadas en la preparación de la salmuera sintética

Precursor	LiCl	MgSO ₄ ·7H ₂ O	CaCl ₂ ·2H ₂ O	NaCl	KCl	H ₃ BO ₃	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Pureza	99,9 %	99,5 %	99 %	99,5 %	99 %	99,5	99	99,5
Masa (g)	0,2284	8,0056	0,0929	0,1041	0,0881	0,2419	0,326	1,803

También se puede observar los datos de las masas pesadas de las sales precursoras de cationes (Mg²⁺ Li⁺, Na⁺, K⁺ y Ca⁺²) y la masa para los aniones como Cl⁻ y SO₄²⁻ los aportan cada una de las anteriores excepto el H₃BO₃ que en este caso se cambió la nomenclatura de (B) a (BO₂⁻) porque el boro en solución en las salmueras esta en forma de (BO₂⁻) boratos.

Una vez pesadas las masas de cada una de las sales precursoras tanto de cationes y aniones se realizó el cálculo de las concentraciones teóricas tanto de cationes y aniones para la salmuera sintética (Tabla 7), tomando en cuenta las purzas de cada una de las sales para un volumen final de 250 mL por lo cual tenemos las siguientes concentraciones expresadas en unidades de mg/L y g/L. (ANEXO III)

Tabla 7: Concentraciones teóricas presentes en la salmuera sintética

Ion	Li ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	BO ₂ ⁻	Cl ⁻	SO ₄
mg/L	149,58	3142	100,30	163,81	184,82	666,56	1303	7211,96
g/L	0,1496	3,142	0,100	0,164	0,185	0,667	1,303	7,212

La relación molar con respecto al Mg⁺² de los cationes Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca⁺², no fueron similares a la muestra de salmuera residual por el simple hecho de que se requiere elevadas cantidades de masas para la preparación del material de referencia sintético, sin embargo se tomó como prioridad la relación que existe en la de Mg/Li al ser estos los cationes mayoritarios y los de mayor interés en la cual tenemos las siguientes relaciones:

$$\text{Mg/Li} = 21,3 \quad \text{Mg/Ca} = 31,4 \quad \text{Mg/Na} = 19,2 \quad \text{Mg/K} = 17,0$$

Esta relación de concentraciones representa que por cada 1 mol de Li existen 20 moles de Mg⁺², por cada 1 mol de Ca⁺² existen 50 moles de Mg⁺² y así con los demás cationes

reportados anteriormente, similares a la muestra de salmuera residual utilizada en este trabajo en el cual se tiene: en consistencia a referencia en la tabla 5.

3.3 Metodología para la preparación de las curvas de calibración para cationes

En esta parte se muestra toda la técnica que corresponde a la preparación de las curvas de calibración y los rangos específicos de trabajo para cada elemento.

3.3.1 Rangos lineales de las curvas de calibración de cationes

Según el manual del equipo de Absorción Atómica AAnalys 200 se tiene los siguientes rangos lineales y sus respectivas longitudes de onda (Tabla 8) también (ANEXO I).

Tabla 8: Rangos lineales para las curvas de calibración

Ion	Long. onda	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Li	670,8 nm	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Na	589 nm	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
K	768,5 nm	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Ca	422,7	1	2	3	4	5
Mg	285,2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Teniendo en cuenta estas condiciones que requiere el equipo de absorción atómica se procedió a la preparación de las curvas de calibración de cada catión tomando en cuenta las condiciones óptimas y necesarias para cada catión el cual se muestran a continuación:

3.2.2 Condiciones para la preparación de la curva de patrón del litio

Tabla 9: Preparación de la curva patrón del Litio

Nro de Estándares	Blanco	1	2	3	4	5
Li] en (ppm)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
mL de sol 10 ppm de litio	0	5	10	15	20	25
mL de H ₂ O Desionizada	100	95	90	85	80	75
Vol. Total mL	100	100	100	100	100	100

3.2.3 Condiciones para la preparación de la curva de patrón del sodio

Tabla 10: Preparación de la curva patrón del sodio

Nro de Estándares	Blanco	1	2	3	4	5
[Na] (ppm)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
mL de sol. 10 ppm de [Na]	0	2	4	6	8	10
mL de CsCl 10000 ppm	2	2	2	2	2	2
HNO ₃ 1% + H ₂ O _a	98	96	94	92	90	88
Vol. Total	100	100	100	100	100	100

3.2.4 Condiciones para la preparación de la curva de patrón del potasio

Tabla 11: Preparación de la curva patrón del potasio

Nro de Estándares	Blanco	1	2	3	4	5
[K] (ppm)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
mL de sol. 10 ppm de K	0	2	4	6	8	10
mL de CsCl 10000 ppm	2	2	2	2	2	2
mL de H ₂ O Desionizada	98	96	94	92	90	88
Vol. Total	100	100	100	100	100	100

3.2.5 Condiciones para la preparación de la curva de patrón del calcio

Tabla 12: Preparación de la curva patrón del calcio

Nro de Estándares	Blanco	1	2	3	4	5
[Ca] (ppm)	0	1	2	3	4	5
mL de sol. 20 ppm de [Ca]	0	5	10	15	20	25
mL de SrCl ₂ 10000 ppm	5	5	5	5	5	5
HNO ₃ 1% + H ₂ O _a	95	90	85	80	75	88
Vol. Total mL	100	100	100	100	100	100

3.2.6 Condiciones para la preparación de la curva de patrón del magnesio

Tabla 13: Preparación de la curva patrón del magnesio

Nro de Estándares	Blanco	1	2	3	4	5
[Mg] (ppm)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
mL de sol. 10 ppm de [Mg]	0	1	2	3	4	5
mL de SrCl ₂ 10000 ppm	5	5	5	5	5	5
HNO ₃ 1% + H ₂ O _d	95	94	93	92	91	90
Vol. Total mL	100	100	100	100	100	100

Se debe aclarar que para la preparación de cada una de las curvas (Tablas 9, 10, 11, 12 y 13) se utilizó soluciones estándar certificados de 1000 ppm de marca Perkin Elmer de cada catión y de este se prepara para cada caso una solución madre de 10 ppm y de ella tomar las alícuotas correspondientes para cada punto de la curva incluyendo la preparación del blanco.

3.4 Metodología para el análisis de aniones

En esta parte se muestra la parte metodológica correspondiente a la estandarización de los métodos volumétricos y la metodología para la preparación de las curvas de calibración para algunos aniones.

Presencia de aniones mayoritarios en una muestra de salmuera residual tabla 14

Tabla 14: Presencia de aniones en las muestras de salmueras

Determinación de la presencia de aniones				
Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ²⁻	SO ₃ ²⁻	BO ₂ ⁻

3.4.1 Estandarización del método argentométrico para determinación de Cl⁻

a) Metodología experimental

- **Solución indicadora de cromato potásico:** Se disolvió 5 g de K₂CrO₄ en un poco de agua destilada. Añadió la solución de AgNO₃ hasta que se forme un claro precipitado rojo. Se dejó reposar 12 horas, se filtró y diluyó a 100 mL con agua destilada.
- **Titulante de nitrato de plata patrón, 0,0141M:** Se disolvió 2,395 g de AgNO₃ en agua destilada y dilúyase a 1.000 mL. Se estandarizó frente a NaCl.

- **Cloruro de sodio patrón:** Se pesó aproximadamente 300,0 mg de NaCl p.a. (secado a 140 °C) por doce veces (Tabla 15).

Tabla 15: Numero de réplicas para la estandarización del AgNO₃ con NaCl

Replicas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
NaCl (g)	0,0127	0,0118	0,0142	0,0126	0,0152	0,0122	0,0104	0,0124	0,0126	0,0104	0,011	0,0124
AgNO ₃ (mL)	15,15	13,75	17,5	14,8	18,45	16,8	11,75	14,5	14,5	12,45	14,4	14,65

- **Preparación de la muestra:** Se trasvasó a doce Erlenmeyers las masas pesadas de NaCl y se disolvió con 10 mL de agua destilada.
- **Titulación:** Se tituló directamente las muestras con pH entre 7 y 10. Añadiéndose 1,0 mL de solución indicadora de K₂CrO₄. Titular con AgNO₃ patrón hasta un punto final amarillo rosado por doce veces.

b) Materiales

- 3 Matraz Erlenmeyer
- Balon aforado de 100 y 250 mL
- Pipetas de 1, 5 y 10 mL
- Bureta de 50 mL
- Vasos de precipitados de 100 y 250 mL
- Pizeta
- Soporte universal
- Pinza de bureta

Reactivos

- AgNO₃
- NaCl (p.a.)
- Solucion de K₂CrO₄
- Agua destilada

c) Análisis estadístico de la estandariza de AgNO₃ para la determinación de Cl⁻

Calculo de Intervalo de confianza

Calculo de la concentración de AgNO₃

$$\frac{0,0127g NaCl}{1000 mL} * \frac{1 mol}{1 L} * \frac{15,15 mL AgNO_3}{58,443 gNaCl} = 0,01434 mol/L NaCl$$

Resultados de las repeticiones en la estandarización Tabla 16

Tabla 16: Volúmenes y concentraciones en las repeticiones

<i>N</i>	<i>V (mL) AgNO₃</i>	<i>Con. MI</i>	<i>(M_i)²</i>
1	15,15	0,01434	2,05636E-4
2	13,75	0,01468	2,15502E-4
3	17,50	0,01388	1,92654E-4
4	14,80	0,01457	2,12285E-4
5	18,45	0,01410	1,9881E-4
6	16,80	0,01243	1,54505E-4
7	11,75	0,01515	2,29523E-4
8	14,50	0,01463	2,14037E-4
9	14,50	0,01487	2,21117E-4
10	12,45	0,01429	2,04204E-4
11	14,40	0,01307	1,70825E-4
12	14,65	0,01448	2,0967E-4
Sumatoria	14,892	0,17052	2,01924E-4

Calculo de la concentración media y estimación de la desviación estándar:

$$\bar{M} = \frac{0,17052}{12} = 0,01421$$

$$S_M = \sqrt{\frac{0,01421 - \frac{(0,17052)^2}{12}}{12 - 1}} = 0,00012$$

Con $V = n - 1 = 12 - 1 = 11$ grados de libertad $t_{\frac{\alpha}{2}} = t_{0,025} = 4,303$ finalmente el intervalo de confianza resulta:

$$M = \left[0,001421 \pm (4,303) \frac{0,00012}{\sqrt{12}} \right] M$$

$$M = [0,01421 \pm 0,0004] M$$

Prueba de hipótesis

De acuerdo a lo anterior el volumen de referencia es $v = 14.5$ mL, (Valor verdadero), el procedimiento de la prueba de hipótesis (Tabla 17).

Tabla 17: Sumatoria de los volúmenes gastados en la estandarización

<i>N</i>	<i>V (mL) AgNO₃</i>	<i>(V)²</i>
1	15,15	229,52
2	13,75	189,06
3	17,50	306,25
4	14,80	219,04
5	18,45	340,40
6	16,80	282,24
7	11,75	138,06
8	14,50	210,25
9	14,50	210,25
10	12,45	155,00
11	14,40	207,36
12	14,65	214,62
Sumatoria	178,70	221,78

Calculo del volumen medio y estimación de la desviación estándar:

$$\bar{v} = \frac{178,70}{12} = 14,89$$

$$S_v = \sqrt{\frac{354,26 - \frac{(32,6)^2}{12}}{12 - 1}} = 0,44$$

1. Hipótesis unilateral

$$H_0 : \bar{V} = V$$

$$H_1 : \bar{V} > V$$

2. Selección del estadístico (95 %)

$$t_{calc} = \frac{[\bar{V} - V]}{S_v / \sqrt{n}}$$

3. Calculo estadístico

$$t_{calc} = \frac{[10,87 - 10]}{0,44 / \sqrt{12}} = 3,43$$

4. Decisión con un nivel de confianza de 95 % ($\alpha=0,05$), el valor de crítico con $v = 12 - 1 = 11$ grados de libertad es $t_{cal} = 3,43 < t_{\alpha/2=0,025} = 4,303$ y por lo tanto la hipótesis H_0 es aceptada se puede suponer que el volumen experimental concuerda con el valor teórico.

3.4.2 Estandarización del método para determinación de CO_3^{2-} y HCO_3^- por el método volumétrico.

a) Metodología experimental

- **Carbonato de Sodio patrón:** Se pesó 4g de carbonato de sodio y aforo a 250 mL
- **Titulante de Ácido clorhídrico, 0,1 M:** Se diluyó unos 5ml de HCl 37% en agua destilada y aforo a 500 ml. Para estandarizar frente a Na_2CO_3 .
- **Titulación 1:** Se Valoró directamente las muestras de una solución de carbonato de sodio estándar. En la cual se añadió en matraz Erlenmeyer 25 mL de patrón de Na_2CO_3 y gotas de solución indicadora de Fenolftaleína, se tituló con HCl hasta un punto final violeta - incoloro.
- **Titulación 2:** Se valoró directamente las muestras de bicarbonato de sodio. en matraz Erlenmeyer de titulación 1 adicionando gotas de solución indicadora de Naranja de metilo Titúlese con HCl hasta un punto final amarillo - naranja.

c) Materiales

-3 Matraz Erlenmeyer
-Balón aforado de 100 y 250 mL
-Pipetas de 1, 5 y 10 mL
-Bureta de 50 mL
-Vasos de precipitados de 100 y 250 mL
-Pizeta
-Soporte universal
-Pinza de bureta

Reactivos

- HCl 37 %₃
- Na_2CO_3 (p.a.)
- Solución de Fenolftaleína
- Solución de Naranja de metilo
- Agua destilada

d) Análisis estadístico de la estandariza de HCl para la determinación de CO_3^{2-} y HCO_3^-

Calculo de Intervalo de confianza

Calculo de la concentración de Na_2CO_3

$$\frac{2,6584 \text{ Na}_2\text{CO}_3}{0,25 \text{ L}} * \frac{99,0\text{gNa}_2\text{CO}_3}{100,0\text{gNa}_2\text{CO}_3} * \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{105,99\text{gNa}_2\text{CO}_3} = 0,099 \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3$$

Calculo de la concentración de HCl

$$0,099 \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3 * \frac{4,3 \text{ mL HCl}}{5 \text{ mL Na}_2\text{CO}_3} = 0,085 \text{ mol/L HCl}$$

Resultados de las repeticiones en la estandarización

Tabla 18: Resultados de las repeticiones en la estandarización del HCl

<i>N</i>	<i>V (mL) HCl</i>	<i>Con. Ml</i>	<i>(M_i)²</i>
1	4,3	0,085	0,00723
2	4,2	0,0832	0,00692
3	4,3	0,085	0,00723
Sumatoria		0,2532	0,02138

Calculo de la concentración media y estimación de la desviación estándar:

$$\bar{M} = \frac{0,2532}{3} = 0,0844$$

$$S_M = \sqrt{\frac{0,02138 - \frac{(0,2532)^2}{3}}{3 - 1}} = 0,0022$$

Con $V = n - 1 = 3 - 1 = 2$ grados de libertad $t_{\frac{\alpha}{2}} = t_{0,05} = 4,303$ finalmente el intervalo de confianza resulta:

$$M = \left[0,0844 \pm (4,303) \frac{0,018}{\sqrt{3}} \right] M$$

$$M = [0,0832 \pm 0,0055] M$$

Prueba de hipótesis

De acuerdo a lo anterior el volumen de referencia es $v = 5 \text{ mL}$, (Valor verdadero), el procedimiento de la prueba de hipótesis.

<i>n</i>	<i>V (mL) HCl</i>	<i>(V)²</i>
1	4,3	18,49
2	4,2	17,64
3	4,3	18,49
Sumatoria	12,8	54,62

Calculo del volumen medio y estimación de la desviación estándar:

$$\bar{v} = \frac{12,8}{3} = 4,27$$

$$S_v = \sqrt{\frac{54,62 - \frac{(12,8)^2}{3}}{3 - 1}} = 0,071$$

1. Hipótesis unilateral

$$H_0: \bar{V} = V$$

$$H_1: \bar{V} \neq V$$

2. Selección del estadístico (95%)

$$t_{calc} = \frac{[\bar{V} - V]}{S_v / \sqrt{n}}$$

3. Calculo estadístico

$$t_{calc} = \frac{[4,27 - 5]}{0,071 / \sqrt{3}} = 3,70$$

Decisión con un nivel de confianza de 95 % ($\alpha=0,05$), el valor de $t_{crítico}$ con $v = n - 1 = 3 - 1 = 2$ grados de libertad es $t_{cal} = 3.70 < t_{\alpha/2=0,025} = 4,303$ y por lo tanto la hipótesis H_0 es aceptada se puede suponer que el volumen experimental concuerda con el valor teórico.

3.4.3 Estandarización del método turbidimétrico para determinación de SO_3^{2-}

a) Metodología experimental

- **Solución tampón** (requerida): Disolver 30 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 5 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$; 1,0 g KNO_3 ; 0,111 g de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , y 20 mL de ácido acético (99 por 100), en 500 mL de agua destilada, completando a 1.000 mL.
- **Cloruro de bario, $BaCl_2$** , en cristales. Prepara una solución de cloruro de bario 10 %
- **Solución patrón de sulfato**: Disolver 0,1479 g Na_2SO_4 anhidro en agua destilada y Dilúyase a 1.000 mL.

- **Preparación de la curva de calibración:** Calcular la concentración de SO_4^{2-} para cada uno de los patrones, sometiendo los patrones de SO_4^{2-} al espectrofotómetro a 650 mn. Cada patrón debe contener los siguientes reactivos Tabla 19 y todo se lleva a un volumen final de 25 mL, luego de una agitación por 5 min para su homogenización de la turbidez.

Tabla 19: Condiciones para la preparación de la curva de calibración de SO_4^{2-}

Nro. de estándares	Blanco	1	2	3	4	5
$[\text{SO}_4^{2-}]$ (ppm)	0	4	8	12	16	20
mL de sol. Tampón	3	3	3	3	3	3
mL patrón SO_4^{2-} 100 ppm	0	1	2	3	4	5
mL de Sol. BaCl_2 10%	5	5	5	5	5	5
mL de H_2O_d	17	16	15	14	13	12
Vol. Total mL	25	25	25	25	25	25

c) Materiales

- Matraz aforado de 100 y 250 mL
- Pipetas de 1, 5 y 10 mL
- Bureta de 50 mL
- Vasos de precipitados de 100 y 250 mL
- Pizeta

Reactivos

- BaCl_2 (p.a.)
- Agua destilada
- Na_2SO_3 (p.a)

Equipo

- Espectrofotómetro.

3.4.4 Estandarización del método de la curcumina para determinación de boratos

a) Metodología experimental

- **Solución madre de boro:** Se disolvió aproximadamente 500 mg de ácido bórico anhidro, H_3BO_3 en agua destilada y diluir a 100 mL. Dado que H_3BO_3 pierde peso al secarlo a 105 °C, utilizando un reactivo que cumpla las especificaciones.
- **Reactivo de curcumina:** Se disolvió 400 mg de curcumina finamente pulverizada con 5,0 g de ácido oxálico en 80 ml de alcohol etílico. Y se añadió 4 mL de HCl conc, se completó a 100 ml con alcohol etílico en un matraz aforado de 250 mL (en lugar de alcohol etílico, se puede utilizar el isopropílico al 95 por 100).
- **Preparación de la curva de calibrado:** Se llevó con una micro pipeta 0 (blanco), 0,26, 0,53, 0,79 y 1,05 mL de la solución madre de 100 ppm de boratos a las placas de evaporación de la misma forma, tipo y tamaño. Se añadió agua destilada a cada estándar para completar el volumen total a 1,0 mL. Luego se añadió 2,0 mL de reactivo de curcumina a cada una y se gira suavemente para mezclar bien sus contenidos Tabla 20. Se

llevó las placas de flotación a un baño de agua ajustado a 55 ± 2 °C, y se dejó en reposo durante 80 minutos, hasta completar el secado para eliminar el HCl. Manteniéndose constante el tiempo de secado para patrones y las muestras. Tras enfriar las placas a temperatura ambiente, se añadió 10 mL de alcohol etílico 95 por 100 a cada placa y agitando suavemente con una varilla de polietileno para asegurar la completa disolución del producto coloreado de rojo.

Tabla 20: Condiciones para la preparación de la curva de calibración de [BO₂]

Estándar	Blanco	1	2	3	4
[BO ₂] (ppm)	0	0,26	0,53	0,79	1,05
mL de sol. Curcumina	1	1	1	1	1
mL de sol. patrón [BO ₂] 100 ppm	0	0,25	0,50	0,75	1
mL de Alcohol etílico	99	98,75	98,50	98,25	98,00
Vol. Total	100	100	100	100	100

- Se lavó el contenido de las placas y se llevó a un matraz aforado de 100 mL, usando alcohol etílico al 95 por 100. Completando hasta el volumen con alcohol etílico al 95 por 100 y se mezcló bien por inversión.
- Luego se hizo la lectura de las absorbancias de patrones y muestras a la longitud de onda de 540 nm, después de ajustar el blanco de reactivo a absorbancia cero. La curva de calibrado es lineal desde 0 a 1,00 ppm de boratos.

b) Materiales

- Matraces aforado de 25 ,100 y 250 mL
- Pipetas de 1, 5 y 10 mL
- Bureta de 50 mL
- Vasos de precipitados de 100 y 250 mL
- Pizeta

Reactivos

- Curcumina (p.a)
- Acido Borico (p.a.)
- Agua destilada

Equipo

- Espectrofotómetro

Como parte de la metodología para todos los análisis en cada uno de los parámetros. Se hizo por triplicado para ver que los resultados sean reproducibles y por lo tanto tener resultados confiables y también se realizó para los métodos volumétricos el tratamiento estadístico para encontrar el error y dar confiabilidad a los datos encontrados a los largo del proceso de análisis.

3.5 Metodología para el análisis de cationes en salmueras por absorción atómica

Para el análisis de los cationes en las muestras sintética y residual se tiene como referencia las siguientes concentraciones Tabla 21, el cual es la base para realizar el análisis por el método por absorción atómica.

Tabla 21: Concentración de cationes en las salmueras en g/L

Ion	Li ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Salmuera residual	5,09	118,3	0,16	2,72	0,74
Salmuera sintética	0,1496	1,825	0,100	0,164	0,185

En esta parte se muestra con claridad las condiciones óptimas para el análisis de cada catión partiendo de la muestra sintética o de la salmuera residual, considerando las respectivas diluciones en ambos casos para poder entrar en los rangos lineales que requiere el equipo a la hora de hacer las lecturas y también se consideró las réplicas por triplicado para obtener valores más confiables en cada uno de los casos al momentos de hacer las lecturas en el equipo de Absorción Atómica.

3.3.1 Metodología para el análisis del litio

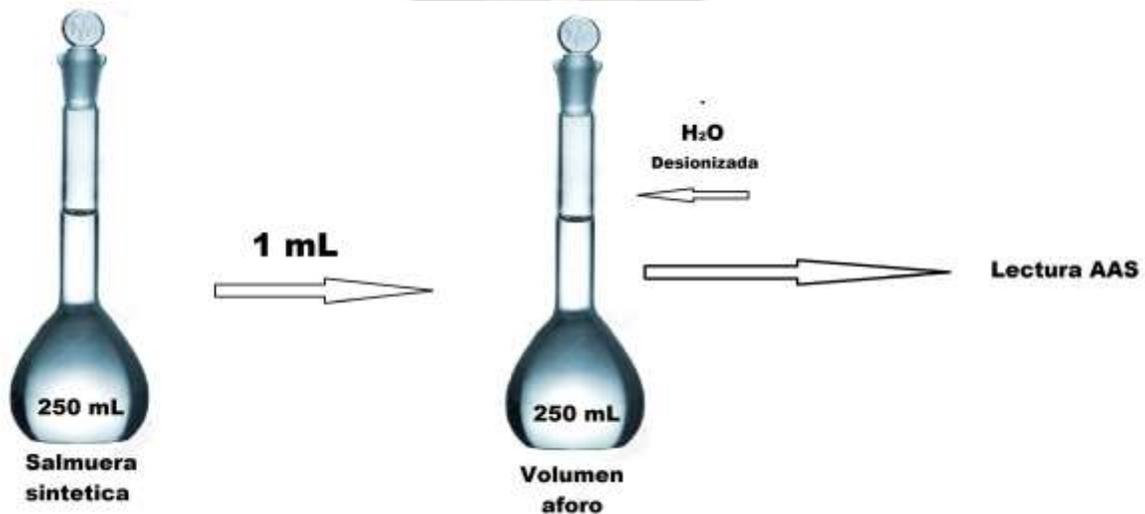


FIGURA 11. Condición para el análisis del litio

Para el caso del litio como se muestra en la figura 11 no se hizo uso de una solución inhibidora, tampoco un medio ácido, solo se usa agua des ionizada para el aforo correspondiente y posterior lectura en el equipo de Absorción atómica.

Existe un pequeño número de interferencias en el caso del (Li+) que no merece la pena reseñar, pues la atomización ocurre sin ninguna interferencia. Realmente, en absorción atómica no hay interferencias, sino malas atomizaciones, las cuales podemos evitar fácilmente sin necesidad de hacer separaciones.

3.3.2 Metodología para el análisis del potasio

Para el caso del Potasio como se muestra en la figura 12 se hizo el uso de inhibidor en este caso una solución de CsCl con una concentración de (10000 ppm) con un volumen de 4 ml y se aforo con agua des ionizada y posterior lectura por Absorción atómica.

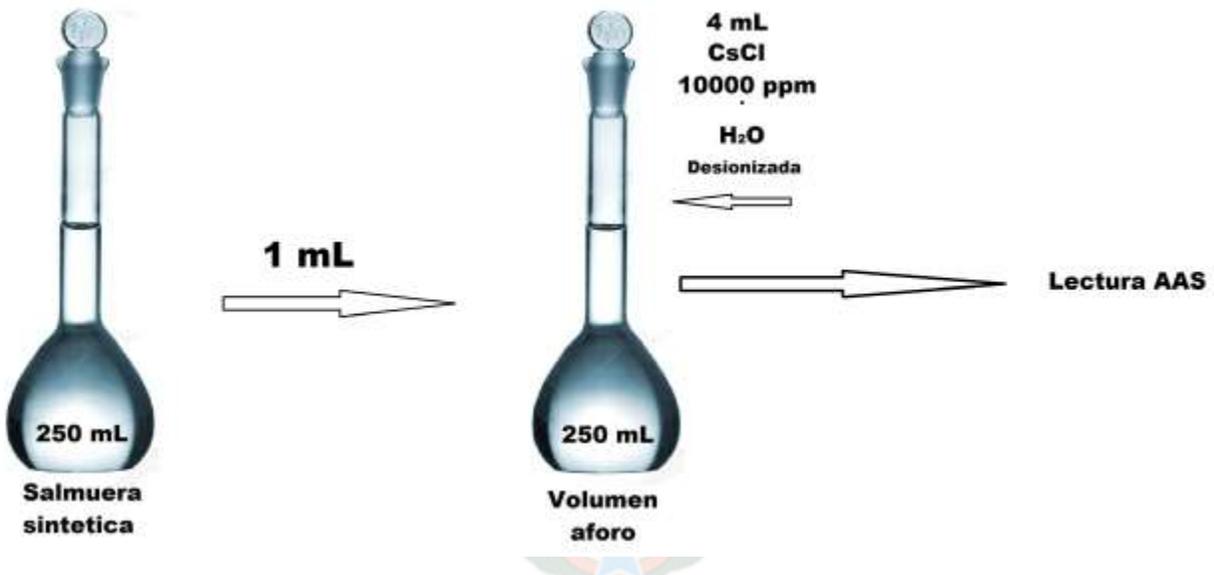


FIGURA 12. Condición para el análisis del potasio

Para la valoración de ciertos elementos (K y Na) se deben suprimir las perturbaciones debidas a la ionización de los átomos en la llama. Para eliminar las ionizaciones se recurrido al uso CsCl como tampón espectral. Para el cloruro de cesio, igualmente se ha investigado la concentración óptima (FIGURA 12).

Se han efectuado ensayos preliminares con el fin de encontrar la concentración óptima de CsCl: por concentración óptima, entendemos el contenido mínimo de CsCl que suprime

las interferencias químicas. Un exceso de CsCl hace la señal inestable; dicho de otro modo, se puede tener una precisión mediocre provocada por un elevado contenido en Cs.

3.3.3 Metodología para el análisis del sodio

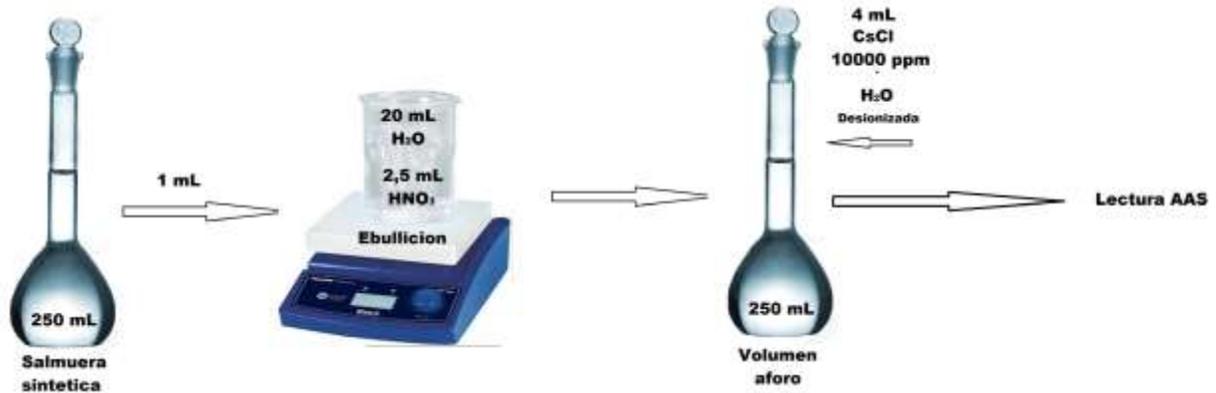


FIGURA 13. Condición para el análisis del sodio

Para el caso del Sodio como se muestra en la Figura 13 se hizo un tratamiento, que consiste en tomar 1 mL de la salmuera sintética y llevar a un vaso de precipitado más 2.5 mL de HNO₃ (Concentrado) y 20 mL de agua des ionizada y llevar a ebullición por un tiempo aproximado de 5 minutos posterior a ello se trasvaso la solución de vaso al matraz aforado añadiendo el inhibidor en este caso una solución de CsCl con una concentración de (10000 ppm) con un volumen de 4 mL y se aforo con agua des ionizada y posterior lectura por Absorción atómica.

Se puede digerir correctamente la elevada concentración para no generar un error analítico. Por lo tanto, en una primera etapa del proceso de digestión (FIGURA 13) se adiciona HNO₃ con la finalidad de digerir y solubilizar los componentes mayoritarios, como por ejemplo el MgCl₂, capaces de reaccionar y formar nitratos solubles al reaccionar con el HNO₃ (Pedersen, 1994).

Seguidamente se utilizó como en el anterior caso para la valoración de (K) para suprimir las perturbaciones debidas a la ionización de los átomos de (Na⁺) en la llama. Para eliminar las ionizaciones se ha recurrido al uso CsCl como tampón espectral. Para el cloruro de cesio, igualmente hemos investigado la concentración óptima (FIGURA 13).

Se han efectuado ensayos preliminares con el fin de encontrar la concentración óptima de CsCl: por concentración óptima, entendemos el contenido mínimo de CsCl que suprime las interferencias químicas. Un exceso de CsCl hace la señal inestable; dicho de otro modo, se puede tener una precisión mediocre provocada por un elevado contenido en Cs.

3.3.4 Metodología para el análisis del calcio



FIGURA 14. Condición para el análisis del calcio

Para el caso del Calcio como se muestra en la Figura 14 se hizo un tratamiento, que consiste en tomar 2 ml de la salmuera sintética y llevar a un vaso de precipitado más 1 mL de HNO₃ (Concentrado) y 20 mL de agua des ionizada y llevar a ebullición por un tiempo aproximado de 5 minutos posterior a ello se trasvasó la solución de vaso al matraz aforado añadiendo el inhibidor en este caso una solución de SrCl₂ con una concentración de (10000 ppm) con un volumen de 5 mL y se aforo con agua des ionizada y posterior lectura por Absorción atómica.

Se puede digerir correctamente la elevada concentración de cationes y aniones. Por lo tanto, en una primera etapa del proceso de digestión (Figura 14) se adiciona HNO₃ con la finalidad de digerir y solubilizar los componentes mayoritarios, como por ejemplo el MgCl₂, capaces de reaccionar y formar nitratos solubles al reaccionar con el HNO₃.

Para suprimir las perturbaciones debidas a la ionización de los átomos de (Ca⁺²) en la llama. Para eliminar las otras ionizaciones se ha recurrido al uso SrCl₂ como tampón espectral. Para el cloruro de Estroncio, igualmente hemos investigado la concentración óptima (FIGURA 14).

Se han efectuado ensayos preliminares con el fin de encontrar la concentración óptima de SrCl_2 : por concentración óptima, entendemos el contenido mínimo y necesario de SrCl_2 que suprime las interferencias químicas. Un exceso de SrCl_2 hace la señal inestable.

3.3.5 Metodología para el análisis del magnesio

Para el caso del Magnesio como se muestra en la (Figura 15) se hizo un tratamiento, que consiste en tomar 1 mL de la salmuera sintética y llevar a un vaso de precipitado más 2.5 mL de HNO_3 (Concentrado) y 20 mL de agua des ionizada y llevar a ebullición por un tiempo aproximado de 5 minutos posterior a ello se trasvasó la solución de vaso al matraz aforado añadiendo el inhibidor en este caso una solución de SrCl_2 con una concentración de (10000 ppm) con un volumen de 5 ml y se aforo con agua des ionizada luego se tomó 1 ml y se aforo 25 mL para luego realizar la lectura por Absorción atómica.

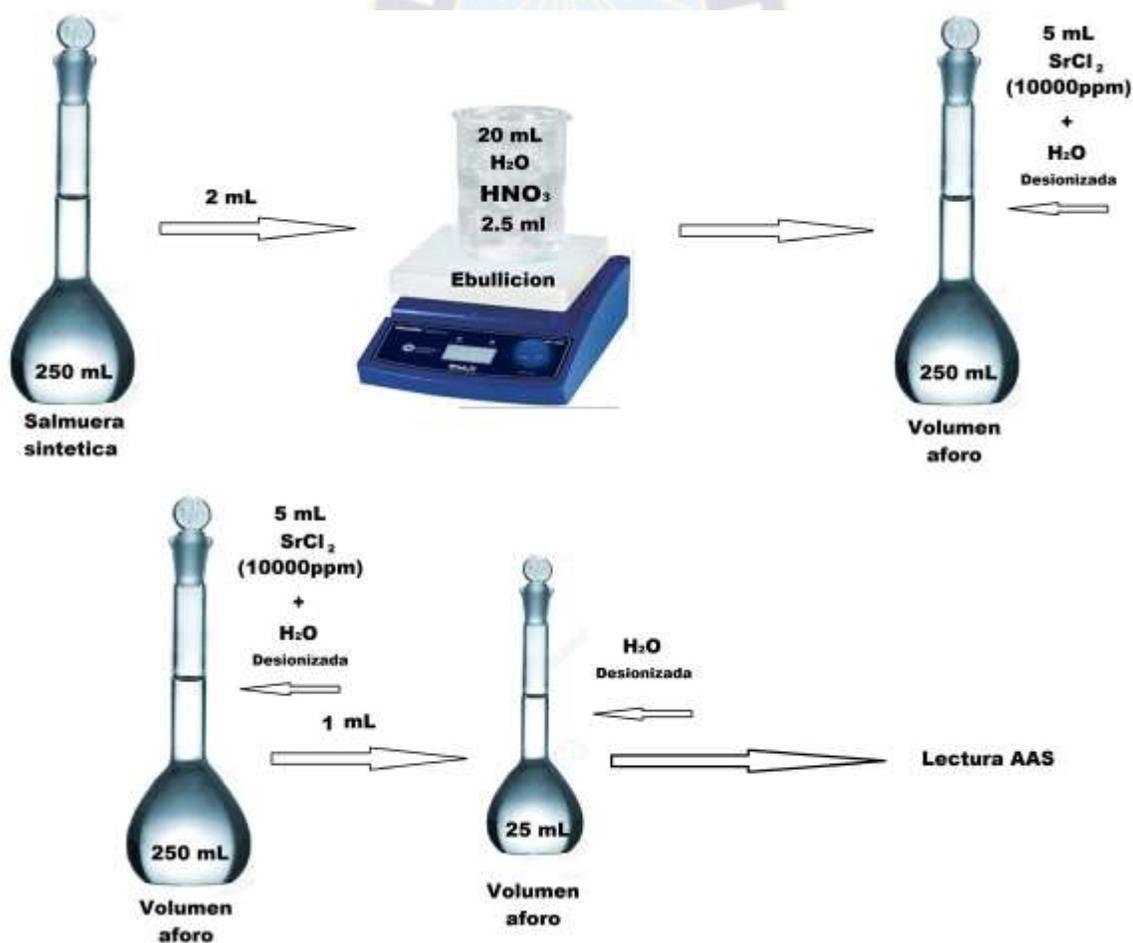


FIGURA 15. Condición para el análisis del magnesio

Como en el caso anterior se puede digerir correctamente la elevada concentración de cationes y aniones. Por lo tanto, el proceso de digestión (Figura 15) se adiciona HNO_3 con la finalidad de digerir y solubilizar los componentes, capaces de reaccionar y formar nitratos solubles al reaccionar con el HNO_3 (Pedersen, 1994).

Entre las interferencias típicas de la absorción atómica tenemos, para el calcio y el magnesio, las que producen el aluminio y el silicio en algunas muestras. La forma de resolver este problema consiste en adicionar a patrones y problemas un 1 % de óxido de lantano. Personalmente se cree que es más rápido y económico hacer estas determinaciones con óxido nitroso/acetileno. En ambos casos, la desviación standard que se obtiene es de 0,1.

En el caso de las salmueras para suprimir las perturbaciones debidas a la ionización de los átomos de (Mg^{+2}) en la llama. Se ha recurrido al uso SrCl_2 como tampón espectral. Para el cloruro de Estroncio, igualmente hemos investigado la concentración óptima (FIGURA 15).

Se han efectuado ensayos preliminares con el fin de encontrar la concentración óptima de SrCl_2 : por concentración óptima, entendemos el contenido mínimo y necesario de SrCl_2 que suprime las interferencias químicas. Un exceso de SrCl_2 hace la señal inestable.

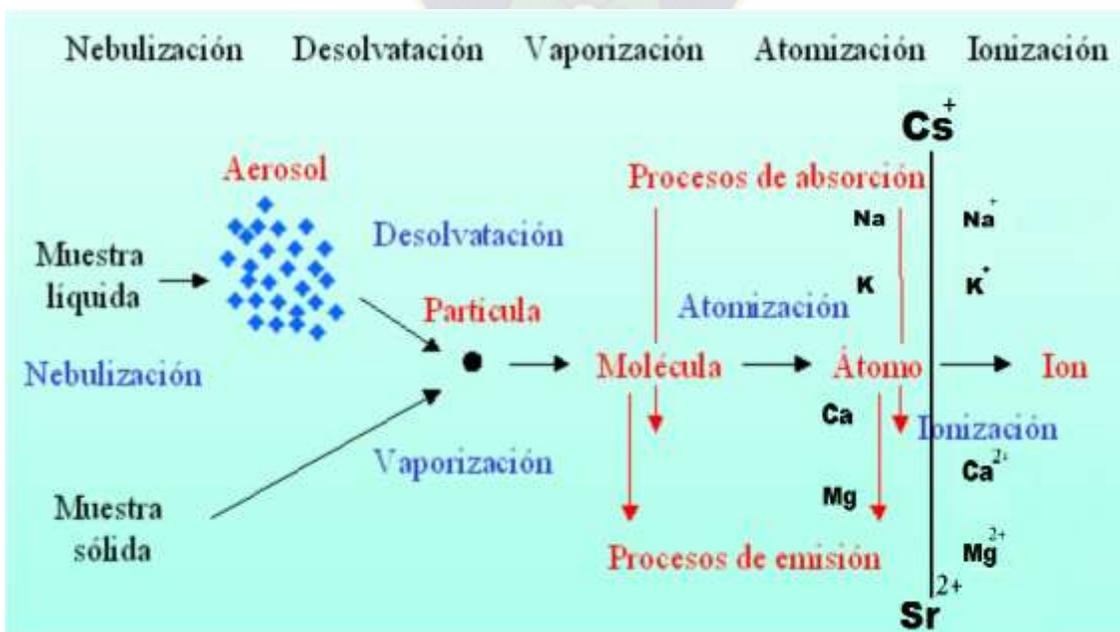


FIGURA 16. Procesos de atomización de las muestras en absorción atómica

Un detalle muy interesante con respecto al uso de HNO₃ concentrado y puro, también el uso de soluciones tampón espectral como son el CsCl y SrCl₂, como se muestra en la Figura 16 el uso del HNO₃ es simplemente para favorecer la ionización de todos los cationes y que todos estos elementos estén en su máximo estado de ionización, para impedir que algunos iones no pasen la etapa de atomización a la de ionización se puede controlar con la adición de una solución tampón espectral como el CsCl para el caso específico Na y K y que los demás elementos pasen a la etapa de ionización, con el cual se elimina las interferencias del Ca, Mg y Li, los mismo sucede con el caso del SrCl₂ que solo es específico para el Ca y Mg y elimino las interferencias del Li, Na y K.

Para el caso de la muestra residual se procedió a realizar el análisis considerando las observaciones realizadas y también considerando todas las condiciones óptimas obtenidas en el tratamiento de la salmuera sintética, tomando en cuenta las elevadas concentraciones de estos cationes como se muestra en la tabla 21 y por lo tanto se consideró las respectivas diluciones para realizar el análisis y que estas se realicen en función de las restricciones de medida experimental establecidas por el equipo de Absorción Atómica AAAnalysys 200 ver (Anexo IV)

3.6 Metodología para el análisis de aniones en salmueras por métodos tradicionales

Teniendo como referencia bibliográfica el resultado del análisis del Ing. Fausto Balderrama en ambientes del Laboratorio Químico de la Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos de Bolivia (2011) y actualmente conocido como Yacimientos de Litio Boliviano (YLB), en la Tabla 22 se muestra las concentraciones de cada uno de los componentes de la salmuera residual.

Tabla 22: Concentración de aniones en las muestras de salmueras en g/L

Aniones	B	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Residual	6,24	339,4	36,63
Sintética	0,667	1,303	7,212

Considerando la Tabla anterior se espera obtener las concentraciones de los aniones similares tanto para la muestra de la salmuera sintética y la muestra de salmuera residual de la planta (YLB).

3.6.1 Método argentométrico para determinación de Cl⁻ en salmueras

a) Metodología experimental

- **Preparación de la muestra:** Se trasvasó a cinco erlenmeyer volúmenes de 5 mL de las muestras de salmuera diluidas 1/100 sintética y residual y se diluyó con 20 mL de agua destilada.
- **Solución indicadora de cromato potásico:** Se adiciono 1 mL de solución indicadora a cada matraz que contiene las muestras.
- **Titulante de nitrato de plata patrón, 0,0141M:** Cargar la bureta con la solución estándar de AgNO_3 de 0,0141M
- **Titulación:** Se tituló directamente las muestras con pH entre 7 y 10. Titular con AgNO_3 patrón hasta un punto final amarillo rosado por triplicado.

3.6.2 Método volumétrico para determinación de CO_3^{2-} y HCO_3^- en salmueras

a) Metodología experimental

- **Titulante de Ácido clorhídrico, 0,08 M:** Se diluyó unos 5 mL de HCl 37% en agua destilada y aforo a 500 mL. Para estandarizar frente a Na_2CO_3 .
- **Titulación 1:** Se valoró directamente la muestra de salmuera. En la cual se añadió en matraz Erlenmeyer 5 mL de muestra más 20 mL de se tomó unas 1gotas de solución indicadora de Fenolftaleína, se tituló con HCl hasta un punto final violeta - incoloro.
- **Titulación 2:** Se valoró directamente las muestras. en matraz Erlenmeyer de titulación 1 adicionando gotas de solución indicadora de Naranja de metilo Titúlese con HCl hasta un punto final amarillo - naranja.

3.6.3 Método turbidimétrico para determinación de SO_3^{2-} en salmueras

a) Metodología experimental

- **Solución tampón** (requerida): Adicionar 3 mL de solución tampón a cada una de las muestras contenidas en matraces aforados.
- **Solución de Cloruro de bario, BaCl_2 (10%),** Se toman 5 mL de la solución. Luego se adicionan a cada matraz aforado que contenga las muestras y se deja en agitación por 5 min hasta que se produce una turbidez uniforme con este el tampón preparado.

- **Lecturas de las muestras:** Calcular la concentración de SO_4^{2-} para cada uno de las muestras y comparando la lectura de la turbidez con una curva de calibrado preparada sometiendo los patrones y muestras de SO_4^{2-} al espectrofotómetro a 650 nm.
Tabla 23

Tabla 23: Condiciones óptimas para curva de calibración de SO_4^{2-}

Estándar	Blanco	1	2	3	4	5
[SO_4^{2-}] (ppm)	0	4	8	12	16	20
mL de sol. tampón	3	3	3	3	3	3
mL patrón SO_4^{2-} 100 ppm	0	1	2	3	4	5
mL de Sol. BaCl_2 10%	5	5	5	5	5	5
mL de H_2O_d	17	16	15	14	13	12
Vol. Total mL	25	25	25	25	25	25

3.6.4 Método curcumina para determinación de boratos en salmueras

a) Metodología experimental

- **Reactivo de curcumina:** Se adiciono 1 mL del reactivo preparado a cada una de las capsulas de evaporación, se completó a 2 mL con agua destilada
- **Preparación de la muestra:** Se realizó los cálculos correspondientes para colocar 0,25 mL de cada muestra en cada una de las capsulas de evaporación. y se gira suavemente para mezclar bien sus contenidos. Se llevó las placas de flotación a un baño de agua ajustado a 55 ± 2 °C, y se dejó en reposo durante 80 minutos, hasta completar el secado para eliminar el HCl. Manteniéndose constante el tiempo de secado para patrones y las muestras. Tras enfriar las placas a temperatura ambiente, se añadió 10 ml de alcohol etílico 95 por 100 a cada placa y agitando suavemente con una varilla de polietileno para asegurar la completa disolución del producto coloreado de rojo.
- Luego se hizo la lectura de las absorbancias de las muestras a la longitud de onda de 540 nm, después de ajustar el blanco de reactivo a absorbancia cero. La curva de calibrado es lineal desde 0 a 1,00 ppm de borato.

CAPITULO 4 – RESULTADOS Y DISCUCIONES

4.1 Curvas de calibración de cationes

La linealidad del modelo de calibración está determinado por el coeficiente de determinación (r^2), el cual describe la fracción de la suma de cuadrados del modelo en relación a la suma de cuadrados de la media corregida. El rango de un método analítico es el intervalo de aplicación, en unidades de concentración entre el nivel más alto y más bajo (ambos incluidos) de analito que se puedan determinar con exactitud y linealidad usando el método. No existen requerimientos específicos para este parámetro aunque si es importante señalar que la linealidad debe establecerse en el rango de concentraciones establecidas. En este trabajo se evaluó la linealidad de las CCN (curva de calibración normal) para Li, Na, K, Ca y Mg.

Para establecer el rango lineal o rango lineal de trabajo se realizaron curvas de calibración para cada analito a concentraciones cerca a la señal del blanco para cada analito de interés y a concentraciones altas hasta observar un comportamiento constante del valor observado.

De acuerdo a las tablas reportadas en la sección 3.2, acerca de las condiciones óptimas para la preparación de cada una de las curvas de calibración, fueron preparadas en el laboratorio de servicios analíticos del IIQ en el cual se obtuvo las siguientes curvas de calibración con sus respectivas regresiones lineales.

Para el caso de aniones se prepararon dos curvas de calibración, uno para la determinación de sulfatos y la otra para la determinación de boratos en disolución usando el espectrofotómetro, las gráficas de las curvas están reportadas en la sección 4.2

4.1.1 Curva de calibración del Litio

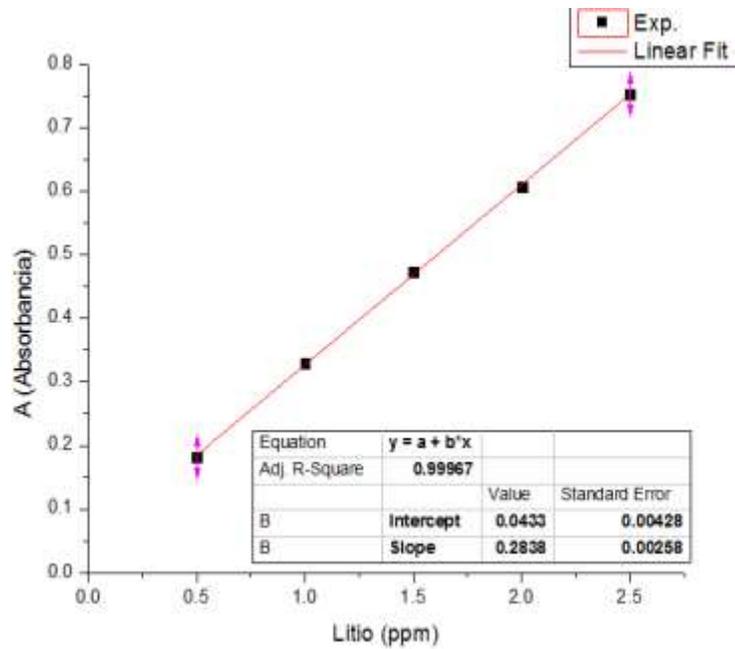


FIGURA 17. Curva de calibración del Litio

4.1.2 Curva de calibración del Sodio

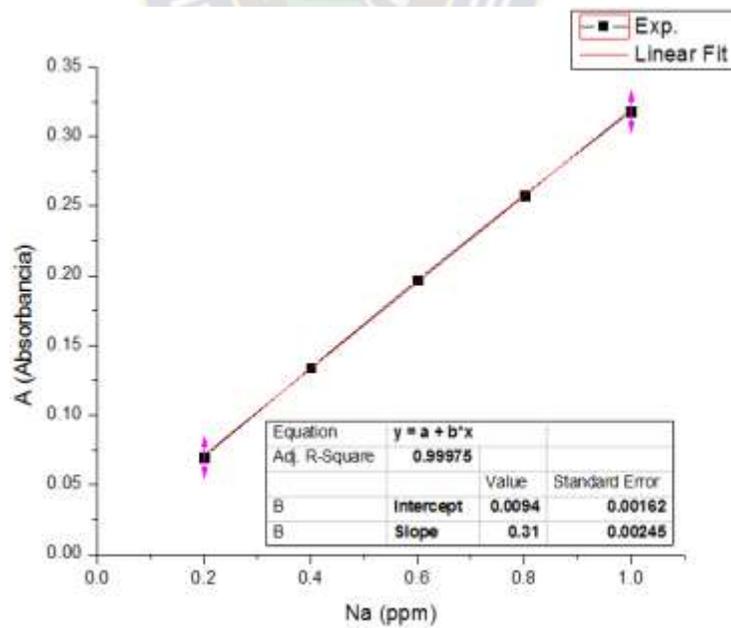


FIGURA 18. Curva de calibración del Sodio

4.1.3 Curva de calibración del Potasio

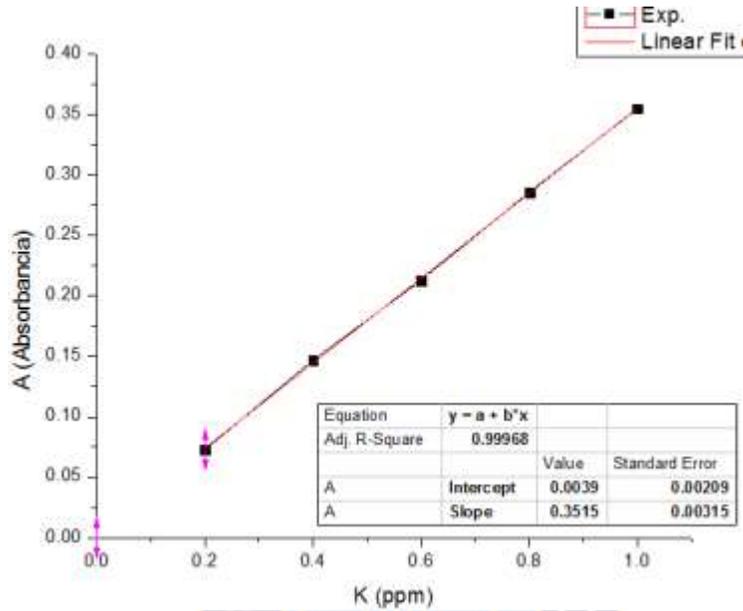


FIGURA 19. Curva de calibración del Potasio

4.1.4 Curva de calibración del Calcio

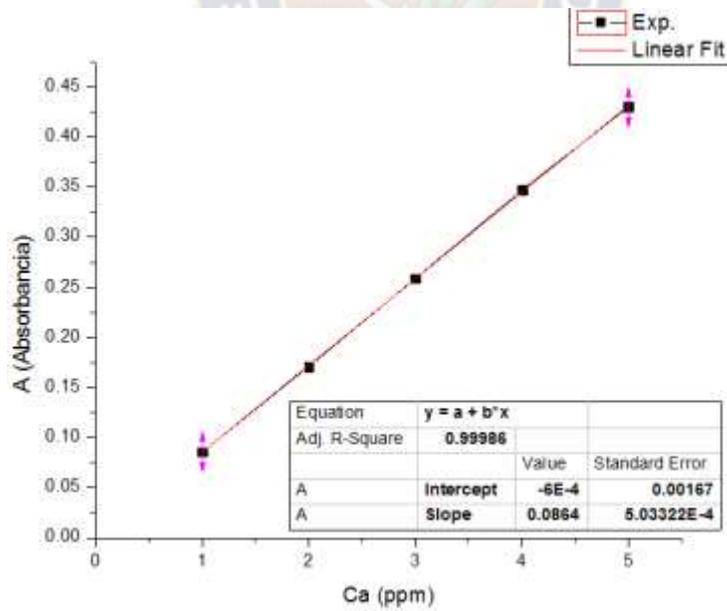


FIGURA 20. Curva de calibración del Calcio

4.1.5 Curva de calibración del Magnesio

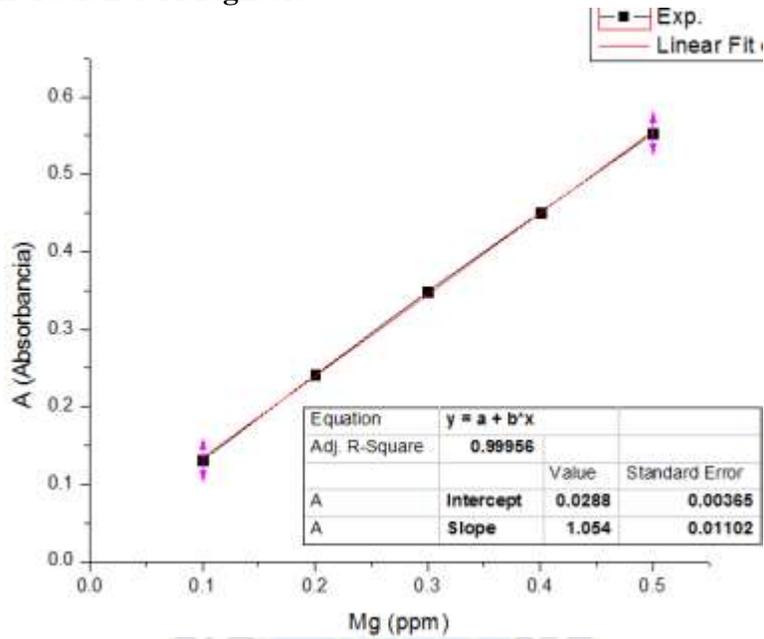


FIGURA 21. Curva de calibración del Magnesio

Como se puede apreciar en los cinco gráficos anteriores se realizaron curvas de calibración para establecer el rango lineal de trabajo. A concentraciones cerca del blanco en los cinco casos se puede observar muy poca dispersión en los resultados (Técnica de absorción atómica) que se puede observar un arreglo casi lineal de los puntos con respecto a la recta de mejor ajuste Vs los datos obtenidos. Esto es debido a las sensibilidades de la técnica utilizada en cada caso y a los niveles de concentración escogidos para cada caso.

4.2 Curvas de calibración de aniones

Como se puede observar tanto en las Figuras 26 y 27 la regresión lineal no es como en el de los cationes se observa un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación $r^2 = 0,99$ dentro de los rango seleccionados para cada parámetro, para el caso de sulfatos las condiciones se muestran en la tabla 20 y para el caso de boratos se muestran las condiciones en la tabla 21, para ambos se utilizó el espectrofotómetro en sus respectivas longitudes de onda para cada parámetro de análisis en el cual se obtuvo los siguientes curvas de calibración.

4.2.1 Curva de calibración para sulfatos

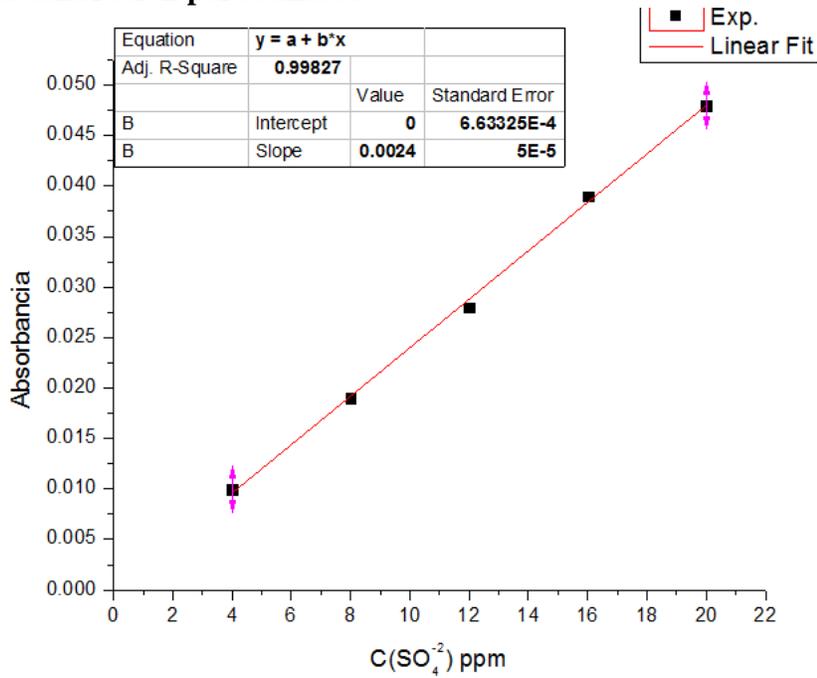


FIGURA 22. Curva de calibración de Sulfatos

4.2.2 Curva de calibración para boratos

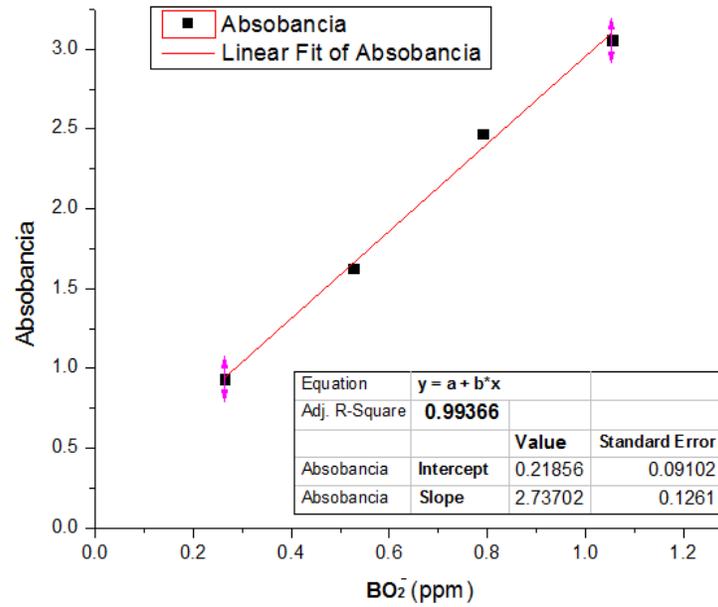


FIGURA 23. Curva de calibración de Boratos

4.3 Resultado del análisis de la salmuera sintética y residual.

Luego de realizar varios intentos en los análisis de la muestra sintética utilizado como un material de referencia a diferentes condiciones para los cationes finamente se llegó a una condición el cual es óptima para el análisis de salmueras, para el caso específico de los aniones se utilizó métodos volumétrico y fotométricos tomando en cuenta la estandarización de los reactivos titulantes con el usos respectivo de la estadística, mientras para los métodos fotométricos se utilizaron curvas de calibración el cual los resultados tanto de la salmuera sintética y de la salmuera residual se reporta en la tabla 13. Los datos reportados están en unidades de g/L.

4.3.1 Resultado del análisis de la salmuera sintética.

De acuerdo a los cálculos teóricos obtenidos se procedió a calcular el error relativo con los valores experimentales y con el método aplicado para analizar los tanto los cationes se logró obtener un relativo menor al 10 % el cual significa que el análisis es aceptable.

Tabla 24: Resultados de los análisis de la salmuera sintética y residual

Ion	Salmuera Sintética Teórico g/L	Salmuera Sintética Resultados (AAS)g/L	Error %	Medio por cada 100 mL	Método
Li ⁺	0,150	0,1449	3	H ₂ O Des ionizada	Absorción Atómica AAS
		0,1345	10	Sol. 1% HNO ₃	
Mg ²⁺	3,142	3,075	2	Sol. 1% HNO ₃ + 5 mL SrCl ₂ al 10000 ppm	
		2,125	32	H ₂ O + 2 ml SrCl ₂ al 10000 ppm	
Ca ²⁺	0,100	0,096	4	Sol. 1% HNO ₃ + 5 mL SrCl ₁ al 10000 ppm	
		0,103	-3	H ₂ O + 1mL LaCl ₃ al 2%	
Na ⁺	0,164	0,153	7	Sol. 1% HNO ₃ + 2 mL CsCl 10000 ppm	
		0,195	19	H ₂ O + 1 mL LaCl ₃ al 2%	
K ⁺	0,185	0,2195	19	Sol. 0.1% HNO ₃ + 1mL LaCl ₃ al 2%	
		0,181	2	H ₂ O + 2 mL CsCl 10000 ppm	
BO ₂ ⁻	0,667	0,612	8		(Curcumina)
Cl ⁻	1,303	1,303	2		(Argentometrico)
SO ₄ ²⁻	7,212	7,165	1		(Turbidimétrico)
CO ₃ ²⁻	0	0	0		(Volumétrico)
HCO ₃ ⁻	0	0	0		(Volumétrico)

4.3.2 Resultado del análisis de la salmuera residual.

De acuerdo a los datos teóricos obtenidos por el laboratorio químico de la YLB se procedió a comparar con los valores experimentales obtenidos con el método aplicado para analizar los tanto los cationes se logró obtener los siguientes datos.

Tabla 25: Resultados de los análisis de la salmuera residual

Ion	Salmuera (YLB) referencia g/L	Salmuera (YLB) Resultados g/L	Medio por cada 100 mL	Método
Li ⁺	5,09	4,993	H ₂ O Des ionizada	Absorción Atómica AAS
		4,865	Sol. 1% HNO ₃	
Mg ²⁺	118,3	114,5	Sol. 1% HNO ₃ + 5 mL SrCl ₂ al 10000 ppm	
		92,00	H ₂ O + 2 ml SrCl ₂ al 10000 ppm	
Ca ²⁺	0,16	0,014	Sol. 1% HNO ₃ + 5 mL SrCl ₂ al 10000 ppm	
		0,0023	H ₂ O + 1 mL LaCl ₃ al 2%	
Na ⁺	2,72	7,725	Sol. 1% HNO ₃ + 2 mL CsCl 10000 ppm	
		6,2	H ₂ O + 1mL LaCl ₃ al 2%	
K ⁺	0,74	0,625	Sol. 0.1% HNO ₃ + 1mL LaCl ₃ al 2%	
		1,003	H ₂ O + 2 mL CsCl 10000 ppm	
BO ₂ ⁻	6,24	1,94		(Curcumina)
Cl ⁻	339,4	362,44		(Argentometrico)
SO ₄ ²⁻	36,63	15,070		(Turbidimétrico)
CO ₃ ²⁻	0	0		(Volumétrico)
HCO ₃ ⁻	0	0		(Volumétrico)

La determinación de cloruros en la salmuera sintética y salmuera residual, se determinó por el método clásico argentometrico o tradicionalmente conocido como (Método de Morh), que consiste en la titulación de las muestras con una solución estándar de AgNO₃ {0,01427 ± 0,008} N Valor obtenido estadísticamente, el error relativo para la muestra sintética fue de 2 %, para ello lo primero que se hizo fue la estandarización de la solución de AgNO₃ con 12 variadas masas de sal de NaCl (p.a.) utilizando el indicador K₂CrO₃ y el método solo es aplicable a muestras en solución a un pH óptimo de 6 – 7.

La determinación de la concentración de los iones sulfato se determinó a partir del método turbidimetrico, suspensión del BaSO₄ (producto que se forma al adicionar una solución de de BaCl₂·2H₂O al 10 %) y la solución muestra que contiene sulfato, utilizando una curva de calibración se logró obtener un error relativo de 1 % para la muestra sintética, para las lecturas se utilizó un espectrofotómetro HE/IOS y no así lo que se recomienda el uso de un turbidimetro porque no se contaba con el equipo correspondiente, método que funciona a un pH neutro.

La concentración de BO₂⁻ (Boratos) en la solución sintética y de la muestra residual se lo determino a partir de una reacción colorimétrica entre dos moléculas de curcumina y una molécula de borato, formando el complejo denominado rosocianina de color rojo intenso

el cual indica la presencia de boratos en la muestra en el cual, tanto el HCl y H₃COOH y EtOH actúa como el medio en la cual es soluble la curcumina.

La presencia de iones CO₃²⁻ y HCO₃⁻ es nula ya que la muestra residual tiene un pH ligeramente ácido, un valor de pH = 4, la presencia de carbonatos (CO₃²⁻) oscila en los rangos de pH = 8 – 12 y la presencia de bicarbonatos (HCO₃⁻) oscila en los rangos de pH = 5 – 8 y como el valor de pH de la muestra residual es 4 no tiene caso aplicar el método ácido base.

4.4 Comparación del balance iónico de los análisis realizados.

4.4.1 Comparación del balance iónico entre el método optimizado (MO-IIQ) con (YLB) como método de control de calidad del análisis en salmueras.

Para ver la calidad de los resultados obtenidos por el método optimizado (MO) en el Instituto de Investigaciones (IIQ) se hizo una comparación con el obtenido por el laboratorio de la Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos actual (YLB) se tiene la siguiente tabla 21 con el cálculo respectivo de las concentraciones expresadas en meq/L para ambos casos se reporta en la tabla 21. Y con ello se la sumatoria de los meq/L de los cationes y también para los aniones para luego reemplazar en la fórmula de cálculo de porcentaje de balance iónico el cual nos indica si el análisis es aceptable o se rechaza cuando el porcentaje sea menor al 10 % se dice que el método de análisis es aceptable y si esta es mayor al 10 % el método de análisis no es aceptable, por lo tanto los datos se visualizarán en la siguiente tabla.

Para un análisis del balance iónico de las muestras de salmuera residual del salar de Uyuni primeramente se debe calcular las concentraciones expresadas en meq/L tanto para los cationes y aniones, el cual consiste en dividir las concentraciones expresadas en mg/L por su peso equivalente teniendo en cuenta el estado de oxidación de cada uno de los iones.

Tabla 26: Cálculo de los pesos equivalentes para los componentes de la salmuera residual

YLB	g/L	mg/L	Peq	Conc meq/L	MO-IIQ	g/L	mg/L	Peq	Conc meq/L
Li ⁺	5,09	5090	6,941	733,32	Li ⁺	4,993	4993	6,941	719,35
Mg ²⁺	118,3	118300	12,15	9736,63	Mg ²⁺	114,5	114500	12,15	9423,87
Ca ²⁺	0,16	160	20,04	7,98	Ca ²⁺	0,014	14	20,04	0,699

Na⁺	2,72	2720	22,99	123,41	Na⁺	7,725	7725	22,99	336,02
K⁺	0,74	740	39,09	18,93	K⁺	0,625	625	39,09	15,99
Sumatoria	127,01			10620,27	Sumatoria	127,01			10505,60
B	6,24	6240	10,81	577,24	BO₂⁻	1,94	1940	42,81	45,32
Cl⁻	339,4	339400	35,45	9574,05	Cl⁻	362,44	362440	35,45	10223,98
SO₄²⁻	36,63	36630	48,04	762,49	SO₄²⁻	15,070	15070	48,04	313,967
CO₃⁻²	0		0		CO₃⁻²	0		0	
HCO₃⁻	0		0		HCO₃⁻	0		0	
Sumatoria	382,27			10913,78	Sumatoria	382,27			10583,26

Fórmula utilizada para el cálculo del porcentaje de balance iónico es:

$$BI = \frac{\|\sum(meq) (cationes) - \sum(meq) (aniones)\|}{\sum(meq) (cationes) + \sum(meq) (aniones)} * 100 = \%$$

Reemplazando para ambos casos los datos tabulados en la tabla 14 se tiene un % de Balance iónico el cual debe ser el menor al 10% para que el análisis sea aceptable.

$$BI(YLB) = \frac{\|10620.27 - 10913.78\|}{10620.27 + 10913.78} * 100 = 1.36 \%$$

$$BI(MO - IIQ) = \frac{\|10477.49 - 10583.26\|}{10477.49 + 10583.26} * 100 = 0.4 \%$$

Como se puede observar en ambos casos el análisis es aceptable sin embargo el análisis realizado en el IIQ reporta un mejor balance iónico.

4.4.2 Análisis comparativo método optimizado de análisis para salmueras

Luego de observar los diferentes resultados de los análisis, aplicando el balance iónico se tiene que el método optimizado (MO) tiene los mejores resultados con respecto al análisis de muestras de salmueras de la planta de Llipi del salar de Uyuni en la siguiente tabla 27 se muestra los resultados finales y las condiciones óptimas para el respectivo análisis.

Tabla 277 Condición más óptima para el análisis de salmueras

ION	g/L	mg/L	Peq	Conc meq/L	MEDIO OPTIMO CADA 100 mL
Li ⁺	4,993	4993	6,941	719,35	<i>H₂O Desionizada</i>
Mg ²⁺	114,5	114500	12,15	9423,87	<i>HNO₃ 1% + 5 mL SrCl 10000 ppm</i>
Ca ²⁺	0,014	14	20,04	0,699	<i>HNO₃ 1% + 5 mL SrCl 10000 ppm</i>
Na ⁺	7,725	7725	22,99	336,02	<i>HNO₃ 1% + 2 mL CsCl 10000 ppm</i>
K ⁺	1,003	1003	39,09	25,66	<i>H₂O + 2 mL CsCl 10000 ppm</i>
Sumatoria	127,01			10505,60	
BO ₂ [*]	1,94	1940	42,81	192,46	<i>METODO DE CURCUMINA</i>
Cl	362,44	362440	35,45	10223,98	<i>METODO DE MOHR</i>
SO ₄	15,07	15070	48,04	313,967	<i>METODO TURBIMETRICO</i>
CO ₃ ⁻²	0		0	0	<i>METODO VOLUMETRICO</i>
HCO ₃ ⁻	0		0	0	<i>METODO VOLUMETRICO</i>
Sumatoria	382,27			10583,26	

Calculando el porcentaje de balance iónico para el método más óptimo se tiene

$$BI = \frac{\|\sum(meq) (cationes) - \sum(meq) (aniones)\|}{\sum(meq) (cationes) + \sum(meq) (aniones)} * 100 = \%$$

$$BI(IIQ) = \frac{\|10505.60 - 10583.26\|}{10505.60 + 10583.26} * 100 = 0.4 \%$$

Como se puede observar el porcentaje de balance iónico es de 0.4 % el más bajo de todo los análisis anteriores y por lo tanto este método puede ser aplicado para análisis de cualquier tipo de naturaleza de muestras de salmueras. También se aplicó este método con las mismas condiciones para el análisis de sales pertenecientes al salar de coipasa. (ANEXO IV)

CAPITULO 5 – CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

En relación el objetivo específico 1: Establecer el método de análisis de cationes por técnica de Absorción Atómica en una salmuera sintética

Se estableció un método de análisis estandarizado para cationes en salmueras por la técnica de absorción atómica aplicándose a una salmuera sintética encontrando error relativo menores al 7 % (3 % para el análisis de Li, 2 % para el análisis de Mg, 4 % para el análisis de Ca, 7 % para el análisis de Na, 2 % para el análisis de K).

En relación el objetivo específico 2: Establecer el método de análisis de aniones (Cl^- , CO_3^{2-} y HCO_3^- , SO_4^{2-} y BO_2^-) por técnicas tradicionales (Volumétricos y Colorimétricos) en una salmuera sintética

Los resultados de aniones con respecto a los de la muestra sintética de referencia encontrándose que se posee un error relativo de 8 % para el análisis de BO_2^- , esto se debe a la complejidad que posee el método en el cual se pueden cometer muchos errores sistemáticos, 2 % para el análisis de Cl^- y 1 % para el análisis de SO_4^{2-} .

En relación al objetivo específico 3: Identificar la composición de cationes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) por aplicación de la técnica de Absorción Atómica en la salmuera residual de la planta de Llipi del Salar de Uyuni.

Se identificó la composición de cationes por la técnica de absorción atómica estandarizada para el análisis de salmueras en la salmuera residual de la empresa YLB encontrándose las siguientes concentraciones: (Li^+ 4,993 g/L, Na^+ 7,725 g/L, K^+ 1,003 g/L, Ca^{2+} 0,014 g/L, Mg^{2+} 114,5 g/L)

En relación al objetivo específico 4: Identificar la composición de aniones (Cl^- , CO_3^{2-} y HCO_3^- , SO_4^{2-} y BO_2^-) por aplicación de las técnicas tradicionales en la salmuera residual de la planta de Llipi del Salar de Uyuni

Se identificó la composición de cationes por la técnica de absorción atómica estandarizada para el análisis de salmueras en la salmuera residual de la empresa YLB encontrándose las siguientes concentraciones: (BO_2^-) 1,94 g/L, (Cl^-) 362,44 g/L y (SO_4^{2-}) 15,070 g/L

En relación al objetivo general: Optimizar un método de análisis para la cuantificación de los cationes y aniones mayoritarios presentes en la salmuera residual del proceso de producción de carbonato de litio en la planta de Llipi del salar de Uyuni.

Se ha logrado optimizar un método de análisis que nos sirve para la cuantificación de los cationes y aniones mayoritarios presentes en salmueras y para comprobar la calidad de los resultados obtenidos con este método se ha hecho el uso del concepto de balance iónico el cual nos da un valor de 0.4 % el cual significa que los resultados son de alta confiabilidad.

5.2 Recomendaciones

Se deben mantener todos los elementos de vidrio que se utilizaran en el proceso de análisis con una solución de ácido nítrico al 10% por 24 h y luego se la lava con abundante agua, con el fin de eliminar sustancias presentes en el material de vidrio que puedan contaminar las muestras y afectar la lectura. También se debe contar con los equipos de medición como se, micro pipetas, equipo de absorción atómica, espectrofotómetro, debidamente calibrados para obtener resultados confiables.

Para el caso cationes se deben preparar tanto las soluciones patrón, las soluciones estándares y la solución blanco de reactivo, a partir de una misma solución madre y tratar de utilizar en todos los casos agua desionizada para el aforo de las soluciones con el fin de evitar interferencias en la lectura. Para la preparación de las curvas de calibración deben tener las mismas condiciones de las muestras y no realizar muchas diluciones para no arrastrar errores.

Para los aniones se recomienda en el caso de cloruros trabajar con reactivo titulante AgNO_3 debidamente estandarizado preparado y estandarizado con reactivos p.a., para el preparado del indicador debe seguirse estrictamente el contenido del manual con un material volumétrico sumamente limpio.

En la determinación de la concentración de boratos en solución se recomienda el uso de equipos de seguridad de laboratorio, como ser, guantes, barbijos, lentes y para la preparación de la curva de calibración y las muestras contar con un baño maría y campana de extracción de gases porque los gases que se desprende son sumamente tóxicos y dañinos para la salud.

Tener más muestras de salmueras que nos pueda proporcionar la empresa de Yacimientos de Litio Boliviano (YLB) para ver la reproducibilidad de los resultados obtenidos con este método.

Y como último se sugiere confeccionar un manual del método optimizado para la aplicación en cualquier ámbito de análisis específicamente para el análisis de sales y salmueras. También pudiera aplicarse para el análisis de aguas, pero se debe tener cuidado en no usar concentraciones elevadas de los reactivos de tratamiento químico y soluciones de tampón espectral ya que las concentraciones de los componentes en el agua son demasiado bajas.



Bibliografía

- bitstream. (s.f.). *ESPECTROSCOPIA DE EMISION Y ABSORCION ATOMICA*. Obtenido de <http://rua.ua.es/bitstream/tema 7>
- CHUQUIMIA, J. S. (2012). *INVESTIGACIÓN ESCALAMIENTO Y CONSTRUCCIÓN DE UN* . La Paz.
- Flores, F. A. (2011). *Recuperacion del Litio y Potasio de salmueras del salar de uyuni*. Oruro.
- OCW Usal. (s.f.). *Espectroscopia atimica*. Salamanca: Universidad de Salamanca. Obtenido de <http://www.ocw.usal.es/course files/tema 5>
- QUIMINET. (s.f.). *QUIMINET*. Obtenido de <https://www.quiminet.com/articulos/mida-las-particulas-suspendidas-de-un-liquido>
- Rincon del vago. (s.f.). Obtenido de <http://www.rincondelvago.com/determinacion-de-carbonatos-y-bicarbonatos-en-una-mezcla-alcalina.html>
- Slideplayer. (s.f.). *Introduccion a la espcrtroscopia anlitica*. Obtenido de <http://slideplayer.es/amp/34803338>
- Sueth-Santiagoa, V. (2015). CURCUMINA, O PÓ DOURADO DO AÇAFRÃO-DA-TERRA: INTROSPECÇÕES SOBRE QUÍMICA E . *Quim. Nova*, , Vol.38.
- Volumetria de neutralizacion de mezclas alcali*. (s.f.). Obtenido de <http://www.slideplayer.net>
- Wikipedia. (2019). *Salar de Uyuni*. Obtenido de <https://es.m.wikipedia.org/Salar-de-uyuni/formacion>



ANEXOS

ANEXO I

CONDICIONES ESTANDAR DE ABSORCION ATOMICA PARA EL LITIO

Li (3)

Standard Atomic Absorption Conditions for Li

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Relative Noise	Characteristic Concentration (mg/L)	Characteristic Concentration Check (mg/L)	Linear Range (mg/L)
670.8	0.7/1.4	1.0	0.035	2.0	3.0
323.3	0.7	51.0	10.0	450.0	---
610.4	0.7/1.4	4.5	150.0	8000.0	---

1. Recommended Flame: air-acetylene, oxidizing (lean, blue)
2. Data obtained with a standard nebulizer and flow spoiler. Operation with a High Sensitivity nebulizer or impact bead will typically provide a 2-3 × sensitivity improvement.
3. Characteristic Concentration with a $N_2O-C_2H_2$ flame at 670.8 nm: 0.12 mg/L
4. A red filter which absorbs radiation below 650 nm should be used.

Standard Flame Emission Conditions for Li

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Flame
670.8	0.7/1.4	Nitrous oxide-acetylene

Stock Standard Solution.

LITHIUM, 1000 mg/L. Dissolve 5.324 g of lithium carbonate, Li_2CO_3 , in a minimum volume of (1+1) HCl. Dilute to 1 liter with deionized water.

CONDICIONES ESTANDAR DE ABSORCION ATOMICA PARA EL SODIO

Na (11)

Standard Atomic Absorption Conditions for Na

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Relative Noise	Characteristic Concentration (mg/L)	Characteristic Concentration Check (mg/L)	Linear Range (mg/L)
589.0	0.2/0.4	1.0	0.012	0.50	1.0
330.2	0.7	0.63	1.7	80.0	---

1. Recommended Flame: air-acetylene, oxidizing (lean, blue)
2. Data obtained with a standard nebulizer and flow spoiler. Operation with a High Sensitivity nebulizer or impact bead will typically provide a 2-3 × sensitivity improvement.
3. Data collected with an alkali salt (0.1% or more) added to control ionization.

Standard Flame Emission Conditions for Na

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Flame
589.0	0.2/0.4	Air-acetylene

Stock Standard Solution

SODIUM, 1000 mg/L. Dissolve 2.542 g of sodium chloride, NaCl, in deionized water and dilute to 1 liter with deionized water. **Preparation of uncontaminated standards for this element is difficult.**

Interferences

Ionization should be controlled by the addition of an alkali salt (0.1% or more potassium or cesium as chloride) to samples and standards. In the presence of high concentrations of mineral acids, the sodium signal is reduced.

Doublets

The 589.0 nm and the 303.2 nm sodium lines are actually doublets (589.0 nm/589.6 nm, 303.2 nm/303.3 nm).

CONDICIONES ESTANDAR DE ABSORCION ATOMICA PARA EL POTASIO

K (19)

Standard Atomic Absorption Conditions for K

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Relative Noise	Characteristic Concentration (mg/L)	Characteristic Concentration Check (mg/L)	Linear Range (mg/L)
766.5	0.7/1.4	1.0	0.043	2.0	2.0
769.9	0.7/1.4	1.4	0.083	4.0	20.0
404.4	0.7	1.9	7.8	350.0	600.0

1. Recommended Flame: air-acetylene, oxidizing (lean, blue)
2. Data obtained with a standard nebulizer and flow spoiler. Operation with a High Sensitivity nebulizer or impact bead will typically provide a 2-3 × sensitivity improvement.
3. Data collected with an alkali salt (0.1% or more) added to control ionization.
4. A red filter which absorbs radiation below 650 nm should be used.

Standard Flame Emission Conditions for K

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Flame
766.5	0.2/0.4	Air-acetylene

Stock Standard Solution

POTASSIUM, 1000 mg/L. Dissolve 1.907 g of potassium chloride, KCl, in deionized water and dilute to 1 liter with deionized water.

Interferences

Ionization can be controlled by the addition of an alkali salt (0.1% or more cesium or lanthanum as chloride) to samples and standards. Strong concentrations of mineral acids may cause the potassium signal to be depressed.

Doublets

The 404.4 nm potassium line is actually a doublet (404.41 nm/404.72 nm).

CONDICIONES ESTANDAR DE ABSORCION ATOMICA PARA EL CALCIO

Standard Atomic Absorption Conditions for Ca

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Relative Noise	Characteristic Concentration (mg/L)	Characteristic Concentration Check (mg/L)	Linear Range (mg/L)
422.7	0.7	1.0	0.092	4.0	5.0
239.9	0.7	14.0	13.0	600.0	800.0

Recommended Flame: air-acetylene, oxidizing (lean, blue)

Data obtained with a standard nebulizer and flow spoiler. Operation with a High Sensitivity nebulizer or impact bead will typically provide a 2-3 × sensitivity improvement.

Characteristic Concentration with a N₂O-C₂H₂ flame at 422.7 nm: 0.048 mg/L

Standard Flame Emission Conditions for Ca

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Flame
422.7	0.2	Nitrous oxide-acetylene

CALCIUM, 500 mg/L. To 1.249 g of calcium carbonate, CaCO₃, add 50 mL of deionized water. Dissolve by adding dropwise 10 mL of HCl. Dilute to 1 liter with deionized water.

nt The absorption of calcium is dependent on the fuel/air ratio and the height of the light beam above the burner. Although maximum sensitivity is obtained with a reducing (fuel-rich) flame, an oxidizing (fuel-lean) flame is recommended for optimum precision.

Calcium determination appears to be free from chemical interferences in the nitrous oxide-acetylene flame. Ionization interferences should be controlled by the addition of alkali salt (0.1% or more K as KCl).

Slight ionization occurs in the air-acetylene flame, and can be controlled by the addition of an alkali salt (0.1% or more potassium as chloride) to samples and standards. Calcium sensitivity is reduced in the presence of elements which give rise to stable oxy salts, including Al, Be, P, Si, Ti, V, and Zr. This effect is reduced by the addition of 0.1-1.0% La or Sr.

CONDICIONES ESTANDAR DE ABSORCION ATOMICA PARA EL MAGNESIO

Mg (12)

Standard Atomic Absorption Conditions for Mg

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Relative Noise	Characteristic Concentration (mg/L)	Characteristic Concentration Check (mg/L)	Linear Range (mg/L)
285.2	0.7	1.0	0.0078	0.30	0.50
202.6	0.7	3.9	0.19	9.0	10.0

1. Recommended Flame: air-acetylene, oxidizing (lean, blue)
2. Data obtained with a standard nebulizer and flow spoiler. Operation with a High Sensitivity nebulizer or impact bead will typically provide a 2-3 × sensitivity improvement.
3. Characteristic Concentration with a N₂O-C₂H₂ flame at 285.2 nm: 0.036 mg/L

Standard Flame Emission Conditions for Mg

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Flame
285.2	0.2	Nitrous oxide-acetylene

Stock Standard Solution

MAGNESIUM, 1000 mg/L. CAUTIOUSLY dissolve 1.000 g of magnesium ribbon in a minimum volume of (1+1) HCl. Dilute to 1 liter with 1% (v/v) HCl.

Interferences



Aluminum, silicon, titanium, and phosphorus depress the magnesium signal. This effect can be controlled by the addition of lanthanum (0.1% as chloride) to samples and standards. The use of the nitrous oxide-acetylene flame will also overcome the effect, but ionization should be controlled by the addition of an alkali salt (0.1% or more potassium as chloride) to samples and standards.

ANEXO II

ANEXO II a)

4500-B BORO*

4500-B A. Introducción

1. Incidencia y significación

Aunque el boro es esencial para el crecimiento de las plantas, un exceso de dicho elemento por encima de 2,0 mg/l en el agua de riego es perjudicial para determinados vegetales y puede afectar a algunos en concentraciones del orden de 1,0 mg/l (o incluso menos en los invernaderos comerciales). El agua potable rara vez contiene más de 1 mg de B/l y generalmente se considera que las concentraciones inferiores a 0,1 mg/l son inocuas para el consumo humano. El boro puede aparecer naturalmente en algunas aguas, o pasar a los cursos de agua procedente

* Aprobado por el Standard Methods Committee, 1988.

para determinar concentraciones de boro de 1 a 10 mg/l. Las escalas de estos métodos se pueden ampliar por dilución o concentración de la muestra. El boro se puede determinar también por el método de plasma de acoplamiento inductivo (D).

de compuestos para limpieza o aguas residuales industriales. El agua del mar contiene aproximadamente 5 mg de B/l, y este elemento se encuentra en los estuarios salinos asociado a otras sales del agua del mar.

La ingestión de grandes cantidades de boro puede afectar al sistema nervioso central. La ingestión prolongada puede dar lugar a un síndrome clínico denominado borismo.

2. Selección del método

El método de la curcumina (B) es aplicable en el intervalo de 0,10 a 1,0 mg/l, mientras el del carmín (C) es adecuado

3. Toma de muestras y almacenamiento

Consérvense las muestras en frascos de polietileno o material de vidrio exento de boro y resistente a los álcalis.

4500-B B. Método de la curcumina

1. Discusión general

a) *Principio:* Cuando una muestra de agua que contiene boro se acidifica y evapora en presencia de curcumina, se forma un producto rojo denominado rosocianina. Ésta se diluye en un disolvente adecuado y se compara el color rojo, visual o fotométricamente, con ciertos estándares.

b) *Interferencia:* Las concentraciones de $\text{NO}_3\text{-N}$ superiores a 20 mg/l interfieren. Son posibles resultados incrementados significativamente cuando la dureza total de calcio y magnesio supera los 100 mg/l como carbonato cálcico (CaCO_3). Los niveles moderados de dureza también pueden producir un error de porcentaje considerable en bajas concentraciones de boro. Esta interferencia surge de la insolubilidad de las sales duras en alcohol de 95 por 100, con la consiguiente turbidez de la solución final. Filtrese la solución final o pasar la muestra original a través de una columna cambiadora de cationes muy ácida, en forma hidrogenada, para eliminar los cationes que interfieren. Este último procedimiento permite aplicar el método a muestras con gran dureza o contenido sólido. El fosfato no interfiere.

c) *Cantidad mínima detectable:* 0,2 μg de B.

2. Instrumental

a) *Equipo colorimétrico:* Se requiere uno de los siguientes:

1) *Espectrofotómetro,* para utilización a 540 nm, con recorrido mínimo de luz de 1 cm.

2) *Fotómetro de filtro,* equipado con un filtro verde, con transmitancia máxima próxima a 540 nm y recorrido mínimo de luz de 1 cm.

b) *Placas de evaporación,* con 100 a 150 ml de capacidad, de vidrio con alto contenido de sílice*, platino u otro material adecuado.

c) *Baño de agua,* ajustado a $55^\circ \pm 2^\circ\text{C}$.

d) *Matraces aforados con tapón de vidrio,* de 25 a 50 ml de capacidad.

e) *Columna intercambiadora de iones,* de 50 cm de largo por 1,3 cm de diámetro.

3. Reactivos

Consérvense todos los reactivos en envases de polietileno o exentos de boro.

a) *Solución madre de boro:* Disuélvase 571,6 mg de ácido bórico anhidro, H_3BO_3 , en agua destilada y diluir a 1.000 ml; 1,00 ml = 100 μg de B. Dado que H_3BO_3 pierde peso al secarlo a 105°C , utilícese un reactivo que cumpla las especificaciones ACS y manténgase en frasco bien cerrado para evitar que penetre la humedad atmosférica.

* Vycor, fabricado por Corning Glass Works, o equivalente.

b) *Solución patrón de boro*: dilúyase 10,00 ml de solución madre de boro hasta 1.000 ml con agua destilada; 1,00 ml = 1,00 μg de B.

c) *Reactivo de curcumina*: Disuélvanse 40 mg de curcumina finamente pulverizada † y 5,0 g de ácido oxálico en 80 ml de alcohol etílico. Añádanse 4,2 ml de HCl conc, complétense a 100 ml con alcohol etílico en un matraz aforado de 100 ml y fíltrese si el reactivo estuviera turbio (en lugar de alcohol etílico, se puede utilizar el isopropílico al 95 por 100). Este reactivo es estable durante varios días si se conserva en frigorífico.

d) *Alcohol etílico o isopropílico*, 95 por 100.

e) *Reactivos para eliminación de la dureza elevada y la interferencia catiónica*:

1) *Resina intercambiadora de cationes fuertemente ácida*.

2) *Ácido clorhídrico*, HCl 1 + 5.

4. Procedimiento

a) *Precauciones*: Contrólense estrechamente variables como los volúmenes y concentraciones de los reactivos, así como el tiempo y temperatura de secado. Utilícense placas de evaporación idénticas de forma, tamaño y composición para asegurar un tiempo igual de evaporación, ya que al aumentar el tiempo lo hace también la intensidad del color resultante.

b) *Preparación de la curva de calibrado*: Llévase con la pipeta 0 (blanco), 0,25, 0,50, 0,75 y 1,00 μg de boro en las placas de evaporación de la misma forma, tipo y tamaño. Añádase agua destilada a cada estándar para completar el volumen total a 1,0 ml. Añádanse 4,0 ml de reactivo de curcumina a cada una y gírese suavemente para mezclar bien sus contenidos. Pónganse las placas en flotación

en un baño de agua ajustado a 55 ± 2 °C, y déjense en reposo durante 80 minutos, que suelen bastar para completar el secado y eliminar el HCl. Manténgase constante el tiempo de secado para patrones y muestras. Tras enfriar las placas a temperatura ambiente, añádanse 10 ml de alcohol etílico 95 por 100 a cada placa y agítense suavemente con una varilla de polietileno para asegurar la completa disolución del producto coloreado de rojo.

Lávase el contenido de las placas en un matraz aforado de 25 ml, usando alcohol etílico al 95 por 100. Complétense hasta el volumen con alcohol etílico al 95 por 100 y mézclese bien por inversión. Léase la absorbancia de patrones y muestras a la longitud de onda de 540 nm, después de ajustar el blanco de reactivo a absorbancia cero. La curva de calibrado es lineal desde 0 a 1,00 μg de boro. Háganse lecturas fotométricas en el curso de la hora siguiente al secado de las muestras.

c) *Tratamiento de las muestras*: Para aguas que contengan de 0,10 a 1,00 mg de B/l, utilizar muestras de 1,00 ml. Para aguas que contengan más de 1,00 mg de B/l, hacer la dilución apropiada con agua destilada exenta de boro, de forma que 1,00 ml contengan aproximadamente 0,50 μg de B.

Llévese con la pipeta 1,00 ml de muestra o dilución a una placa de evaporación. A no ser que se determine a la vez la curva de calibrado, prepárense un blanco y un estándar que contenga 0,50 μg de boro, realizando la operación a la vez que la muestra. Procédase como en el apartado 4b, a partir de «Añádanse 4,0 ml de reactivo de curcumina...». Si la solución final es turbia, fíltrese mediante papel de filtro ‡ antes de leer la absorbancia. Calcúlese el contenido en boro a partir de la curva de calibrado.

d) *Comparación visual*: El método fotométrico puede adaptarse a la estimación visual de concentraciones bajas de boro, desde 50 a 200 $\mu\text{g/l}$, del modo siguiente: dilúyase la solución patrón de boro 1 + 3 con agua destilada; 1,00 ml = 0,20 μg de B. Llévase con la pipeta 0, 0,05, 0,10, 0,15 y 0,20 μg de boro a placas de evaporación como se indica en el apartado 4b. Al mismo tiempo, añádase un volumen apropiado de muestra (1,00 ml o porción diluida a 1,00 ml) a una placa de evaporación idéntica. El boro total debe estar comprendido entre 0,05 y 0,20 μg . Procédase como en el apartado 4b, a partir de «Añádanse 4,0 ml de reactivo de curcumina...». Compárese el color de las muestras con los estándares, dentro de la hora siguiente al secado de las muestras.

e) *Eliminación de la dureza elevada e interferencia catiónica*: Prepárese una columna intercambiadora de iones de aproximadamente 20 cm x 1,3 cm diám. Cárguese la columna con una resina intercambiadora de cationes fuertemente ácida. Lávese por retroceso la columna para eliminar las burbujas de aire atrapadas. Manténgase la resina en todo momento cubierta con líquido. Háganse pasar 50 ml de HCl 1 + 5 por la columna a una velocidad de 0,2 ml de ácido/ml de resina en la columna/min, y lávese la columna con agua destilada hasta eliminar el ácido.

Llévase con la pipeta 25 ml de muestra, o una muestra menor de alto contenido en boro conocido, diluida a 25 ml, sobre la columna de resina. Ajustese el flujo a unas 2 gotas/segundo y recójase el diluyente en un matraz aforado de 50 ml. Lávese la columna con pequeñas porciones de agua destilada hasta completar el volumen del matraz. Mézclense y transfíranse 2,00 ml a una placa de evaporación. Añádanse 4,0 ml de reactivo de curcumina y termínese el análisis tal como se describe en el apartado 4b precedente.

5. Cálculo

Utilícese la siguiente ecuación para calcular la concentración de boro a partir de las lecturas de absorbancia:

$$\text{mg B/l} = \frac{A_2 \times C}{A_1 \times S}$$

donde:

- A_1 = absorbancia del estándar,
- A_2 = absorbancia de la muestra,
- C = μg de B en el estándar tomado, y
- S = ml de muestra.

6. Precisión y sesgo

Una muestra preparada con 240 μg de B/l, 40 μg de As/l, 250 μg de Be/l, 20 μg de Se/l y 6 μg de V/l en agua destilada, se analizó en 30 laboratorios por el método de la curcumina con una desviación estándar relativa del 22,8 por 100 y un error relativo del 0 por 100.

7. Bibliografía

- SILVERMAN, L. & K. TREGO. 1953. Colorimetric microdetermination of boron by the curcumin-acetone solution method. *Anal. Chem.* 25:1264.
- DIRLE, W. T., E. TRUOG & K. C. BERGER. 1954. Boron determination in soils and plants—Simplified curcumin procedure. *Anal. Chem.* 26:418.
- LUKE, C. L. 1955. Determination of traces of boron in silicon, germanium, and germanium dioxide. *Anal. Chem.* 27:1150.
- LISHKA, R. J. 1961. Comparison of analytical procedures for boron. *J. Amer. Water Works Assoc.* 53:1517.
- BUNTON, N. G. & B. H. TAIT. 1969. Determination of boron in waters and effluents using curcumin. *J. Amer. Water Works Assoc.* 61:357.

ANEXO II b)

4500-Cl⁻ CLORURO*

4500-Cl⁻ A. Introducción

1. Incidencia

El cloruro, en forma de ion (Cl⁻), es uno de los aniones inorgánicos principales en el agua natural y residual. En el agua potable, el sabor salado producido por el cloruro, es variable y depende de la composición química del agua. Algunas, con 250 mg Cl / l pueden tener un sabor salado detectable si el catión es el sodio. En cambio, ese gusto salado típico puede estar ausente en aguas con hasta 1.000 mg/l cuando los cationes predominantes son el calcio y magnesio.

La concentración de cloruro es mayor en las aguas residuales que en las naturales, debido a que el cloruro de sodio (NaCl) es común en la dieta y pasa inalterado a través del aparato digestivo. A lo largo de las costas, el cloruro puede estar presente a concentraciones altas por el paso del agua del mar a los sistemas de alcantarillado. También puede aumentar debido a los procesos industriales.

Un contenido elevado de cloruro puede dañar las conducciones y estructuras metálicas y perjudicar el crecimiento vegetal.

2. Selección del método

Se presentan cinco métodos para determinación de cloruros. Como los dos

* Aprobado por el Standard Methods Committee, 1985.

primeros son similares en muchos aspectos, la selección está en función de las preferencias personales en gran medida. El método argentométrico (B) es adecuado para aguas relativamente claras, cuando la porción titulada contenga de 0,15 a 10 mg de Cl⁻. El punto final en el método del nitrato mercúrico (C) es más fácil de detectar. El método potenciométrico (D) es adecuado para muestras turbias o coloreadas cuando el punto final podría ser difícilmente observable. El método potenciométrico se puede utilizar sin necesidad del paso de tratamiento previo para muestras que contengan iones férricos (si no está presente en una cantidad superior a la concentración de cloruro), crómico, fosfato y ferroso, y otros iones de metales pesados. El método del ferrocianuro (E) es una técnica automática. La cromatografía iónica (F), también se puede usar para determinar los cloruros.

3. Toma de muestras y almacenamiento

Recójense las muestras representativas en frascos limpios de vidrio o plástico químicamente resistente. La porción máxima de muestra necesaria son 100 ml. No se precisan conservantes especiales cuando hubiera que almacenar la muestra.

4500-Cl⁻ B. Método argentométrico

1. Discusión general

a) *Principio:* En una solución neutra o ligeramente alcalina, el cromato potásico puede indicar el punto final de la titulación de cloruros con nitrato de plata. Se precipita cloruro de plata cuantitativamente antes de formarse el cromato de plata rojo.

b) *Interferencia:* No interfieren las sustancias en las cantidades encontradas normalmente en el agua potable. El bromuro, yoduro y cianuro se registran como las concentraciones equivalentes de cloruro. Los iones sulfuro, tiosulfato y sulfito interfieren, pero se pueden eliminar con un tratamiento de peróxido de hidrógeno. El ortofosfato por encima de 25 mg/l interfiere por precipitar como fosfato de plata. El hierro por encima de 10 mg/l interfiere por enmascarar el punto final.

2. Instrumental

- a) *Erlenmeyer*, 250 ml.
- b) *Bureta*, 50 ml.

3. Reactivos

a) *Solución indicadora de cromato potásico:* Disuélvanse 50 g de K_2CrO_4 en un poco de agua destilada. Añádase solución de $AgNO_3$ hasta que se forme un claro precipitado rojo. Déjese reposar 12 horas, fíltrese y dilúyase a 1 l con agua destilada.

b) *Titulante de nitrato de plata patrón*, 0,0141M (0,0141AO: Disuélvanse 2,395 g de $AgNO_3$ en agua destilada y dilúyase a 1.000 ml. Estandarícese frente a $NaCl$ por el procedimiento descrito más adelante en el apartado 4b; 1,00 ml = 500 μg Cl. Consérvese en frasco tapado.

c) *Cloruro de sodio patrón*, 0,0141 M (0,0141N): Disuélvanse 824,0 mg de $NaCl$ (secado a 140 °C) en agua destilada y dilúyase a 1.000 ml; 1,00 ml = 500 μg Cl.

d) *Reactivos especiales para eliminación de interferencias:*

1) *Suspensión de hidróxido de aluminio:* Disuélvanse 125 g de sulfato aluminico potásico o sulfato aluminico amónico, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ o $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, en 1 l de agua destilada. Caliéntese a 60 °C y añádanse 55 ml de hidróxido de amonio conc. (NH_4OH) lentamente y con agitación. Déjese reposar durante alrededor de 1 hora, transfírase a un frasco grande y lávese el precipitado por adiciones sucesivas de agua destilada, mezclando bien y decantando. Cuando está recién preparada, la suspensión ocupa un volumen aproximado de 1 l.

2) *Solución indicadora de fenolftaleína.*

3) *Hidróxido sódico*, $NaOH$ 1N.

4) *Ácido sulfúrico*, H_2SO_4 1N.

5) *Peróxido de hidrógeno*, H_2O_2 , 30 por 100.

4. Procedimiento

a) *Preparación de la muestra:* Utilícese una muestra de 100 ml o una porción adecuada diluida a 100 ml. Si la muestra tiene mucho color, añádanse 3 ml de suspensión de $Al(OH)_3$, mézclese, déjese sedimentar y fíltrese.

Si hubiera sulfuro, sulfito o tiosulfato presentes, añádanse 1 ml de H_2O_2 y agítense durante 1 minuto.

b) *Titulación:* Valórense directamente las muestras con pH entre 7 y 10. Ajustese el pH a 7 o 10 con H_2SO_4 o $NaOH$, si no estuvieran en esa zona. Añádanse 1,0 ml de solución indicadora de K_2CrO_4 . Titúlese con $AgNO_3$ patrón hasta un punto final amarillo rosado,

con un criterio constante relativo al punto final.

Estandarícese el AgNO_3 titulante y establézcase el valor del blanco de reactivos por el método de titulación descrito anteriormente. Lo usual es un blanco de 0,2 a 0,3 ml.

5. Cálculos

$$\text{mg Cl}^-/\text{l} = \frac{(A - B) \times N \times 35.450}{\text{ml muestra}}$$

donde:

A = ml valoración para la muestra,

B = ml valoración para el blanco, y

N = normalidad de AgNO_3 .

$$\text{mg NaCl/l} = (\text{mg Cl}^-/\text{l}) \times 1,65$$

6. Precisión y sesgo

Se analizó en 41 laboratorios por el método argentométrico una muestra sintética compuesta por 241 mg de Cl^-/l , 108 mg Ca/l , 82 mg Mg/l , 3,1 mg K/l , 19,9 mg Na/l , 1,1 mg NO_3^-/l , 0,25 mg NO_2^-/l , 259 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ y 42,5 mg de alcalinidad total/l (debida al NaHCO_3) en agua destilada, con una desviación relativa estándar de 4,2 por 100 y 1,7 por 100 de error relativo.

7. Bibliografía

HAZEN, A. 1889. On the determination of chlorine in water. *Amer. Chem. J.* 11:409.

KOLTHOFF, I. M. & V. A. STENGER. 1947. *Volumetric Analysis*, 2.^a ed. Vol. 2. Interscience Publishers, Nueva York, págs. 242-245, 256-258.



ANEXO II c)

4500- SO_4^{2-} SULFATO*

4500- SO_4^{2-} A. Introducción

1. Presencia

El sulfato (SO_4^{2-}) se distribuye ampliamente en la naturaleza y puede presentarse en aguas naturales en concentraciones que van desde unos pocos a varios miles de miligramos por litro. Los residuos del drenado de minas pueden aportar grandes cantidades de SO_4^{2-} debido

* Aprobado por el Standard Methods Committee, 1985.

bidimétrico (E) es aplicable a un rango de 1 a 40 mg SO_4^{2-} /l. El método automatizado de azul de metiltimol (F) es el método de análisis de gran número de muestras de sulfato sólo cuando se dispone del equipo, y se pueden analizar unas 30 muestras por hora.

a la oxidación de la pirita. Los sulfatos de sodio y magnesio ejercen una acción catalítica.

2. Selección del método

El método cromatográfico de iones (B) es adecuado para concentraciones superiores a 0,1 mg/l. Los métodos gravimétricos (C y D) lo son para concentraciones SO_4^{2-} superiores a 10 mg/l; utilícese uno de estos métodos para conseguir resultados precisos. El método tur-

3. Toma de muestras y almacenamiento

En presencia de materia orgánica, algunas bacterias pueden reducir SO_4^{2-} a S^{2-} . Para evitarlo, consérvense las muestras muy contaminadas a 4 °C.

4500-SO₄²⁻ E. Método turbidimétrico

1. Discusión general

a) *Principio:* El ion sulfato (SO₄²⁻) precipita en un medio de ácido acético con cloruro de bario (BaCl₂) de modo que forma cristales de sulfato de bario (BaSO₄) de tamaño uniforme. Se mide la absorbancia luminosa de la suspensión de BaSO₄ con un fotómetro y se determina la concentración de SO₄²⁻ por comparación de la lectura con una curva patrón.

b) *Interferencia:* Interferirá el color o la materia suspendida en gran cantidad. Parte de la materia en suspensión puede ser eliminada por filtración. Si ambas interferencias son pequeñas en comparación con la concentración de SO₄²⁻, corregirlas como se indica más adelante en el apartado 4d. Interferirá también un exceso de sílice superior a 500 ml/l, y en las aguas con gran cantidad de materia orgánica puede no ser posible precipitar BaSO₄ satisfactoriamente.

b) *Fotómetro:* Se requiere uno de los siguientes, en el orden de preferencia dado:

- 1) *Nefelómetro.*
- 2) *Espectrofotómetro,* para uso a 420 nm, con un recorrido de luz de 2,5 a 10 cm.
- 3) *Fotómetro de filtro,* provisto de un filtro violeta cuya máxima transmitancia esté próxima a 420 nm y recorrido de luz de 2,5 a 10 cm.

En las aguas potables no están presentes otros iones aparte de SO₄²⁻ formadores de compuestos insolubles con el bario, en condiciones fuertemente acidas. Hágase la determinación a temperatura ambiente; una variación de 10 °C no producirá errores apreciables.

c) *Concentración mínima detectable:* Aproximadamente 1 mg SO₄²⁻/l.

2. Instrumental

a) *Agitador magnético:* Úsese una velocidad de agitación constante. Es conveniente incorporar una resistencia fija en serie con el motor que hace funcionar el agitador magnético, para regular la velocidad de agitación. Utilícense imanes de forma y tamaño idénticos. La velocidad exacta de agitación no es crítica, pero debe mantenerse constante para cada serie de muestras y patrones, ajustándola para evitar las salpicaduras.

4. Procedimiento

a) *Formación de turbidez con sulfato de bario:* Mídanse 100 ml de muestra o una porción adecuada llevada a 100 ml, en un erlenmeyer de 250 ml. Añádanse 20 ml de solución tampón y mézclese en un agitador. mientras se agita, añádase una cucharada de cristales de BaCl₂, empezando el recuento de tiempo inmediatamente. Agítese durante 60 ± 2 segundos a velocidad constante.

- c) *Cronómetro o reloj eléctrico.*
- d) *Cuchara de medida, con capacidad de 0,2 a 0,3 ml.*

3. Reactivos

a) *Solución tampón A:* Disuélvase 30 g de cloruro de magnesio, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 5 g de acetato de sodio, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$; 1,0 g de nitrato potásico, KNO_3 , y 20 ml de ácido acético, CH_3COOH (99 por 100), en 500 ml de agua destilada y complétese a 1.000 ml.

b) *Solución tampón B* (requerida cuando la concentración de SO_4^{2-} en la muestra es inferior a 10 mg/l): Disuélvase 30 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 5 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$; 1,0 g KNO_3 ; 0,111 g de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , y 20 ml de ácido acético (99 por 100), en 500 ml de agua destilada, completando a 1.000 ml.

c) *Cloruro de bario, $BaCl_2$, cristales, malla 20 a 30.* En la estandarización se produce una turbidez uniforme con este rango de malla y el tampón apropiado.

d) *Solución patrón de sulfato:* Prepárese una solución patrón de sulfato como se describe en 1) o 2) a continuación; $1,00 \text{ ml} = 10/\mu\text{g } SO_4^{2-}$.

1) Dilúyanse 10,4 ml de H_2SO_4 titulante 0,0200N especificado en Alcalinidad, sección 2320B.3c, a 100 ml con agua destilada.

2) Disuélvase 0,1479 g Na_2SO_4 anhidro en agua destilada y Dilúyase a 1.000 ml.

b) *Medida de la turbidez del sulfato de bario:* Tras finalizar el período de agitación, viértase la solución en la cubeta del fotómetro y mídase la turbidez a los $5 \pm 0,5$ minutos.

c) *Preparación de la curva de calibración:* Calcúlese la concentración de SO_4^{2-} en la muestra comparando la lectura de la turbidez con una curva de calibrado preparada sometiendo los patrones de SO_4^{2-} al método completo. Espaciense los patrones a incrementos de 5 mg/l en el rango de 0 a 40 mg SO_4^{2-} /l. Por encima de 40 mg/l, la precisión disminuye y las suspensiones de $BaSO_4$ pierden estabilidad. Compruébese la Habilidad de la curva de calibrado, llevando un patrón en paralelo con cada tres o cuatro muestras.

d) *Corrección para el color y turbidez de la muestra:* Corrijanse el color y turbidez realizando blancos a los que no se ha añadido $BaCl_2$.

5. Cálculo

$$\text{mg } SO_4^{2-}/l = \frac{\text{mg } SO_4^{2-} \times 1.000}{\text{ml muestra}}$$

Si se había utilizado la solución tampón A, determínese la concentración de SO_4^{2-} directamente a partir de la curva de calibrado, tras sustraer la absorbancia de la muestra antes de añadir $BaCl_2$. Si se utilizó la solución tampón B, sustráigase la concentración de SO_4^{2-} del blan-

co a partir de la concentración aparente de SO_4^{2-} , tal como se ha determinado antes; dado que la curva de calibrado no es una línea recta, esto no es equivalente a sustraer la absorbancia del blanco de la absorbancia de la muestra.

6. Precisión y sesgo

Con un turbidímetro *, en un solo laboratorio, con una muestra que tenía una media de 7,45 mg SO_4^{2-} /l, se obtuvo una desviación estándar de 0,13 mg/l, y un coeficiente de variación de 1,7 por

100. Dos muestras con sulfato añadido dieron recuperaciones del 85 y 91 por 100.

7. Bibliografía

- SHEEN, R. T, H. L. KAHLER & E. M. ROSS. 1935. Turbidimetric determination of sulfate in water. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 7:262.
- THOMAS, J. F. & J. E. COTTON. 1954. A turbidimetric sulfate determination. *Water Sewage Works* 101:462.
- ROSSUM, J. R. & P. VILLARRUZ. 1961. Suggested methods for turbidimetric determination of sulfate in water. *J. Amer. Water. Works Assoc.* 53:873.

* Hach 2100 A.



ANEXO III

Cálculos de las concentraciones presentes en la solución sintética

Calculo de la concentración en mg/L de cada catión presentes en la solución sintética preparado a un volumen de 250 mL:

19361004

2418347,5

Li⁺

$$\frac{0.2284g \text{ LiCl}}{0.25L} * \frac{1000mg}{1g} * \frac{6,941g \text{ Li}}{42.394g \text{ LiCl}} * \frac{99.9}{100} = 149.58 \text{ mg/L}$$

Mg²⁺

$$\frac{8,006g \text{ MgSO}_4}{0.25L} * \frac{1000mg}{1g} * \frac{24.305g \text{ Mg}}{246.48g \text{ MgSO}_4(7H_2O)} * \frac{99.5}{100} = 3142 \text{ mg/L}$$

Ca²⁺

$$\frac{0.0929g \text{ CaCl}_2(2H_2O)}{0.25L} * \frac{1000mg}{1g} * \frac{40.08g \text{ Ca}}{147.01g \text{ CaCl}_2(2H_2O)} * \frac{99}{100} = 100.30 \text{ mg/L}$$

Na⁺

$$\frac{0.1041g \text{ NaCl}}{0.25L} * \frac{1000mg}{1g} * \frac{22.9898g \text{ Na}}{58.44g \text{ NaCl}} * \frac{99.5}{100} = 163.81 \text{ mg/L}$$

K⁺

$$\frac{0.0881g \text{ KCl}}{0.25L} * \frac{1000mg}{1g} * \frac{39.0983g \text{ K}}{74.5513g \text{ KCl}} * \frac{99}{100} = 184.82 \text{ mg/L}$$

Calculo de la concentración en mg/L de cada anión presente en la solución sintética preparado a un volumen de 250 mL:

BO₂⁻

$$\frac{0.2419g \text{ H}_3\text{BO}_3}{0.25L} * \frac{1000mg}{1g} * \frac{42.8088g \text{ BO}_2^-}{61.832g \text{ H}_3\text{BO}_3} * \frac{99.5}{100} = 666.56 \text{ mg/L}$$

SO₃⁻²

$$\frac{4.6264g \text{ MgSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{0.25L} * \frac{1000mg}{1g} * \frac{96.058g \text{ SO}_3^{-2}}{61.832g \text{ MgSO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} * \frac{99.5}{100} = 7211.96 \text{ mg/L}$$

Cl⁻

$$\frac{0.2284g \text{ LiCl}}{0.25L} * \frac{1000mg}{1g} * \frac{35.453g \text{ Cl}^-}{42.394g \text{ LiCl}} * \frac{99.9}{100} = 764.1 \text{ mg/L}$$

$$\frac{0.0929g \text{ CaCl}_2}{0.25L} * \frac{1000mg}{1g} * \frac{35.453g \text{ Cl}^-}{110.986g \text{ CaCl}_2} * \frac{99}{100} = 118.7 \text{ mg/L}$$

$$\frac{0.1041g \text{ NaCl}}{0.25L} * \frac{1000mg}{1g} * \frac{35.453g \text{ Cl}^-}{58.44g \text{ NaCl}} * \frac{99.5}{100} = 252.6 \text{ mg/L}$$

$$\frac{0.0881g \text{ KCl}}{0.25L} * \frac{1000mg}{1g} * \frac{35.453g \text{ Cl}^-}{74.5513g \text{ KCl}} * \frac{99}{100} = 167.6 \text{ mg/L}$$

1303 mg/l

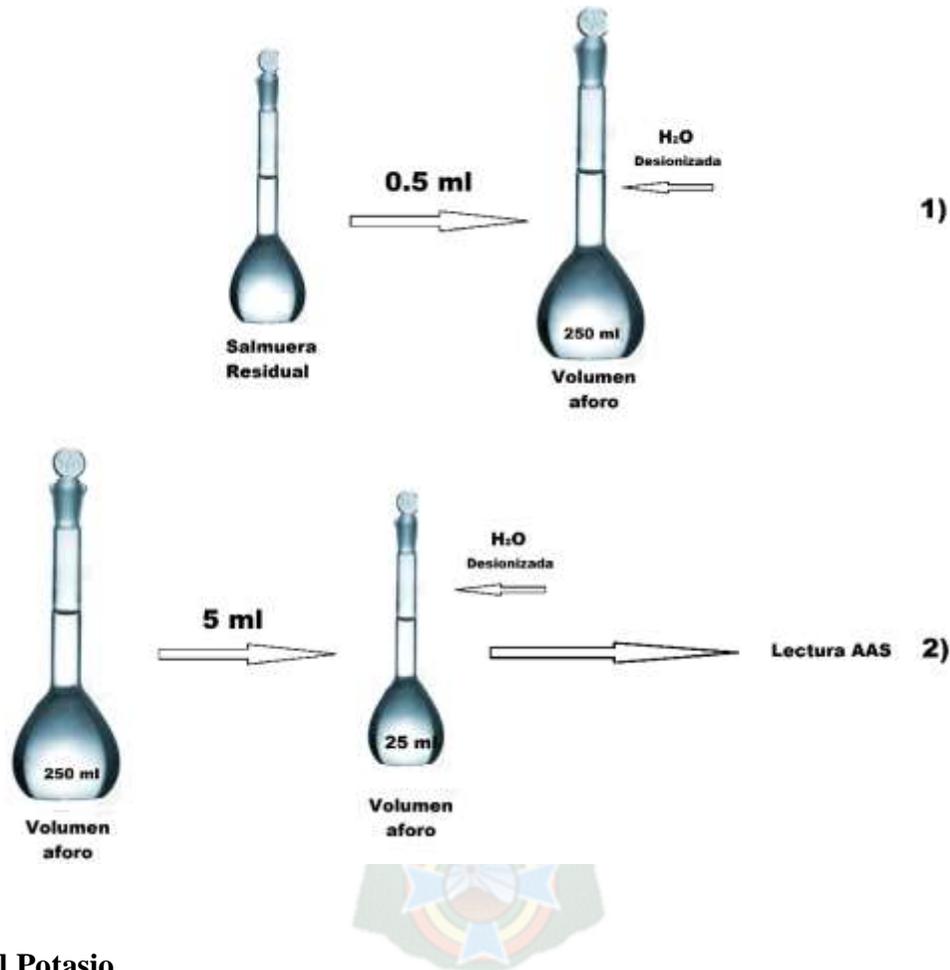
Cálculo del factor de dilución para los cationes en la solución sintética

Diluciones respectivas para cada uno de los cationes en el análisis por absorción atómica de la solución de salmuera sintética.

Ion	Li	Mg	Ca	Na	K	BO ₂	Cl	SO ₄
mg/L	149.58	3142.81	100.30	163.81	184.82	666.56	1303	7211.96

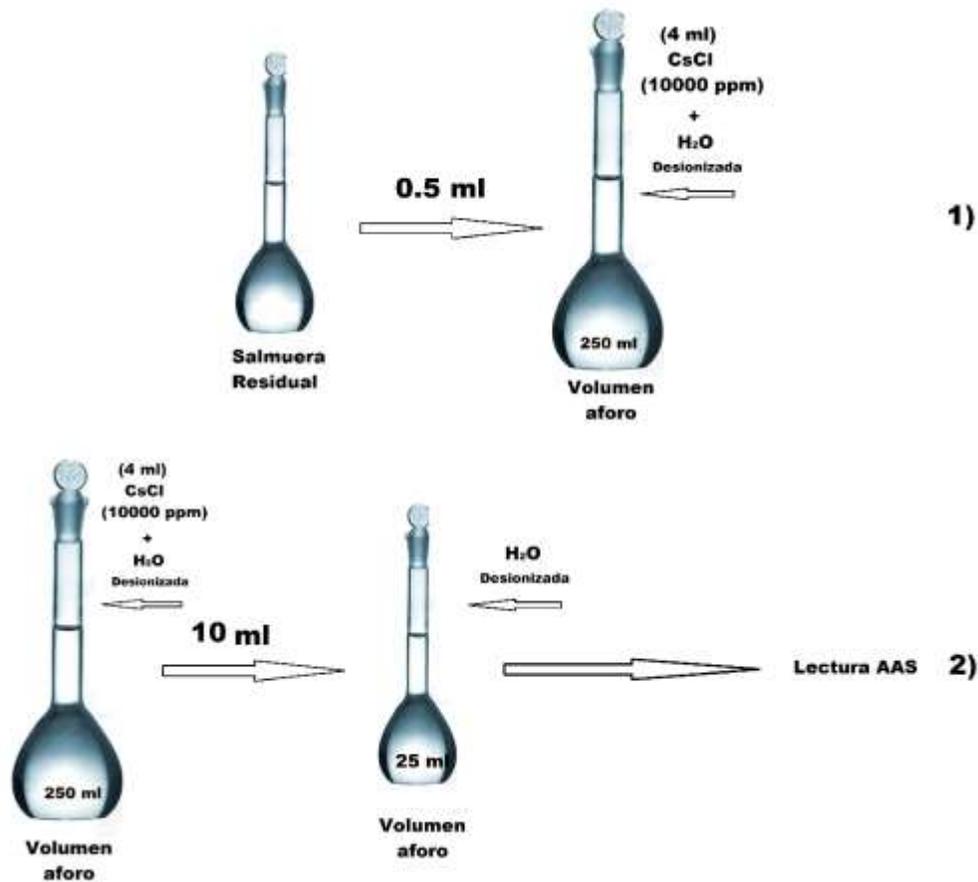
ANEXO IV
(Análisis de cationes en la salmuera residual por absorción atómica)

Análisis para el Litio



Análisis del Potasio

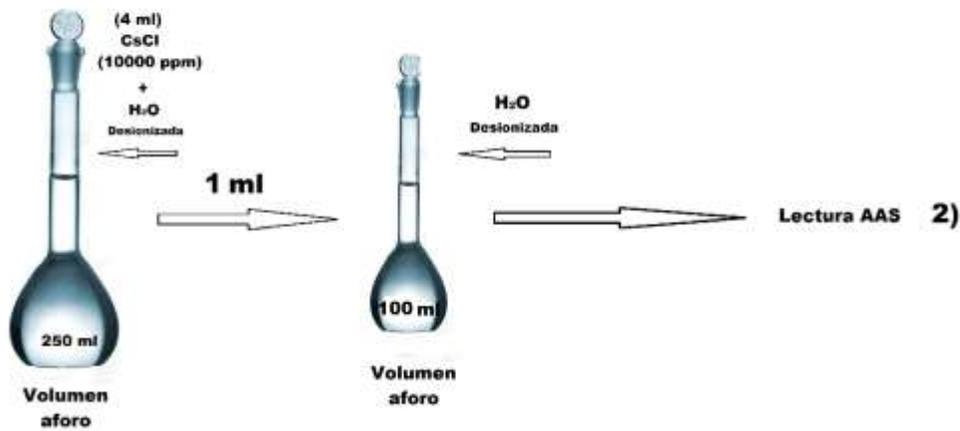
Para el caso del Potasio como se muestra en la figura, primeramente se tomó 0.5 ml de la muestra se llevó a aforo de 250 ml previo antes se adicionó 4 ml de solución inhibidora de CsCl con una concentración de (10000 ppm) con un volumen de 4 ml y se hizo una segunda dilución que corresponde tomar 10 ml y se aforó con agua des ionizada a un volumen final de 25 ml y posterior lectura por Absorción atómica.



Condiciones para el Potasio en la salmuera residual

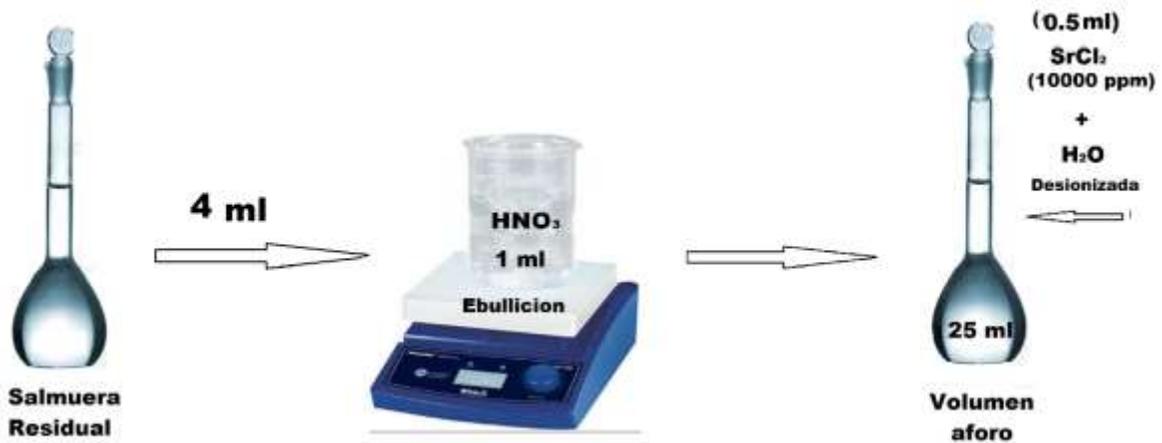
Análisis del Sodio

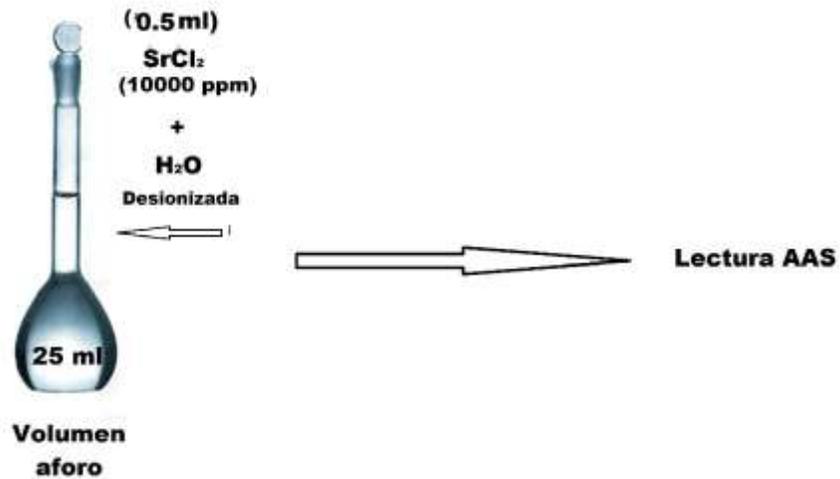
Para el caso del Sodio como se muestra en la figura, primeramente se tomó 0.5 ml de la muestra residual luego se llevó a un tratamiento químico con 2.5 ml de HNO₃ más 20 ml de agua desionizada hasta ebullición por 5 minutos y después se llevó a aforo de 250 ml previo antes se adicionó 4 ml de solución inhibidora de CsCl con una concentración de (10000 ppm) con un volumen de 4 ml y se hizo una segunda dilución que corresponde tomar 10 ml y se aforó con agua desionizada a un volumen final de 25 ml y posterior lectura por Absorción atómica



Condiciones para el Sodio en la salmuera residual

Análisis del Calcio



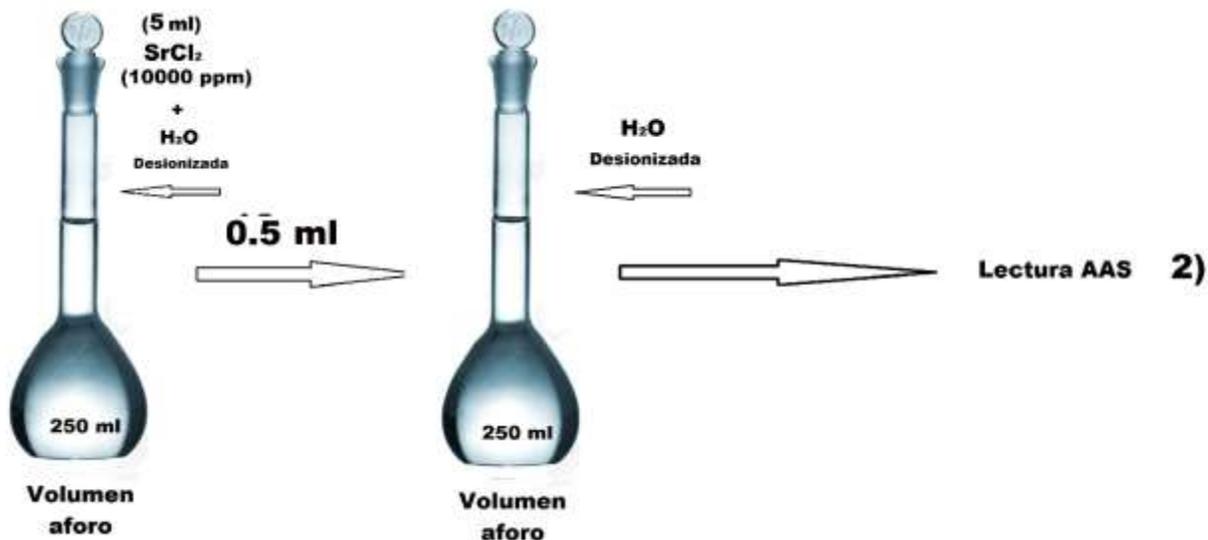


Condiciones para el Calcio en la salmuera residual

Para el caso del Calcio como se muestra en la figura, primeramente se tomó 4 ml de la muestra se llevó a un tratamiento químico con 1 ml de HNO_3 (Concentrado) mas 20 ml de agua des ionizada a ebullición y se aforó a 25 ml previo antes se adicionó 0.5 ml de solución inhibidora de ZrCl con una concentración de (10000 ppm) y posterior lectura por Absorción atómica.

Análisis del Magnesio





Condiciones para el Magnesio en la salmuera residual

Para el caso del Magnesio como se muestra en la figura, se tomó 0.5 ml de la muestra se llevó a un tratamiento químico con 2.5 ml de HNO_3 (Concentrado) mas 20 ml de agua des ionizada a ebullición y se aforó a 250 ml previo antes se adicionó 5 ml de solución inhibidora de SrCl_2 con una concentración de (10000 ppm) y luego se tomó 0.5 ml para la segunda dilución y se aforó a un volumen final de 250 ml y posterior lectura por Absorción atómica.

ANEXO V

Aplicación del método optimizado en análisis de dos muestras de sales del Salar de Coipasa del Departamento de Oruro – Bolivia

M-1	mg/L	%	M-2	mg/L	%	Mét.
Li ⁺	0.968	1.94 e-3	Li ⁺	0.256	2.56e-3	Absorción Atómica (AAS)
Mg ²⁺	128.66	0.127	Mg ²⁺	44.265	0.044	
Ca ²⁺	104.85	0.105	Ca ²⁺	176.925	0.1769	
Na ⁺	3784	37.84	Na ⁺	3592	35.92	
K ⁺	82.66	0.0827	K ⁺	33.63	0.0336	
B	1.81	3.62e-4	B	1.87.	3.75e-3	Fotométrica Curcumina
Cl	26187.6	52.33	Cl	29582.4	57.71	Método de Mohr
SO ₄	206.4	0.41	SO ₄	191.21	0.38	Turbimétrica
CO ₃ ⁻²	0	0	CO ₃ ⁻²	0	0	Volumetría
HCO ₃ ⁻	420	0.84	HCO ₃ ⁻	571.12	1.14	Volumetría
Sol. No disuelto		1.0032	Sol. No disuelto		1.0063	Gravimetría
Humedad		0.0889	Humedad		0.0139	Gravimetría

Balance iónico aplicado a los análisis de las muestras de sales

M-1	mg/L	Peq	Conc meq/L	M-2	mg/L	Peq	Conc meq/L
Li ⁺	96,8	6.941	13,95	Li ⁺	25,6	6.941	3,68823
Mg ²⁺	1270	12.15	104,53	Mg ²⁺	440	12.15	36,21399
Ca ²⁺	1050	20.04	52,395	Ca ²⁺	1769	20.04	88,27345
Na ⁺	359200	22.99	15624,18	Na ⁺	359200	22.99	15624,18
K ⁺	827	39.09	21,156	K ⁺	336	39.09	8,59555
Sumatoria			15816,21	Sumatoria			15760,96
B	3,62	10.81	0,33488	B	3,75	10.81	0,3469
Cl	523300	35.45	14761,64	Cl	577100	35.45	16279,27
SO ₄	4100	48.04	85,35	SO ₄	3800	48.04	79,10
CO ₃ ⁻²	0	0	0	CO ₃ ⁻²	0	0	0
HCO ₃ ⁻	8400	61.02	137,66	HCO ₃ ⁻	11400	61.02	186,82399
Sumatoria			14984,98	Sumatoria			16545,54

$$BI = \frac{\left\| \sum \left(\frac{mol}{Kg} \right) * carga (cationes) - \sum \left(\frac{mol}{Kg} \right) * carga (aniones) \right\|}{\sum \left(\frac{mol}{Kg} \right) * carga (cationes) + \sum \left(\frac{mol}{Kg} \right) * carga (aniones)} * 100 = \%$$

$$BI(M - 1) = \frac{\|15816.21 - 14984.98\|}{15816.21 + 14984.98} * 100 = 2.69 \%$$

$$BI(M - 2) = \frac{\|15760.96 - 16545.54\|}{15760.96 + 16545.54} * 100 = 2.43 \%$$